

Direkte und sensibilisierte Untersuchung von aromatischen Carbonylen als neuartige OLED-Emitter



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Kristoffer A. Thom

aus Duisburg

Düsseldorf, Mai 2021

aus dem Institut für Physikalische Chemie II
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. Peter Gilch
2. Prof. Dr. Matthias Karg
3. Prof. Dr. Stefanie Tschierlei

Tag der mündlichen Prüfung: 4. November 2021

Ich versichere an Eides Statt, dass diese Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Es wurden bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 27. Mai 2021

Kristoffer A. Thom

Diese Dissertation wurde in der Zeit von November 2017 bis Mai 2021 im Arbeitskreis Femtosekunden-spektroskopie des Instituts für Physikalische Chemie II der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Peter Gilch angefertigt.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich zuallererst bei meinem Doktorvater Peter Gilch für die Möglichkeit, mein Wissen über Spektroskopie nicht nur im Labor, sondern auch auf unzähligen Konferenzen zu erweitern. Das gegenseitige (!) Austesten von Grenzen hat sicherlich bei uns beiden Spuren hinterlassen. Nichtsdestotrotz haben sowohl das schwarze Loch als auch der Mann mit dem 8-Bit-Gehirn voneinander lernen können – auch wenn unsere Interpretationen von „Quod licet Iovi, non licet bovi.“ noch immer weit auseinander gehen.

Herrn Karg danke ich nicht nur für die Übernahme des Zweitgutachtens, sondern auch dafür, dass er sich bereit erklärt hat, notfalls als Mediator aufzutreten. Zum Glück musste Peter dieses Angebot nie annehmen.

Mein größter Dank gilt Janina Diekmann, die sich von der „komischen Trulla“ aus der SMKS-Übung erst zur Büropartnerin und schließlich zur besten Freundin entwickelt hat. Danke für die wunderschöne Zeit, ob im gemeinsamen Büro, beim Bouldern, GNTM-Gucken oder beim Warten auf das Ende der Bombenentschärfung bis ein Uhr nachts.

Anna Reiffers ist es zu verdanken, dass ich überhaupt im AK Gilch gelandet bin. Gemeinsam konnten wir über Ernstes und deutlich weniger Ernstes reden. Mit meinem Ersatz-Bürokollegen Oliver Nolden waren die Gespräche meist etwas philosophischer, aber nicht weniger entspannt. All den vielen ehemaligen und derzeitigen Doktoranden der Gruppe, Janina Diekmann, Anna Reiffers, Oliver Nolden, Wiebke Haselbach, Carolin Borbeck, Bárbara Elza Nogueira de Faria, Francisco van Riel Neto, Christian Torres Ziegenbein, Jakob Nixdorf und Mahboubeh Morshedi danke ich für die unterhaltsame Arbeitsatmosphäre – sei es im Büro, bei Kuchenbesprechungen oder auf dem Weg zur Mensa. Dank gebührt ebenso Patrick Ullrich, mit dem sogar das Biochemiepraktikum erträglich wurde.

Viele der Messungen in dieser Arbeit wären ohne die Hilfe anderer nicht möglich gewesen. Patrick Siegfeld und Klaus Schaper danke ich für die Synthese von AC-Me bzw. die Bereitstellung einiger Thioxanthonderivate. Constantin Czekelius gilt mein Dank nicht nur für die Synthese von AC-dF und NMA-dF, sondern auch für die vielfach in Anspruch genommene Hilfe bei organischen Problemen. Martin Kleinschmidt und Christel Marian danke ich für ihre Rechnungen an NMA-dF und dass sie so etwas Licht ins Dunkeln

brachten. Ralf Kühnemuth möchte ich für die stete Unterstützung bei meinen ständigen Besuchen des TCSPC-Labors danken. Franziska Bergstein gebührt größter Dank für die Bestimmung zahlreicher Fluoreszenzquantenausbeuten.

Danken möchte ich natürlich auch meinen unzähligen Bachelor- und Masterstudenten. Leider sind es so viele, dass an dieser Stelle nur Platz für ihre Rufnamen ist: Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 (zwei Mal), Nr. 4, Nr. 5, Nr. 6, Nr. 7, Nr. 8, Nr. 9 und Nr. 10. Egal ob sie an OLED-Emittern, der Photochemie von ortho-Nitrostyrol oder sonstwas gearbeitet haben, waren ihre Ergebnisse doch zumeist sehr hilfreich und sind in größerem Ausmaß in diese Arbeit eingeflossen.

Nicht vergessen werden sollten die in Wahrheit wichtigsten Mitarbeiter: Ohne Veronika Mendorf und Klaus Kelbert, die wirklich jedes organisatorische oder technische Problem zu lösen wussten, hätte vieles niemals funktioniert. Franziska Bergstein ist als Klaus Nachfolgerin in riesige Fußstapfen getreten, aber auf dem besten Wege, ihm alle Ehre zu machen. Des Weiteren waren Bekir Bulat sowie die Mitarbeiter der Feinmechanikwerkstatt immer zur Stelle, wenn mein Bedürfnis nach Argon gestillt oder diverse Bauteile angefertigt werden mussten.

Mit meiner Nachfolgerin und Wahl-Duisburgerin Carolin Borbeck konnte ich leider nicht viel gemeinsame Zeit im Büro verbringen. Die ihr nun als neue Kuchenbeauftragte obliegenden Aufgaben wird sie aber sicherlich nach bestem Wissen und Gewissen erfüllen. Mit der Vollstreckung der zurzeit größtenteils ausgesetzten Kuchensatzung wird sie ihre diktatorischen Fähigkeiten alsbald unter Beweis stellen!

Ganz herzlich danken möchte ich auch den Regenten und Untertanen der Arbeitskreise Müller, Karg, Schmitt und Weinkauff, die mich immer (mehr oder weniger) gerne bei sich aufgenommen und mit Ratschlägen, Equipment sowie Ersatzteilen versorgt haben. Besonderer Dank gilt dabei Klaus Schaper, der mich stets als Mitglied des AK Müllers angesehen hat und dessen Feiern mit Semmelknödeln oder Mettigeln ich vermissen werde.

Meiner Familie danke ich für ihren Rückhalt und die Möglichkeit sorgenfrei studieren und promovieren zu können; meinem Vater auch ganz besonders für die sehr gründliche Korrektur dieser Arbeit. Dass der AK Gilch von mir mit detailliert ausgestalteten Tipp- und Kuchensatzungen beglückt (und unterworfen) wurde, ist mit ihm als Leitender Regierungsdirektor a. D. und einer Oberstudienrätin als Schwester sicherlich kein Zufall.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen:

- K. A. Thom, F. Wieser, K. Diestelhorst, A. Reiffers, C. Czekelius, M. Kleinschmidt, M. Bracker, C. M. Marian and P. Gilch: „Acridones: Strongly Emissive HIGHrISC Fluorophores“. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5703–5709. doi:10.1021/acs.jpcclett.1c01381
- J. Bertling, K. A. Thom, S. Geenen, H. Jeuken, L. Presser, T. J. J. Müller and P. Gilch: „Synthesis and Photophysics of Water-Soluble Psoralens with Red-Shifted Absorption“. *Photochem. Photobiol.* **2021**, *97*, 1534–1547. doi:10.1111/php.13480
- K. A. Thom, T. Förster, O. Weingart, S. Goto, Y. Takeda, S. Minakata and P. Gilch: „The Photophysics of Dibenzo[*a,j*]phenazine“, *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 335–347. doi:10.1002/cptc.202000250
- J. Diekmann, I. Theves, K. A. Thom and P. Gilch: „Tracing the Photoaddition of Pharmaceutical Psoralens to DNA“. *Molecules* **2020**, *25* (22), 5242. doi:10.3390/molecules25225242
- A. Reiffers, C. Torres Ziegenbein, L. Schubert, J. Diekmann, K. A. Thom, R. Kühnemuth, A. Griesbeck, O. Weingart and P. Gilch: „On the large apparent Stokes shift of phthalimides“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 4839–4853. doi:10.1039/c8cp07795a

Publikationen ohne Fachgutachten:

- K. Thom, P. Gilch: „Surprisingly simple molecules as potential OLED-Emitters?“. *q&more*, July 17, 2019.

Aktive Konferenzteilnahmen:

- **Short Talk:** K. Thom, P. Gilch: *Characterisation of OLED Emitters: A challenge for time-resolved spectroscopy*, 714. WE-Heraeus-Seminar: Resolving the Full Picture, Bad Honnef (Deutschland), 02/2020
- **Poster:** J. Diekmann, O. Nolden, K. Thom, P. Gilch: *Time-resolved Spectroscopy on Chemical and Biological Processes*, ELI Beamlines Ultrafast Spectroscopy User Workshop, Dolní Břežany (Tschechien), 09/2019

- **Short Talk:** K. Thom, S. Djalali, P. Gilch: *OLED Emitters making use of Upper Triplet States*, 118th Bunsentagung, Jena (Deutschland), 05/2019
- **Lecture:** K. Thom, P. Gilch: *Reverse Intersystem Crossing in Aromatic Carbonyls*, Symposium on Spectroscopy of Triplet States, Düsseldorf (Deutschland), 08/2018
- **Poster:** K. Thom, C. Torres Ziegenbein, P. Gilch: *Reverse Intersystem Crossing from Upper Triplet States: Triplet Harvesting by Aromatic Carbonyls*, Maximising the rISC, Durham (Großbritannien), 06/2018
- **Short Talk:** K. Thom, C. Torres Ziegenbein, P. Gilch: *Upper Triplet States in Aromatic Carbonyls as an Approach for Efficient Blue OLEDs*, Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein (Österreich), 02/2018
- **Poster:** K. Thom, C. Torres Ziegenbein, M. Glöß, P. Gilch: *Upper Triplet States in Aromatic Carbonyls as an Approach for Efficient Blue Light Emission*, XXIInd International Krutyn Summer School, Krutyn (Polen), 05/2017

*»Do you feel cold and lost in desperation?
You build up hope, but failure's all you've known?
Remember all the sadness and frustration
And let it go...
Let it go...«*

LINKIN PARK

Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) weisen aus technologischer und ökologischer Sicht ein großes Potential für die Zukunft der Beleuchtungstechnik auf. In Smartphone-Displays und Monitoren werden sie schon heute vielfach eingesetzt. Dabei basieren OLEDs im Wesentlichen auf der Emission eines im Inneren befindlichen Farbstoffes. Für einen effizienten Betrieb muss dieser Farbstoff die Nutzung von Singulett- und Triplettanregungen ermöglichen. Dies stellt bei blauen Emittern aktuell noch ein Problem dar.

Ein neuerer Lösungsansatz basiert auf oberen Triplettzuständen mit $n\pi^*$ -Charakter (T_n). In aromatischen Carbonylen bilden diese sehr schnell ein Populationsgleichgewicht mit dem emittierenden $^1\pi\pi^*$ -Zustand (S_1) aus und bewirken so eine strahlende Entvölkerung von Singulett- und Triplettbesetzungen. Dieser HIGHrISC-Mechanismus wurde bereits für Thioxanthon (TX) nachgewiesen; die Emission erfolgt bei TX allerdings nur mit geringer Fluoreszenzquantenausbeute und außerhalb des technologisch relevanten *deep-blue*-Bereichs.

Deshalb wurden in einem umfangreichen Screening zunächst solche aromatische Carbonyle identifiziert, deren Emissionseigenschaften den Idealvorstellungen möglichst nahe kommen. Dabei wurde festgestellt, dass sich hierzu insbesondere Derivate des Acridons mit +I- oder +M-Substituenten an Position 2 eignen. So weist 2,7-Difluoro-N-methyl-acridon (NMA-dF) mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 87% im *deep-blue*-Bereich nahezu perfekte Emissionseigenschaften auf. Die Beobachtungen dieser Optimierungsstudie liefern aber auch abseits der OLED-Technologie sehr hilfreiche Informationen zur Verbesserung von aromatischen Carbonylen in anderen Anwendungsbereichen.

Das für HIGHrISC-Emitter essentielle Gleichgewicht zwischen oberem Triplett- und strahlendem Singulettzustand konnte in der Vergangenheit nach direkter, optischer Anregung des Emitters durch Absorptionsexperimente mit Femtosekundenauflösung nachgewiesen werden. Für optimierte Derivate wie NMA-dF war dieser Nachweis jedoch nicht möglich, da das Gleichgewicht so stark zugunsten des S_1 verschoben ist, dass kein messbarer Populationsausgleich zwischen S_1 - und T_n -Zuständen erfolgt.

Der Nachweis des HIGHrISC-Verhaltens erforderte deshalb zusätzlich Experimente mit sensibilisierter Anregung. Dazu wurde ein

Triplettsensibilisator eingesetzt, welcher über einen Energietransfer die in OLEDs eigentlich elektrisch erzeugte Besetzung der Triplettzustände herbeiführt. Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzexperimente konnte für NMA-dF daraufhin in protischen Lösungsmitteln eine Emission beobachtet werden, die aufgrund ihrer zeitlichen Charakteristik nachweist, dass der infolge des Triplettenergie transfers populierte T_n -Zustand über eine Fluoreszenz des S_1 entvölkert wird. Somit tritt der HIGHrISC-Mechanismus auch in optimierten Derivaten auf. Die Effizienz des Energietransferprozesses, welche lediglich darüber entscheidet, ob und wie deutlich ein HIGHrISC-Verhalten messtechnisch beobachtbar ist, liegt im betrachteten System bei $\approx 25\%$; in früheren Studien an TX nur bei ca. 3% .

Für NMA-dF und ähnliche Derivate liegen somit alle Voraussetzungen für HIGHrISC-Emitter vor. In quantenchemischen Rechnungen der Gruppe um C. Marian wurde allerdings festgestellt, dass neben dem benötigten T_n -Zustand mit $n\pi^*$ -Charakter auch ein weiterer Triplettzustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter in energetischer Nähe ist. Dieser könnte gegebenenfalls zu einer strahlungslosen Desaktivierung und damit deutlichen Effizienz minderung führen. Bei zukünftigen Studien sollte daher die energetische Separierung von ${}^3n\pi^*$ - und ${}^3\pi\pi^*$ -Zuständen neben einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute und Emission im *deep-blue*-Bereich als weiteres Kriterium von HIGHrISC-Emittern angesehen werden.

Abstract

Regarding both technological and environmental means, organic light-emitting diodes (OLEDs) hold high potential for future's lighting and display applications. They are already frequently used in smartphone displays and computer screens. OLEDs rely on strongly emissive chromophores embedded into the OLED device. To operate efficiently, the emitter chromophores need to convert singlet as well as triplet excitations into light. Currently, for the blue spectral region no such emitters are available.

A recent approach to overcome this issue makes use of upper triplet states with $n\pi^*$ character (T_n). In aromatic carbonyls the populations of an upper triplet and the emissive $^1\pi\pi^*$ state (S_1) are rapidly equilibrated, enabling the emission of both singlet and triplet excitations. This HIGHrISC approach was already shown to be operative in thioxanthone (TX). However, the fluorescence emission of TX takes place with rather low yields and outside the technologically relevant *deep-blue* range.

Because of this, aromatic carbonyls with optimized emission properties have been identified in course of a thorough screening study. It was found that derivatives of acridone featuring +I or +M substituents at its position 2 are suited best. 2,7-difluoro-*N*-methyl-acridone (NMA-dF) features an emission within the *deep-blue* range with a fluorescence quantum yield of 87%. Its emission properties are, thus, almost perfect. OLED applications aside, the results of this optimization study might also be very helpful for improving aromatic carbonyls for use in other applications.

For HIGHrISC emitters the equilibrium between upper triplet and emissive singlet state is essential. In previous studies this equilibration could be investigated via femtosecond absorption experiments. Aiming at the situation in optimized derivatives like NMA-dF, no indications for such an equilibrium were found. The reason for this is believed to be the strong preference for population of the S_1 state, resulting in no measurable population of the upper triplet one.

Thus, to proof the existence of a HIGHrISC behavior in NMA-dF, experiments with sensitized excitation were necessary. In these experiments a triplet sensitizer was utilized to cause population of the T_n state. By means of time-resolved emission spectroscopy a delayed emission of NMA-dF could be observed in protic solvents. Based on its characteristic time constant, this emission can be attributed to the

energy transfer from the sensitizer to NMA-dF. This proves that after the upper triplet state gets populated, that state is then depopulated via the emissive S_1 resulting in the observed fluorescence. The efficiency of this transfer process, which merely indicates how clearly the HIGHrISC emission will be observed experimentally, was determined to be around 25%. In earlier studies on TX it was limited to $\approx 3\%$.

NMA-dF and similar derivatives fulfill the conditions for employment as HIGHrISC emitters. However, quantum chemical calculations by the group of C. Marian revealed that an upper ${}^3\pi\pi^*$ state is within energetic reach to the relevant T_n state of ${}^3n\pi^*$ character. This may lead to radiationless desactivation and decrease the overall efficiency. In future studies the energetic separation of ${}^3n\pi^*$ and ${}^3\pi\pi^*$ states, along with high fluorescence quantum yields and *deep-blue* emission, should be considered an important criterion of HIGHrISC emitters, too.

Abkürzungsverzeichnis

ACCU	(Anzahl an) Akkumulationen
A/D	Analog-Digital
a.u.	<i>arbitrary units</i>
BBO	β -Bariumborat
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CIE	Internationale Beleuchtungskommission (<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>)
CT	<i>charge transfer</i>
CX	Cyclohexan
DAS	<i>decay associated spectrum</i>
DBPHZ	Dibenzo[<i>a,j</i>]phenazin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EBL	Elektronenblockschicht (<i>electron blocking layer</i>)
EML	Emissionsschicht (<i>emissive layer</i>)
ESA	<i>excited state absorption</i>
ETL	Elektronentransportschicht (<i>electron transport layer</i>)
EQE	<i>external quantum efficiency</i>
FC	Franck-Condon
FCWD	Franck-Condon gewichtete Zustandsdichte (<i>Franck-Condon weighted density of states</i>)
FF	<i>front-face</i>
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
fsTA	Transiente Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden-Auflösung
FWHM	volle Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)

GLA	<i>global lifetime analysis</i>
GSB	Grundzustandsausbleichen (<i>ground state bleach</i>)
HBL	Lochblockschicht (<i>hole blocking layer</i>)
HIGHrISC	von oberen Triplettzuständen ausgehender rISC-Prozess
HIL	Lochtransportschicht (<i>hole injection layer</i>)
HOMO	höchst besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
+ / -I	positiver / negativer induktiver Effekt
IC	<i>internal conversion</i>
iCCD	<i>intensified charge-coupled device</i>
INTTIME	Integrationszeit
IRF	Instrumentenfunktion (<i>instrumental response function</i>)
ISC	<i>intersystem crossing</i>
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IVR	<i>intramolecular vibrational redistribution</i>
LCD	Flüssigkristalldisplay (<i>liquid crystal display</i>)
LED	Leuchtdiode (<i>light-emitting diode</i>)
LUMO	niedrigst unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
+ / -M	positiver / negativer mesomerer Effekt
MCP	Mikrokanalplatte (<i>microchannel plate</i>)
MO	Molekülorbital
MP	Methylphthalimid
MRCI	<i>multireference configuration interaction</i>
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NIR	Nahinfrarot
NLO	nicht-lineare Optik
NOFA	<i>non-collinear optical parametric amplifier</i>
nsFI	Fluoreszenzspektroskopie mit Nanosekunden-Auflösung
nsIR	Transiente Infrarotspektroskopie mit Nanosekunden-Auflösung
nsTA	Transiente Absorptionsspektroskopie mit Nanosekunden-Auflösung

OLED	Organische Leuchtdiode (<i>organic light-emitting diode</i>)
PMT	Photomultiplier (<i>photomultiplier tube</i>)
PTG	<i>programmable timing generator</i>
RA	<i>right-angle</i>
rISC	<i>reverse intersystem crossing</i>
SE	stimulierte Emission
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (<i>signal-to-noise ratio</i>)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (<i>spin-orbit coupling</i>)
TA	Transiente Absorption
TADF	<i>thermally activated delayed fluorescence</i>
TCSPC	zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (<i>time-correlated single photon counting</i>)
TET	Triplet-Energietransfer
Ti:Sa	Titan-dotierter Saphir
TICT	<i>twisted intramolecular charge transfer</i>
TTA	Triplet-Triplet-Annihilation
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbares Licht
VR	Schwingungsrelaxation (<i>vibrational relaxation</i>)

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	v
Publikationen und Konferenzbeiträge	vii
Zusammenfassung	xi
Abstract	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
1 Motivation	1
1.1 Geschichte der Lichterzeugung	1
1.2 Emission von Leuchtmitteln	3
1.2.1 Farbe und Emissionspektrum	3
1.2.2 Farbmischung in Displays	4
1.3 Organische Leuchtdioden	5
1.3.1 Aufbau und Funktionsprinzip	5
1.3.2 Limitierungen der Effizienz	7
1.3.3 Singulett- und Triplett-Harvesting	9
1.4 Ziele und Gliederung dieser Arbeit	13
2 Theoretische Grundlagen	15
2.1 Photophysik organischer Chromophore	15
2.1.1 Absorption und Emission	16
2.1.2 Abbau und Umverteilung von Schwingungsenergie	22
2.1.3 Nicht-strahlende Prozesse	22
2.2 Energietransferprozesse	24
2.2.1 Kinetische Beschreibung	24
2.2.2 Mechanistische Beschreibung	26
2.2.3 Spezialfälle bimolekularer Energietransferprozesse	27
2.2.4 Diffusionslimitierung	29
2.2.5 Einfluss eines Energietransfers auf die Lebensdauer des Donors	30
3 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie	33
3.1 Lichtquellen	33
3.2 Absorptionsspektroskopie	34
3.3 Fluoreszenzspektroskopie	35

3.4	Zeitaufgelöste Spektroskopie	37
3.4.1	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie	37
3.4.2	Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie	40
3.4.3	Einzelphotonenzählen	42
3.5	Detektion	42
3.5.1	Photomultiplier	43
3.5.2	Mikrokanalplatten	44
3.5.3	CCD-Chips	44
3.5.4	Analog-Digital-Wandlung	45
3.6	Auswerteverfahren	46
4	Experimentelles	49
4.1	Stationäre Spektroskopie	49
4.1.1	Absorptionsspektroskopie	49
4.1.2	Fluoreszenzspektroskopie	49
4.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	51
4.2.1	Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden- Auflösung	51
4.2.2	Absorptionsspektroskopie mit Nanosekunden- Auflösung	54
4.2.3	Emissionsspektroskopie mit Nanosekunden- Auflösung	55
4.2.4	Time-Correlated Single Photon Counting	55
4.3	Auswerteverfahren	55
4.3.1	Berücksichtigung von Frequenzabhängigkeiten	55
4.3.2	Berechnung von Fluoreszenzquantenausbeuten	56
4.3.3	Bestimmung von Tripletquantenausbeuten . . .	56
4.3.4	Berücksichtigung der Instrumentenfunktion und Datenanpassung	57
4.4	Probenhandhabung	58
4.5	Chemikalien	58
5	Aufbau und Charakterisierung des nsFI-Experiments	61
5.1	Experimenteller Aufbau	61
5.1.1	Strahlenführung	61
5.1.2	Messelektronik	62
5.1.3	Triggerung	63
5.2	Charakterisierung	64
5.2.1	Zeitauflösung	64
5.2.2	Untergrundsignale	64
5.2.3	Signalverstärkung	65
5.2.4	Schwankungen der Anregungsenergie	67
5.2.5	Dynamik	68
5.3	Messprotokoll und Datenkorrektur	69
6	Untersuchungen zu Abhängigkeiten von Fluoreszenzinten- sitäten	71
6.1	Theoretische Vorüberlegungen	71
6.2	Vergleich verschiedener Detektionsgeometrien und Schichtdicken	73

6.3	Berücksichtigung der Reabsorption	76
6.4	Berücksichtigung anderer absorbierender Spezies	77
6.5	Schlussfolgerungen	78
7	Screening aromatischer Carbonyle	79
7.1	Photophysik von Thioxanthon und Acridon	79
7.2	Derivatisierung von Thioxanthon und Acridon	81
7.3	Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Derivate	82
7.3.1	Thioxanthere vs. Acridone: Einfluss des Heteroatoms	83
7.3.2	Funktionalisierung mit Alkyl-Substituenten	84
7.3.3	Acridone: Substitution am Stickstoff	85
7.3.4	Halogenierung	87
7.3.5	Einfluss von Amino-Substituenten	88
7.3.6	Funktionalisierung mit Methoxy-Gruppen	90
7.3.7	Zusammenfassung der spektroskopischen Eigenschaften	92
7.4	Diskussion	95
7.4.1	Bedeutung der Substitutionsposition	95
7.4.2	Qualitativer Einfluss der Substituenten	96
7.4.3	Schwingungsprogression	97
7.4.4	Fluoreszenzquantenausbeuten und Diskrepanz der Strickler-Berg-Abschätzungen	98
7.4.5	Besonderheit des Amino-Substituenten	100
7.4.6	Implikationen der Ergebnisse bezüglich Solvens- und Temperaturabhängigkeit	101
7.4.7	Vom Screening zur gezielten Optimierung	101
8	Untersuchung aromatischer Carbonyle mittels direkter An- regung	103
8.1	Nachweis des Gleichgewichts zwischen S_1 und T_n	103
8.1.1	NMA in Acetonitril	104
8.1.2	NMA-dF in Methanol	106
8.2	Ausschluss einer IC zwischen S_1 und S_0	109
8.3	Emissionseigenschaften in Feststoffmatrizen	111
9	Untersuchung aromatischer Carbonyle mittels sensibilisier- ter Anregung	115
9.1	Idee des Sensibilisierungsexperiments	115
9.1.1	Bestimmung der Transfereffizienz	117
9.1.2	Auswahl des Sensibilators und des Lösungs- mittels	119
9.2	Eigenschaften von Dichlorbenzol	120
9.3	Sensibilisierungsexperimente	122
9.3.1	Sensibilisierung von NMA-dF in Methanol	122
9.3.2	Sensibilisierung von NMA in Methanol	127
9.3.3	Sensibilisierung von NMA in Acetonitril	129
9.3.4	Sensibilisierung von AC in Acetonitril	131
9.4	Diskussion	133

10 Resümee und Ausblick	139
A Anhang	143
A.1 Notation für Mittelwertverfahren in zeitaufgelösten Absorptionsexperimenten	143
A.2 Messprinzip des 2er-Modus im fsTA-Experiment . . .	144
A.3 Anhang zum nsFl-Experiment	145
A.4 Anhang zur Linearität von Fluoreszenzsignalen	146
A.5 Anhang zum Screening aromatischer Carbonyle	147
A.6 Herstellung von Proben in Feststoffmatrizen	150
A.7 Sensibilisierung von AC in MeOH mit DCB	150
A.8 Quantenchemische Rechnungen an NMA-dF	151
A.9 Eigenbeteiligung	152
Literaturverzeichnis	155
Abbildungsverzeichnis	177
Tabellenverzeichnis	181

1 Motivation

*»Neugier ist keine Sünde,
solange man sie mit Vorsicht walten lässt.«*

ALBUS DUMBLEDORE

1.1 Geschichte der Lichterzeugung

Die künstliche Erzeugung von Licht ist bereits seit vielen Jahrtausenden Ziel menschlicher Bemühungen.^[1] Nach der Entdeckung des Feuers durch den Menschen werden spätestens seit 70 000 v. Chr. Lichtquellen durch die Verbrennung verschiedenster Materialien (Tierfett, Wachs, Öle etc.) betrieben.^[2] Häufig erfolgte die Lichterzeugung aber nicht exklusiv, sondern zusammen mit der Erzeugung von Wärme.

Allen bis in die frühe Neuzeit genutzten Lichtquellen ist gemein, dass es sich um thermische Lichtquellen handelte, die auf dem Prinzip des schwarzen Strahlers beruhen.^[1,3] Solche sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein elektromagnetisches Spektrum aussenden, welches ausschließlich von ihrer Temperatur bestimmt wird.^[4] Die Art des dabei verbrannten Materials (z. B. festes Holz, flüssiges Öl oder Gas) ist dabei unerheblich. Mit der Entdeckung des Elektromagnetismus und dem Beginn der Elektrifizierung Ende des 19. Jahrhunderts wurden erstmals Lichtquellen entwickelt, die nicht auf der gezielten Nutzung von Feuer beruhten. Spätestens damit wurde die endgültige Trennung von Licht- und Wärmeerzeugung vollzogen. Thomas Alva Edison patentierte 1879 eine Glühbirne in der ein Filament von elektrischem Strom durchflossen und so aufgeheizt wird.^[5] Solche Lampen, wie sie bis vor einigen Jahren noch großflächig genutzt wurden, wandeln nur wenige Prozent der eingesetzten Energie in sichtbares Licht um.^[6] Der Großteil wird in Wärme umgewandelt und bleibt, da es sich nunmehr um reine Leuchtmittel handelt, ungenutzt. Ein großer Vorteil ergab sich damals dadurch, dass das Filament der Glühlampen nicht verbraucht wird und erstmals eine wiederverwendbare Lichtquelle zur Verfügung stand.

Zur damaligen Zeit wurden ebenfalls Leuchtmittel entwickelt, welche nicht auf dem Prinzip des schwarzen Strahlers, sondern der Elektrolumineszenz beruhen. Die 1841 entwickelte Bogenlampe und die damit verwandten Gasentladungslampen emittieren ein Spektrum, welches von der Art des eingesetzten Materials, genauer des

¹ Beispielsweise können Na-Dampf lampen direkt zur Lichterzeugung eingesetzt werden, wohingegen bei Hg-Dampflampen ein zusätzlicher Leuchtschirm zur Konversion von ultravioletten in sichtbares Licht nötig ist.

² Hauptsächlich verwendet werden Gallium, Indium, Arsen und Antimon.^[8]

³ Diese beinhalten pro Leuchtpunkt drei verschiedenfarbige Pixel (vgl. Kapitel 1.2.2).

⁴ Diese LCD-Technik (*liquid crystal display*) nutzt primär LEDs zur Hintergrundbeleuchtung. Da die eingesetzten Polarisationsfilter jedoch nicht perfekt sind, wird stets ein geringer Teil der Hintergrundbeleuchtung transmittiert. Ein nominell schwarzes Display erscheint so stets nur dunkelgrau.^[10]

in der Lampe befindlichen Gases, abhängt.^[1] In Gasentladungslampen wird ein Gas durch die Zufuhr von elektrischer Energie ionisiert. Es bildet sich ein Plasma, in dem wiederholte Stoßionisationen zur Anregung der Gasatome führen, welche dann unter der Abgabe von Licht ihren Grundzustand zurückbilden. Da es bei richtiger Wahl des verwendeten Gases nicht zu einer Emission außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs kommt,¹ weisen derartige Leuchtmittel eine etwa vierfach höhere Energieeffizienz auf als Glühlampen und werden noch heute viel genutzt.^[6]

In den letzten Jahrzehnten wurden zunehmend elektrolumineszente Leuchtmittel auf Basis von Festkörpern entwickelt. Diese haben ähnliche Vorteile wie Gasentladungslampen, lassen sich jedoch kompakter gestalten und haben deshalb Einzug in viele Bereiche der Technik gehalten.^[3,7] In solchen als Leuchtdioden (*light-emitting diode*, LED) bekannten Leuchtmitteln werden in einem Halbleiterkristall durch Anlegen einer Spannung Elektronen in das Leitungsband und Löcher in das Valenzband injiziert. Die Rekombination erfolgt durch die Emission von Photonen.^[7] Obwohl LEDs äußerst energieeffizient sind, weisen sie auch Nachteile auf: Insbesondere erfordern sie hochreine Einkristalle aus Schwermetallverbindungen.² Neben den Kosten für die Herstellung solcher Kristalle, stellen auch die Verfügbarkeit der Metalle und deren Toxizität ein Problem dar.^[9] Des Weiteren konnten blaue LEDs erst Anfang der 1990er-Jahre zur Marktreife gebracht werden.^[6]

Mit Hilfe von Leuchtmitteln lassen sich prinzipiell auch Informationen übermitteln. Im einfachsten Fall geschieht dies binär (an / aus), kann im Bereich der Displaytechnologie aber auch komplexere Formen annehmen. In solchen Displays werden eine Vielzahl an Leuchtpunkten (Pixel) in einer Matrix angeordnet. Durch die unabhängige Aktivierung dieser Pixel, lassen sich praktisch beliebige Informationen, beispielsweise in Form von Bildern, darstellen. Heutzutage werden Farbdisplays³ aufgrund ihrer kompakten Bauform in vielen Alltagsgegenständen eingesetzt und haben zum Erfolg der Informationstechnologie beigetragen.^[10] Die aktuell vorherrschende Technik setzt dabei nicht für jedes Pixel einzelne Leuchtmittel ein. Stattdessen wird über eine Hintergrundbeleuchtung stets der vollständige Bereich des Displays ausgeleuchtet und mit Hilfe von Flüssigkristallen und Polarisationsfiltern einzelne Pixel deaktiviert.⁴

Eine erst seit 1987 bekannte Alternative zu LEDs stellen organische Leuchtdioden (OLED) dar.^[11] Sie bestehen anders als (anorganische) LEDs im Wesentlichen aus organischen Farbstoffen, welche elektronisch angeregt werden. Die Anregung liegt hier jedoch molekular vor und ist nicht über einen Kristall delokalisiert. Wie auch LEDs lassen sich OLEDs sehr kompakt realisieren. Dies ermöglicht zum Beispiel die direkte Nutzung einzelner OLEDs als Farbpixel in Displays. Die umständliche technische Realisierung über LCDs kann entfallen und damit auch die Nachteile der Hintergrundbeleuchtung (unvollständiges Schwarz und dauerhafte Effizienzverluste).^[9]

Darüber hinaus sind aber auch erstmals flexible Leuchtmittel möglich;^[12] teilweise wurden OLEDs schon in Kleidung eingearbeitet.^[13]

1.2 Emission von Leuchtmitteln

Neben der reinen Erzeugung von Licht ist – je nach Anwendung – auch die gezielte Erzeugung bestimmter Farben oder Farbeindrücke von Interesse. So liegt bei Display-Farbstoffen das Ziel darin, eine spezifische Farbe bereitzustellen, während Glühbirnen, Kerzen, o. Ä. einen subjektiv als angenehm empfundenen Farbeindruck erzeugen sollen.

1.2.1 Farbe und Emissionsspektrum

Leuchtmittel, die auf molekularen oder atomaren Übergängen basieren (bspw. OLEDs oder Gasentladungslampen), emittieren Photonen einer bestimmten Wellenlänge. Die Energie dieser Photonen E_{photon} ergibt sich aus der Energiedifferenz ΔE der beiden Zustände A und B , zwischen denen der Übergang stattfindet. Ist ΔE bekannt, kann die Wellenlänge λ oder die Frequenz ν der emittierten Photonen – und damit deren Farbe – über Gleichung 1.1 berechnet werden.

$$E_{\text{photon}} = \Delta E_{AB} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

Darin sind h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. In der Praxis kommt es allerdings nicht zu einer monochromatischen Emission, sondern zu Verbreiterungen, z. B. durch Schwingungsanregungen oder in Folge von Lösungsmiteleinflüssen.^[14]

Für Leuchtmittel, die vom Prinzip her einen schwarzen Strahler darstellen, lässt sich das von ihnen emittierte Spektrum $BB(\lambda)$ gemäß

$$BB(\lambda) = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (1.2)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , für die Temperatur T des Strahlers berechnen.^[4]

Demnach verschiebt sich das Spektrum (Abbildung 1.1) mit steigender Temperatur zu höheren Wellenlängen. Für Temperaturen im Bereich von wenigen Tausend Kelvin erfolgt ein Großteil der Emission im für Menschen nicht sichtbaren Infrarotbereich. Solche Temperaturen liegen üblicherweise in Glühbirnen vor und führen zu einem rötlichen Farbeindruck.^[2] Der mit Abstand größte Teil der Energie geht jedoch in Form von infraroter Wärmestrahlung verloren. Daraus ergibt sich die für Glühbirnen und ähnliche Leuchtmittel intrinsisch schlechte Energieeffizienz. Eine Verbesserung könnte nur durch eine Temperaturerhöhung erfolgen. Temperaturen ähnlich der Oberflächentemperatur der Sonne (ca. 5800 K)^[15] führen zu einer im sichtbaren Spektralbereich zentrierten Emission. Die eingesetzte Energie wird hier primär in nutzbares – weil sichtbares – Licht umgewandelt. Strahler dieser Temperaturen erscheinen genau wie die Sonne dann nicht mehr rötlich sondern weiß.

$BB(\lambda)$ beschreibt in dieser Notation die spektrale Photonenflussdichte als Anzahl der pro Zeiteinheit, Fläche und Wellenlängenintervall ($\text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{nm}^{-1}$) emittierten Photonen.

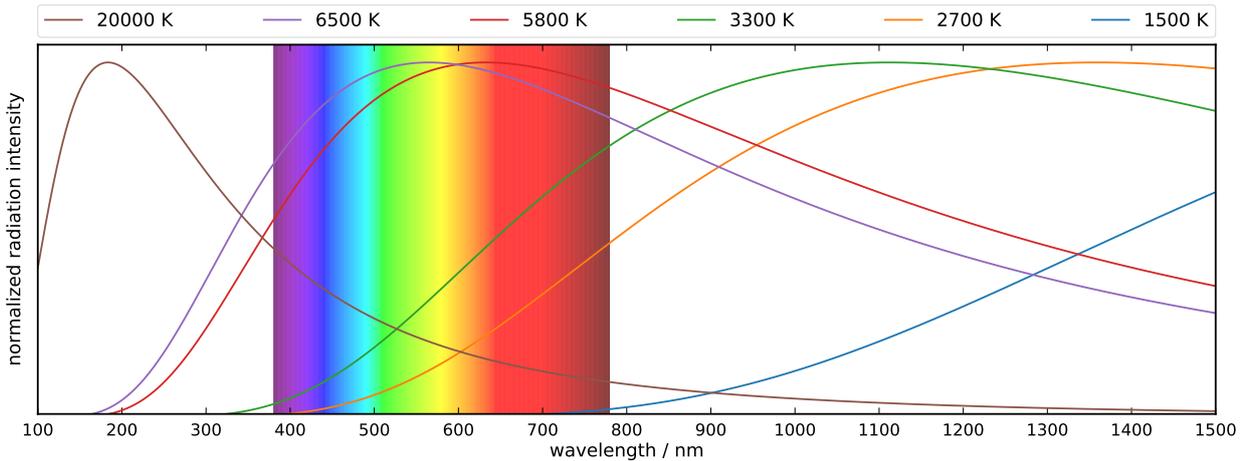


Abbildung 1.1: Spektrum eines schwarzen Strahlers für eine Temperatur von 1500 K (blau), 2700 K (orange), 3300 K (grün), 5800 K (rot), 6500 K (violett) und 20 000 K (braun). Der sichtbare Spektralbereich zwischen 380 nm und 780 nm ist entsprechend farblich gekennzeichnet.

1.2.2 Farbmischung in Displays

Der CIE-Normfarbraum^[16] (Abbildung 1.2) dient der Darstellung aller vom Menschen unterscheidbaren Farben. Umschlossen wird er durch eine Spektralfarblinie, welche jenen Farben entspricht, die sich durch monochromatisches Licht ergeben. Alle übrigen Farben können nur durch die Kombination mehrerer Wellenlängen erzeugt werden.

Bei schwarzen Strahlern ist das emittierte Spektrum und damit der Farbeindruck lediglich über die Temperatur beeinflussbar; die Menge der darstellbaren Farben ist dementsprechend begrenzt. Innerhalb des CIE-Normfarbraumes beschreibt die *black body curve* diese Farbeindrücke. Während kältere Körper rötlich erscheinen, verschiebt sich der Farbeindruck mit steigender Temperatur ins weißliche. Bei Temperaturen um ca. 6000 K ist der für den Menschen sichtbare Spektralbereich gleichmäßig abgedeckt,⁵ sodass solche Körper als Weiß angesehen werden. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt die Emission verstärkt im UV-Bereich, sodass ein blauer Farbeindruck entsteht (vgl. Abbildung 1.1). Ab etwa 15 000 K ändert sich das Spektrum im sichtbaren Bereich auch mit steigender Temperatur nicht weiter. Es verbleibt lediglich ein schwach violetter Eindruck.

Bei der additiven als auch der subtraktiven Farbmischung werden Farben über die Mischung mehrerer Grundfarben erzeugt. Dadurch ist auch eine deutlich größere Anzahl an verschiedenen Farben zugänglich. Displays, deren Funktionsprinzip auf der additiven Farbmischung beruht, nutzen einen roten (R), grünen (G) und blauen (B) Farbton und beinhalten daher drei Pixel.^[17] Das im CIE-Normfarbraum von diesen drei Farben eingeschlossene Dreieck entspricht dann der Menge aller möglichen Farbmischungen. Abbildung 1.2 zeigt zwei in der Datenverarbeitung häufig genutzte RGB-Farbräume.⁶ Im Blauen reichen diese in einen als *deep-blue* bezeichneten Bereich. Displays, die den softwareseitig bereitgestellten RGB-Farbraum vollständig darstellen können sollen, müssen daher über ein *deep-blue*-

⁵ Gleichmäßig unter Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Sensitivität des menschlichen Auges.

⁶ Zum Vergleich ist ebenfalls ein im Druck genutzter CMYK-Farbraum eingezeichnet. Dieser basiert auf der subtraktiven Mischung von Cyan (C), Magenta (M) und Gelb (Y) unter Zuhilfenahme von Schwarz (K) als Graustufenersatz.



Abbildung 1.2: CIE-Normfarbraum mit gekennzeichnete Spektralfarblinie (rot, Werte in nm) und drei häufig genutzten Farbräumen (blau). Die *black body curve* (schwarz) ist mit einigen ausgewählten Temperaturen ebenfalls eingezeichnet.

Pixel verfügen. Durch die unmittelbare Nähe zur Spektralfarblinie lässt sich erkennen, dass polychromatisches Licht mit einer Zentralwellenlänge von ungefähr 470 nm einen derartigen Blauton erzeugen sollte. Eine dort erfolgende Emission stellt deshalb die Zielvorgabe für die Entwicklung blauer Displayfarbstoffe dar.

1.3 Organische Leuchtdioden

1.3.1 Aufbau und Funktionsprinzip

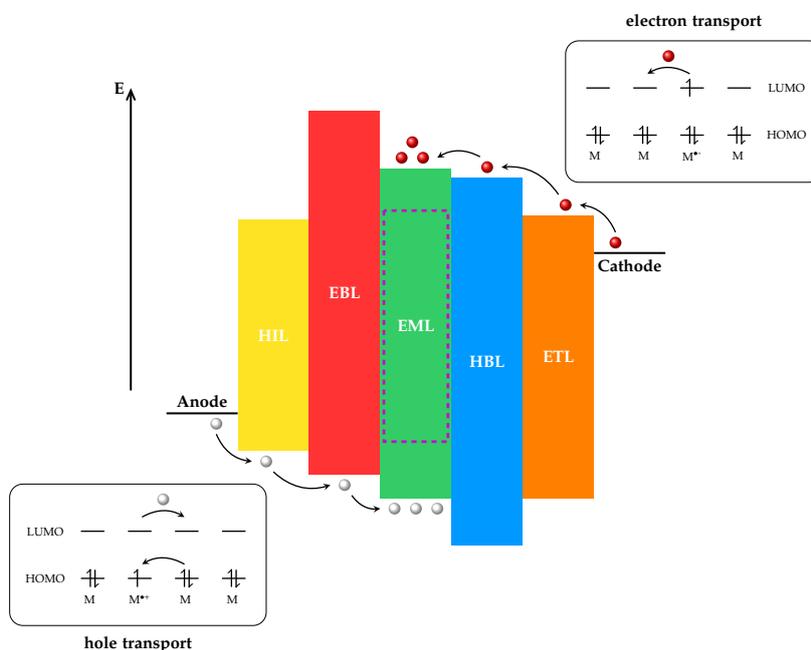
Im einfachsten Fall bestehen OLEDs aus zwei Elektroden und einer dazwischen liegenden Emissionsschicht (*emissive layer*, EML).^[18] In dieser ist der später für die Lichtemission genutzte Farbstoff enthalten. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Elektroden werden an der Kathode Elektronen in ein unbesetztes Molekülorbital (LUMO)^{7,8} und auf Seiten der Anode Löcher in besetzte Orbitale (HOMO)⁷ injiziert. Die Ladungsträger bewegen sich in Folge des Spannungsgradienten aufeinander zu (Abbildung 1.3). Dabei wechseln die Elektronen vom LUMO eines Moleküls in das LUMO eines benachbarten Moleküls und reduzieren dieses zum Radikalanion. Analog dazu kommt es beim Lochtransport zu einem sukzessiven Ladungsaustausch zwischen den HOMOs benachbarter Moleküle. Hier liegt also eine schrittweise Oxidation zu Radikalkationen vor.

⁷ lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), highest occupied molecular orbital (HOMO)

⁸ Wie allgemein üblich soll der Ladungsträgertransport hier vereinfacht im Sinne der Molekülorbitaltheorie erläutert werden.

Aufgrund dieses kaskadenartigen Prozesses wird diese Form des Ladungsträgertransports auch *hopping* genannt.^[19]

Abbildung 1.3: Allgemeiner Aufbau von OLEDs. Durch Anlegen einer Spannung werden an der Anode Löcher (weiße Kreise) und an der Kathode Elektronen (rote Kreise) injiziert, die sich aufeinanderzubewegen. Dabei wandern sie entlang der verschiedenen organischen Schichten bis zur Emissionsschicht (grün), welche mit einem Farbstoff dotiert ist (lila). Eine weitere Bewegung wird durch Blockschichten (rot, blau) verhindert. Oben rechts ist ein Einzelschritt des Elektronentransports über die LUMOs vereinfacht dargestellt; unten links analog der Lochtransport über die HOMOs. Die oberen und unteren Kanten der eingezeichneten organischen Schichten markieren qualitativ die LUMO- bzw. HOMO-Niveaus der einzelnen Materialien. Das Vakuumniveau ist in dieser Darstellung oben.



Treffen ein Loch und ein Elektron in einem Farbstoffmolekül der EML aufeinander, rekombinieren diese zu einem Exziton, welches anschließend zur Emission von Licht fähig ist.^[20] Für einen effizienten Betrieb muss der Ladungstransfer bis zur Emissionsschicht möglichst ungestört ablaufen, eine Bewegung der Ladungsträger darüber hinaus sollte jedoch vermieden werden.^[21] Letzteres würde im schlimmsten Fall einen Kurzschluss oder auch die Bildung von Exzitonen in einer anderen als der Emissionsschicht verursachen. Aus diesem Grund werden zwischen EML und den Elektroden sowohl Elektronen- bzw. Lochtransportsschichten⁹ als auch entsprechende Blockschichten¹⁰ eingebaut. Die Transportschichten vermindern auf Seite der Elektronen die Energiedifferenz der LUMOs zwischen Kathode und der nächst angrenzenden Schicht, damit diese noch von den Elektronen überwunden werden kann; auf Seite der Löcher wird die Differenz der HOMO-Potentiale durch die HIL verringert.^[21,22] Die Blockschichten verursachen einen umgekehrten Effekt: Im Fall der EBL liegt deren LUMO derartig hoch, dass ein Übergang der Elektronen von der EML in die HIL verhindert wird. Entsprechend unterbindet die HBL die Bewegung der Löcher an der EML vorbei in Richtung Kathode.¹¹

Die in den einzelnen Schichten genutzten Materialien sind in der Regel organische Moleküle mit ausgedehntem π -System. Teilweise finden auch leitfähige Polymere Verwendung, z. B. als Lochtransportsschicht. In der EML dient ein sogenannter *host* als Matrix für den

⁹ Elektronentransportschicht (*electron transport layer*, ETL), Lochtransportsschicht (*hole injection layer*, HIL)

¹⁰ Elektronenblockschicht (*electron blocking layer*, EBL), Lochblockschicht (*hole blocking layer*, HBL)

¹¹ Die genaue Abstimmung der verschiedenen Schichtmaterialien aufeinander ist deshalb von besonderer Bedeutung.^[23] Die Auswahl geeigneter Materialien ist allerdings z. B. aufgrund der gegebenen HOMO-, LUMO- und Triplettenergien des gewählten Emitters eingeschränkt. Für ein und denselben Emitter können dadurch je nach Wahl der umliegenden Schichten deutliche Unterschiede in der Effizienz einer OLED entstehen.^[24] Aufgrund des nötigen Zusammenspiels der Schichten ist es auch nicht möglich einen Referenzaufbau zu definieren, der eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Emittlern ermöglichen würde.

darin zu einigen Gewichtsprozent eingebetteten Emitter. Eine gute Übersicht über die Vielfalt all dieser Materialien bietet Referenz [20].

1.3.2 Limitierungen der Effizienz

Die Lichterzeugung in OLEDs basiert auf molekularen Anregungen, die durch die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren in der Emissionsschicht generiert werden: Sind Loch und Elektron auf dem selben Molekül lokalisiert, liegt ein sogenanntes Frenkel-Exziton vor, das mit einer elektronischen Anregung gleichgesetzt werden kann.^[25] Das Loch befindet sich in einem ursprünglich besetzten Molekülorbital, während das Elektron in einem energetisch höherliegenden Orbital zu finden ist. Letzteres kann dann durch strahlende Relaxation den Grundzustand des Moleküls zurückbilden und so die Lichtemission herbeiführen.^[26] In beiden betrachteten Molekülorbitalen liegen während der Anregung ungepaarte Elektronen vor. Deren Spins können entweder parallel oder anti-parallel angeordnet sein.

Sind die Elektronenspins entgegengesetzt ausgerichtet, heben sie sich grundsätzlich zu einem Gesamtspin von $S = 0$ auf. Die Multiplizität, welche die Energieentartung des Systems angibt, beträgt in einem solchen Fall $2S + 1 = 1$. Solche Zustände mit anti-parallelen Elektronenspins werden daher als Singulettzustände (S_n) bezeichnet. Sind die Spins hingegen parallel orientiert, ergeben sich drei verschiedene Kombinationsmöglichkeiten (Abbildung 1.4). Der Gesamtspin addiert sich dabei stets zu $S = 1$; die Multiplizität eines solchen Zweielektronensystems beträgt somit $2S + 1 = 3$. Bei derartigen, dreifach entarteten Zuständen handelt es sich daher um Triplettzustände (T_n).

In einer OLED sind diejenigen Elektronen und Löcher, die später zu einem Exziton rekombinieren, an verschiedenen, räumlich weit entfernten Elektroden injiziert worden und ihre Spinzustände sind nicht korreliert. Letztere werden deshalb in der Emissionsschicht auf zufällige Weise kombiniert. Aufgrund der unterschiedlichen Entartung von Singulett- und Triplettzuständen ergibt sich im Mittel eine Spin-Statistik von 25 % Singulett- und 75 % Triplett-Exzitonen.^[28] Für einen effizienten Betrieb ist die Nutzung beider Arten von Exzitonen unabdingbar, stellt – wie im folgenden Kapitel erläutert werden wird – aber eine große Herausforderung dar.

Die Quanteneffizienz einer OLED ergibt sich daraus, wie viele der eingespeisten Ladungsträger schlussendlich zu einer Emission von Photonen nach Außen führen. Diese *external quantum efficiency* (EQE) lässt sich in vier voneinander unabhängige Teilprozesse gliedern:^[29]

$$EQE = \gamma \cdot \eta_{st} \cdot \eta_{rad} \cdot \eta_{out} \quad (1.3)$$

– *charge recombination factor* γ

Anteil der Elektron-Loch-Paare, die zu Exzitonen rekombinieren

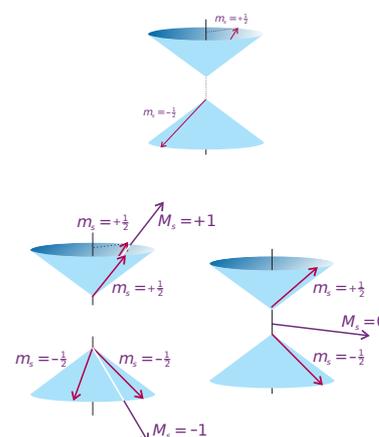


Abbildung 1.4: Multiplizität eines Zweielektronensystems. Oben: Im Fall anti-paralleler Elektronenspins (dunkel rot) addieren sich diese zu einem Gesamtspin $S = 0$ auf. Unten: Parallel angeordnete Spins können in drei verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten kombiniert werden und resultieren in einem Gesamtspin $S \neq 0$ (lila). Dessen Quantenzahl M_s beträgt 1, 0 oder -1 . Entnommen aus Ref. [27].

- *emissive state efficiency* η_{st}
Anteil der Exzitonen, die in einem strahlenden Zustand gebildet werden
- *radiative quantum efficiency* η_{rad}
Anteil der Exzitonen, welche aus einem geeigneten Zustand strahlend relaxieren

Nach derzeitigem Stand der Technik werden in OLEDs mit geeignet gewählten Transport- und Blockschichten zum einen gleich viele Elektronen und Löcher gebildet, zum anderen rekombinieren diese ausschließlich in der EML. Es kann daher von $\gamma = 1$ ausgegangen werden.^[30,31] Die *emissive state efficiency* ergibt sich aus dem Umgang mit der zuvor erwähnten Spin-Statistik. Beispielsweise weisen Fluoreszenzfarbstoffe, die nur auf der Nutzung von Singulettzuständen beruhen, eine Effizienz von $\eta_{st} \leq 0,25$ auf. Die Ausbeute η_{rad} , mit welcher der zur Emission genutzte Zustand entvölkert wird, entspricht bei Fluoreszenzfarbstoffen der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , bei Phosphoreszenzfarbstoffen der Phosphoreszenzquantenausbeute Φ_{phos} .

- *outcoupling efficiency* η_{out}
Anteil der Photonen, die aus der OLED ausgekoppelt werden

Die drei Teilprozesse γ , η_{st} und η_{rad} erfolgen im Inneren der OLED und werden oft zur *internal quantum efficiency* zusammengefasst.^[32] Der letzte Teilprozess (η_{out}) beschreibt daran anschließend die Effizienz, mit der die innerhalb der OLED emittierten Photonen das Bauteil nach außen hin verlassen. Die organischen Schichten im Inneren weisen relativ hohe Brechungsindizes ($n \approx 1,6 - 1,8$) auf.^[33] Infolgedessen kommt es an den Grenzschichten verstärkt zu Totalreflektionen, sodass ein großer Teil der generierten Photonen die OLED nicht verlassen kann.^[33] Aktuell liegt die Effizienz der Auskopplung bei meist $\eta_{out} \approx 0,3$.^{[34],12}

¹² Anti-Reflektions-Displays, wie sie teilweise in Smartphones oder Laptops eingesetzt werden, verfügen zusätzlich über Polarisationsfilter. Die Auskopplungseffizienz – und damit auch die EQE – ist hier um weitere ca. 50% erniedrigt.^[10]

Neben der Quanteneffizienz EQE lässt sich weiterhin eine Energieeffizienz Φ_{OLED} über das Verhältnis von ausgestrahlter zu eingesetzter Energie definieren. Die eingebrachte (elektrische) Energie ist dabei direkt über die angelegte Spannung U_{ext} gegeben; die emittierte Energie über die Energie der Photonen (Gleichung 1.1). Da nach dem Anlegen der Spannung U_{ext} Ladungsträger (Elektronen und Löcher der Ladung e_0) mit einer Effizienz von EQE in Photonen konvertiert werden, gilt^[3]

$$\Phi_{OLED} = \frac{h\nu}{e_0 U_{ext}} \cdot EQE. \quad (1.4)$$

Die Energieeffizienz ist also abhängig von der Emissionswellenlänge des gewählten Emitters. Ist die Photonenenergie niedriger als die Energie der eingesetzten Ladungsträger kommt es selbst bei maximaler Quanteneffizienz ($EQE = 1$) zu einer *down-conversion*, da auf molekularer Ebene Energie über Schwingungsrelaxationen in Wärme umgewandelt wird.

1.3.3 Singulett- und Triplett-Harvesting

Wesentlichen Einfluss auf die Effizienz einer OLED hat das Verfahren, mit dem die in unterschiedlichen Anteilen generierten Singulett- und Triplettexzitonen zur Lichterzeugung genutzt werden. Dazu wurden in den letzten Jahren mehrere Ansätze entwickelt.^[20] Eine Gemeinsamkeit vieler Ansätze liegt darin, dass sie zunächst alle Exzitonen in *einem* strahlenden Zustand zusammenführen und die Lichtemission gemeinsam aus diesem Zustand stattfindet.¹³ Je nachdem, ob das „Einsammeln“ (engl. *to harvest*) in einem Triplett- oder Singulettzustand erfolgt, unterscheiden manche Autoren^[9,20,26] diese Verfahren in *triplet harvesting* und *singlet harvesting*. Da in erster Linie aber die Nutzung der mehrheitlich gebildeten Triplettzustände Ziel der Optimierungen ist, verzichten viele Autoren^[38,39,40] auf eine solche Unterscheidung und bezeichnen beide Varianten als *triplet harvesting*. Auch in dieser Arbeit wird auf eine solche Differenzierung verzichtet werden.

Fluoreszenzemitter

Bei Fluoreszenzemittern handelt es sich um meist niedermolekulare Chromophore, welche ausschließlich Fluoreszenzstrahlung emittieren. Die Quantenausbeute dieses Prozesses sollte nahe 100 % liegen. Bedingt durch die Spin-Statistik der Exzitonenerzeugung liegt die Gesamteffizienz von auf Fluoreszenzfarbstoffen basierenden OLEDs bei maximal 25 % (Abbildung 1.5, a). Die erste im Jahr 1987 von Tang und VanSlyke beschriebene OLED erreichte sogar nur 1 %.^[11]

Ein Vorteil von fluoreszenzbasierten OLEDs ergibt sich aus der Kurzlebigkeit des angeregten Singulettzustandes ($10^0 - 10^1$ ns). Andere Desaktivierungsprozesse, die zwangsläufig die Effizienz mindern und gegebenenfalls auch die Reversibilität des Emitters beeinträchtigen könnten, sind daher unwahrscheinlich.^[41] Fluoreszenzemitter weisen somit eine hohe Stabilität auf, weshalb sie bis heute für blaue Pixel in kommerziell genutzten OLED-Displays verbaut werden.^[31] Die geringe Effizienz sorgt jedoch dafür, dass in Smartphone-Displays ein Großteil der Energie nur für den Betrieb dieser blauen Pixel eingesetzt werden muss.^[31]

Phosphoreszenzemitter

In Phosphoreszenzemittern werden die Singulett-Exzitonen zunächst über ein *intersystem crossing* (ISC) in den energetisch tiefsten Triplettzustand (T_1) konvertiert und anschließend zusammen mit den im Triplett gebildeten Exzitonen als Phosphoreszenzstrahlung emittiert (Abbildung 1.5, b). Beide Prozesse benötigen gemäß des Spinkkehrverbots die Vermittlung durch eine Störung.^[27] Im Falle des Übergangs zwischen Singulett- und Triplettzuständen ist dies meist eine Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Kapitel 2.1.3). Laufen ISC und Phosphoreszenz vollständig ab, ergibt sich eine theoretische Effizienz von 100 % für die Umwandlung von Exzitonen in Licht ($\eta_{st}, \eta_{rad} = 1$).

¹³ Neben den hier diskutierten Verfahren (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, TADF und HIGHrISC) existieren inzwischen auch ein Reihe von weiteren Konzepten, die sich Prozesse wie bspw. Triplett-Triplett-Annihilation,^[32] Protonentransfer^[35] oder Förster-Resonanzenergietransfer^[36] zu Nutze machen. Dabei handelt es sich zumeist aber um Unterarten oder Erweiterungen der „klassischen“ Ansätze. Grundsätzlich andere^[37] Prinzipien sind eher selten.

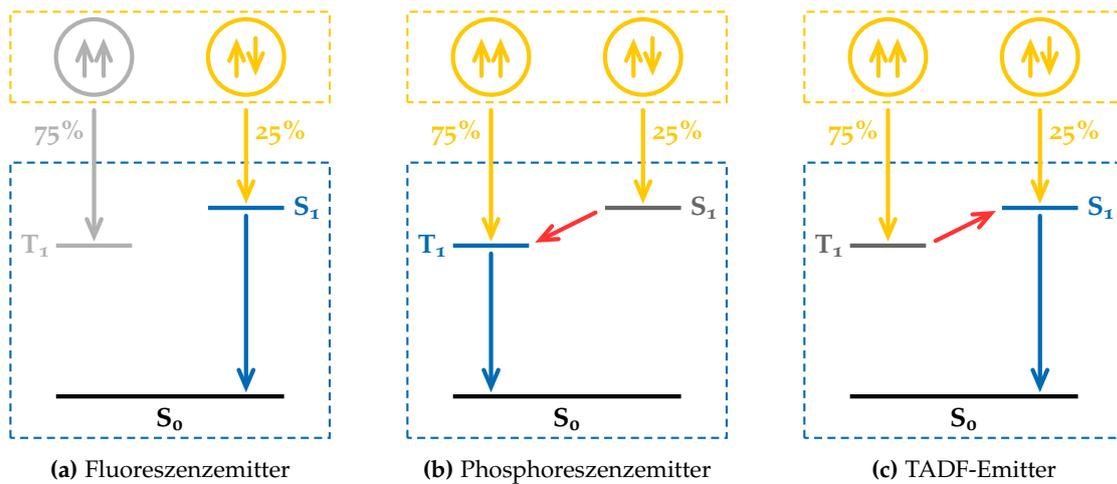


Abbildung 1.5: Funktionsprinzipien von OLED-Emittern: Fluoreszenzemitter (a) basieren auf der ausschließlichen Nutzung der im S_1 zur Verfügung stehenden Population und emittieren damit maximal 25% der eingesetzten Energie. Phosphoreszenz- (b) und TADF-Emitter (c) hingegen überführen über ein (reverses) Intersystem Crossing alle Population in den jeweils strahlenden Zustand und ermöglichen somit theoretisch eine Emission von bis zu 100% der eingebrachten elektrischen Energie.

Die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung hängt von der effektiven Kernladungszahl ab und skaliert ungefähr mit deren vierter Potenz.^[42] In Molekülen mit Heteroatomen wie etwa Sauerstoff oder Schwefel ist diese ausreichend stark, sodass der nicht-strahlende Übergang von S_1 nach T_1 mit großen Ausbeuten ablaufen kann.^[15] Allerdings gilt dies automatisch auch für den nicht-strahlenden Übergang $T_1 \rightarrow S_0$. Damit zwischen diesen beiden Zuständen die strahlende Phosphoreszenz das nicht-strahlende ISC überwiegt, ist eine deutlich stärkere Spin-Bahn-Kopplung nötig. Als Phosphoreszenzemitter werden daher Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Bei den Zentralatomen handelt es sich in der Regel um Iridium oder Platin.^[26,31]

Aus der Nutzung solcher Schwermetallverbindungen ergeben sich mehrere Nachteile. Zum einen sind die natürlichen Ressourcen dieser Metalle begrenzt. So gehören Iridium und Platin zu den sechs teuersten Elementen.^[43] Daraus ergibt sich die große Notwendigkeit des Recyclings, welches jedoch sehr schwer, wenn nicht unmöglich ist.¹⁴ Zum anderen ist die Phosphoreszenz ein langsamer Prozess und der T_1 -Zustand demnach langlebig. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit für konkurrierende Prozesse. Die Lichtausbeute und damit auch die Helligkeit von phosphoreszenzbasierten OLEDs ist dadurch limitiert.¹⁵ In Kombination mit der hohen Anregungsenergie von blauen Emittern führt die lange Lebensdauer überdies zu einer schnellen Degradation der Farbstoffmoleküle.^[41] Tatsächlich existieren deshalb bis heute praktisch keine stabilen Phosphoreszenzemitter für den *deep-blue*-Bereich.^[31]

Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)

Ein Verfahren, das auf der Zusammenführung der Exzitonen im S_1 -Zustand basiert, wird im Zusammenhang mit OLEDs meist als *thermally activated delayed fluorescence* (TADF) bezeichnet.^[45] Obwohl das dem zugrunde liegende Phänomen schon seit 1961 als verzögerte Fluoreszenz oder *E-type fluorescence* bekannt ist,^[46] wurden darauf

¹⁴ Das Hauptproblem stellt hierbei die starke Verdünnung dar. In einer durchschnittlichen Sammlung von Displaygeräten liegt die geschätzte Konzentration von aus Emittermolekülen stammenden Schwermetallen bei einigen 100 mg pro m² Displayfläche.^[9]

¹⁵ Dieses Phänomen ist als *efficiency roll-off* bekannt.^[44] Soll die Helligkeit einer OLED erhöht werden, müssen pro Zeitintervall mehr Photonen emittiert werden. Dies erreicht man durch eine höhere Spannung, welche mehr Ladungsträger erzeugt, sodass anschließend mehr Exzitonen gebildet werden. Die gesteigerte Exzitonenkonzentration führt bei langlebigen Zuständen allerdings vermehrt zu nicht-strahlenden Desaktivierungen. Dadurch bricht die Lichtausbeute ab einer bestimmten Spannung ein.

basierende OLEDs erst 2008 von Yersin zum Patent angemeldet^[47] und erweckten 2011 durch Arbeiten von Adachi et al.^[45,48] größeres Forschungsinteresse. Moleküle mit charge-transfer-Zuständen (CT) können Population aus einem energetisch tief liegenden T_1 -Zustand in den emittierenden Singulettzustand überführen. Dadurch ließen sich ähnlich wie bei Phosphoreszenzemittern theoretisch 100 % der erzeugten Exzitonen in einem strahlenden Zustand sammeln (vgl. Abbildung 1.5, c). Anders als bei Phosphoreszenzemittern findet die Emission aber zeitlich getrennt statt: Die direkt im Singulett gebildeten Exzitonen werden innerhalb weniger Nanosekunden emittiert (prompte Fluoreszenz), wohingegen die nur langsam aus dem Triplett überführte Population erst nach einigen zehn bis hundert Mikrosekunden abgegeben wird (verzögerte Fluoreszenz).

Der für TADF-Emitter entscheidende Prozess ist das reverse Intersystem Crossing (rISC) vom T_1 - in den S_1 -Zustand. Ist die Energielücke ΔE zwischen diesen Zuständen $\lesssim 25$ meV kann sie bei Raumtemperatur thermisch überwunden werden.¹⁶ Ein kleiner Energieabstand erfordert eine ebenfalls kleine Austauschwechselwirkung zwischen den Ladungsträgern. Dies lässt sich durch die Verwendung von *charge-transfer*-Zuständen (CT), wie sie in Molekülen mit kovalent gebundenen Donor- und Akzeptoreinheiten vorliegen, erreichen.^[49] In solchen Systemen sind HOMO und LUMO näherungsweise auf den jeweiligen Teileinheiten lokalisiert und damit die Elektronen- und Lochdichten räumlich separiert. Sind Donor und Akzeptor um einen gewissen Torsionswinkel verdreht oder durch die Verwendung eines Linkers weit voneinander entfernt, wird deren Überlapp minimal.^[50,51]

Mit sinkendem Überlapp ergeben sich jedoch zwei Probleme: Einerseits geht die Spin-Bahn-Kopplung bei zwei nicht am selben Atom lokalisierten Orbitalen gegen null.^[52] Der Übergang $^3CT \rightarrow ^1CT$ erfordert deshalb eine vibronische Kopplung zwischen CT- mit einem lokal angeregtem Zustand.^[53] Des Weiteren geht ein geringer Überlapp von Elektron- und Lochdichten auch mit einem verminderten Übergangsdipolmoment zwischen dem strahlenden 1CT und dem Grundzustand einher. Die Folge wäre eine nur mit geringer Ratenkonstante k_{rad} ablaufende Emission.^[49] Bei TADF-Emittern ist es also prinzipbedingt nicht möglich sowohl η_{st} als auch η_{rad} zu maximieren, da diese einen gegenläufigen Zusammenhang aufweisen (vgl. Abbildung 1.6). Stattdessen ist der Kompromiss zwischen diesen beiden Prozessen Ziel der Optimierungen.^[50,54]

Des Weiteren ergeben sich aus der geringen Geschwindigkeit des rISC-Prozesses zwischen 3CT und 1CT die selben Probleme bezüglich Degradation und *roll-off*, wie sie auch von Phosphoreszenzemittern bekannt sind.^[44] Als zusätzlicher Nachteil für die Nutzung in Displays ergibt sich, dass CT-Zustände eine gegenüber lokalen Anregungen breitbandigere Emission aufweisen.^[15] Im Gegensatz zu Phosphoreszenzemittern lassen sich TADF-Emitter jedoch ohne Schwermetalle aus rein organischen Kohlenwasserstoffen aufbauen.¹⁷

¹⁶ Dies ergibt sich aus der Beziehung $\Delta E = k_B T$ für $T = 20$ °C.

¹⁷ Nichtsdestotrotz sind teilweise auch TADF-Emitter auf Basis von teuren Kupfer-Komplexen Gegenstand aktueller Forschung.^[56,57]

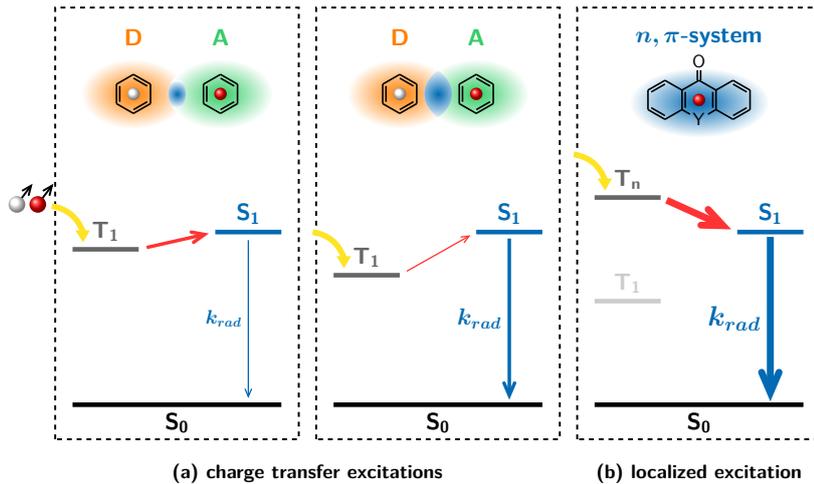


Abbildung 1.6: Gegenüberstellung von CT- und lokalen Anregungen im Kontext von OLED-Emittern. Links: TADF-Emitter mit kleiner Überlappdichte von Donor- (D, orange) und Akzeptorteil (A, grün) verfügen über ein relativ starkes reverses Intersystem Crossing (roter Pfeil), aber nur ein schwaches k_{rad} (blauer Pfeil). Mitte: Bei Emittern mit großer Überlappdichte verhält es sich umgekehrt. Rechts: HIGHrISC-Emitter mit lokalen Anregungen ermöglichen die simultane Maximierung von reversen Intersystem Crossing und Fluoreszenz. Verändert entnommen aus Ref. [55].

Nutzung oberer Tripletzustände (HIGHrISC)

Seit einigen Jahren wird bereits an neuartigen OLED-Emittern geforscht, welche die Probleme von TADF-Farbstoffen umgehen, indem sie auf obere Tripletzustände (T_n) setzen. Solche HIGHrISC-Emitter¹⁸ sind Moleküle, in denen sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem oberen Triplet- und dem strahlenden Singulettzustand einstellt (Abbildung 1.7).^[39] Befindet sich Population in einem der Zustände, wird diese schnell entsprechend der Gleichgewichtslage auf die Zustände verteilt. Der nicht-strahlende Übergang (*internal conversion*, IC) vom oberen in den tiefsten Triplet (T_n → T₁) muss dabei mit niedrigeren Ratenkonstanten ablaufen ($k_{IC} \ll k_{ISC} + k_{rISC}$). Die hohe Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung liegt bei geeigneten Molekülen in der Natur der Zustände begründet: Die elektronische Konfiguration des emittierenden Singulettzustandes entspricht oft einem $^1\pi\pi^*$ -Charakter. Handelt es sich beim oberen Triplet um einen $^3n\pi^*$ -Zustand, verläuft der Übergang T_n → S₁ gemäß El-Sayed schnell (siehe Kapitel 2.1.3).^[15]

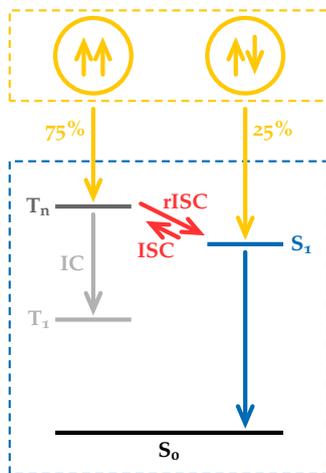


Abbildung 1.7: Funktionsprinzip des HIGHrISC-Ansatzes. Erläuterung siehe Text.

¹⁹ Prinzip von Le Chatelier^[27]

Voraussetzung für den HIGHrISC-Mechanismus ist, dass tatsächlich ein Gleichgewicht zwischen T_n und S₁ vorliegt und dieses schnell eingestellt wird. Population, die im Triplet vorliegt, würde dann sofort in den strahlenden Zustand überführt und dort als Fluoreszenz emittiert. Der Entzug von Population aus dem Gleichgewichtssystem infolge der Emission verursacht eine Überführung weiterer Tripletpopulation in den gekoppelten S₁-Zustand.¹⁹ Da das reverse Intersystem Crossing schneller abläuft als die nachfolgende Fluoreszenz, kommt es zu keiner (messbar) verzögerten Emission der Tripletexzitonen.^[39]

Bereits Ende der 1960er Jahre beobachtete Keller in mehreren heteroaromatischen Verbindungen eine Fluoreszenz nach vorangegangener Multiphotonenabsorption in einen höheren Tripletzustand.^[60] In den 1980er Jahren setzte die Gruppe um Wilson in einer Reihe von Studien Triplettsensibilisatoren zur Bevölkerung oberer Triplet-

zustände ein.^[61,62,63] Hier konnten sie für 9,10-Dibromoanthracen eine Fluoreszenzemission nachweisen, die sich aufgrund der zeitlichen Charakteristik eindeutig auf ein HIGHrISC-Verhalten zurückführen ließ. Für die Sensibilisierung von Dibromoanthracen mit Indanon quantifizierten sie die strahlende Relaxation der ursprünglichen Triplettpopulation über den Singulettzustand auf 30 %. 2012 schlugen Yang und Ma den HIGHrISC-Ansatz für die Verwendung in OLEDs vor.^[64] Darauf folgende Versuche im Labormaßstab verliefen mit großem Erfolg.^[58] Seitdem wurden bereits einige Farbstoffe als potentielle HIGHrISC-Emitter beschrieben, wobei die besten von ihnen eine EQE von 11 % erreichen.^[65]

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der TADF liegt darin, dass kein Kompromiss zwischen rISC und Fluoreszenz gefunden werden muss (Abbildung 1.6, rechts). Ein idealer HIGHrISC-Emitter würde neben einer maximalen strahlenden Ratenkonstante (sodass $\eta_{rad} = 1$) auch eine Gleichgewichtslage aufweisen, bei der dieses nahezu vollständig auf Seiten des Singulettzustandes liegt ($\eta_{st} = 1$).^[55] Dazu sollte der T_n energetisch über dem S_1 liegen. Weiterhin könnte ein tiefliegender T_1 -Zustand helfen Populationsverluste via IC zu vermeiden.

Zusammenfassend bietet der HIGHrISC-Ansatz im Vergleich zur TADF oder Phosphoreszenz folgende wesentliche Vorteile:

- hohe Quanteneffizienz, da η_{st} und η_{rad} maximal werden können
- erhöhte Stabilität und Helligkeit, weil langlebige Zustände nicht besetzt werden
- niedrigere Kosten, da keine Metalle wie Platin, Iridium oder Kupfer benötigt werden
- schmalbandige Emission infolge der lokalen Anregung
- geringer Herstellungsaufwand durch den Einsatz niedermolekularer Substanzen anstelle von Komplex- oder CT-Verbindungen
- gute Umweltverträglichkeit durch den Verzicht auf Schwermetalle

Demgegenüber steht ein prinzipieller Nachteil:

- verminderte Energieeffizienz infolge einer *down-conversion*

Auch wenn ein energetisch über dem S_1 liegender oberer Triplettzustand für die Gleichgewichtslage und damit η_{rad} förderlich ist, so führt dies zwangsläufig zu einem nicht-strahlenden Energieabbau und einer geringeren Gesamteffizienz Φ_{OLED} .

1.4 Ziele und Gliederung dieser Arbeit

Frühere Arbeiten der Gruppe um Gilch behandelten – zunächst ohne einen Bezug zu OLED-Anwendungen – aromatische Carbonyle (Abbildung 1.8) bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften nach

²⁰ Die Ergebnisse dieser Vorarbeiten zur Photophysik von Thioxanthon werden zu Beginn des Kapitels 7 noch einmal genauer dargestellt.

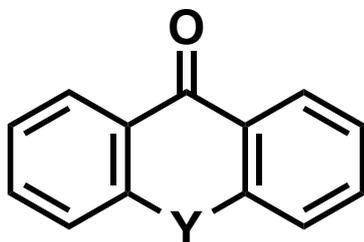


Abbildung 1.8: Struktur aromatischer Carbonyle im Sinne dieser Arbeit: Y = O (Xanthon), Y = S (Thioxanthon, TX), Y = NH (Acridon, AC)

²¹ Melhuish berichtete für Acridon in Ethanol eine Quantenausbeute von 83 %;^[70] Siegmund und Bendig für das Derivat *N*-Methylacridon 99 % in Methanol.^[71] Beide Werte wurden im Rahmen dieser Arbeit widerlegt.

elektronischer Anregung.^[66,67,68] Dabei wurde für Thioxanthon ein Gleichgewicht zwischen oberem Triplett- und strahlendem Singulettzustand beobachtet wie es für HIGHrISC-Emitter benötigt würde.²⁰ Später wurde analog zu den Studien von Wilson^[63] die prinzipielle Eignung von Thioxanthon als OLED-Emitter mit Hilfe eines Sensibilisierungsexperiments nachgewiesen.^[39] Die experimentellen Ergebnisse konnten inzwischen auch von Penfold et al. durch quantenchemische Rechnungen untermauert werden.^[59]

Bei den bisher beschriebenen HIGHrISC-Emittern handelt es sich fast ausschließlich um größere Donor-Akzeptor-Systeme, ähnlich den TADF-Emittern.^[65] Mit der prinzipiellen Eignung von aromatischen Carbonylen wie Thioxanthon ergibt sich damit erstmals die Möglichkeit sehr einfache Moleküle als OLED-Emitter einzusetzen. Allerdings ist Thioxanthon mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{fl} = \eta_{rad} = 0,12$ nicht als solcher geeignet.^[69] Die strukturverwandten Acridone könnten hier als deutlich stärker fluoreszierende Farbstoffe²¹ einen Durchbruch ermöglichen. Quantenchemische Rechnungen^[72] und erste Vorarbeiten^[73] legen nahe, dass auch in dieser Substanzklasse ein HIGHrISC-Verhalten vorliegt.

Ziel dieser Arbeit ist es daher den HIGHrISC-Ansatz auf Basis von aromatischen Carbonylen durch die Identifizierung geeigneter Derivate weiterzuentwickeln. Dazu werden in den nächsten Kapiteln zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen näher erläutert und die experimentellen Verfahren dargelegt. In Kapitel 5 erfolgt die Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeiten aufgebauten und für den Nachweis eines HIGHrISC-Verhaltens zentralen Experiments für zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie. Dies war nötig geworden, weil derartige Experimente bisher nur bei einem Kooperationspartner im Ausland erfolgen konnten. Ein indirekter Nachweis kann begrenzt auch mit Mitteln der stationären Spektroskopie erfolgen. Hierzu sind jedoch ausgiebige Korrekturen nötig, die dieses Verfahren verkomplizieren. Die methodischen Voruntersuchungen, welche in diesem Zusammenhang nötig waren, sind in Kapitel 6 zusammengefasst.

Das Screening vieler verschiedener aromatischer Carbonyle aus der Klasse der Thioxanthonen und Acridone erfolgte primär in Hinblick auf die Verbesserung der Emissionseigenschaften. Gesucht wurde eine Verbindung mit möglichst großer Fluoreszenzquantenausbeute und Emission im *deep-blue*-Bereich. Die Ergebnisse dieses Screenings sind in Kapitel 7 beschrieben. Daraufhin wurden für vielversprechende Substanzen zunächst mittels direkter Anregung die Erfüllung notwendiger Voraussetzungen – z. B. des Gleichgewichts zwischen T_n - und S_1 -Zustand – überprüft (Kapitel 8). Abschließend wurden einige Derivate auch mittels sensibilisierter Anregung auf ihre Fähigkeit als HIGHrISC-Farbstoff untersucht (Kapitel 9).

Die Arbeit schließt mit einem zusammenfassenden Ausblick zur Zukunft von aromatischen Carbonylen als OLED-Emitter und möglichen Anwendungen abseits dieser Technologie.

2 Theoretische Grundlagen

»Eigentlich ist bereits alles gesagt worden,
nur halt noch nicht von jedem.«

UNBEKANNT

Auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie gründet sich die Spektroskopie. Die dabei stattfindenden oder nachfolgenden photophysikalischen Prozesse sollen in diesem Kapitel soweit erläutert werden, wie es für das Verständnis dieser Arbeit nötig ist. Die Erläuterungen beschränken sich deshalb auf organische Chromophore in kondensierter Materie und deren Wechselwirkung mit UV- und sichtbarem Licht. Für detailliertere bzw. darüber hinausgehende Beschreibungen sei auf die Standardwerke der Photochemie verwiesen.^[14,15,25,74]

2.1 Photophysik organischer Chromophore

Im thermischen Gleichgewicht sind die elektronisch angeregten Zustände organischer Moleküle in guter Näherung nicht besetzt. Stattdessen liegt nur der Grundzustand vor, bei dem es sich in der Regel um einen Singulettzustand handelt (S_0). Durch die Absorption von ultraviolettem oder sichtbarem Licht kommt es zur Besetzung elektronisch angeregter Zustände der selben Spinmultiplizität (S_1, \dots, S_n). Innerhalb dieser Zustände kann es zu einem Energieverlust durch Schwingungsrelaxationen (VR) kommen. Anschließend sind isoenergetische Übergänge in andere elektronische Zustände möglich. Findet ein solcher Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität statt, handelt es sich um eine *internal conversion* (IC), bei einem Wechsel der Multiplizität (z. B. $S_1 \rightarrow T_1$) liegt ein *intersystem crossing* (ISC) vor. Die Rückkehr in den Grundzustand kann des Weiteren strahlend über die Emission von Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzphotonen erfolgen. Darüber hinaus sind auch bereits angeregte, elektronische Zustände zur Absorption von Photonen fähig. Dies führt zu sogenannten transienten Absorptionen (TA).

Abbildung 2.1 bietet einen Überblick über die soeben aufgeführten Prozesse. Die Zeitskalen,¹ auf denen diese Prozesse zumeist ablaufen, können Tabelle 2.1 entnommen werden.

Tabelle 2.1: Typische Zeitskalen photo-physikalischer Prozesse^[15]

Prozess	Zeitskala
Absorption	$\mathcal{O}(1 \text{ as})$
VR & IVR	$\mathcal{O}(100 \text{ fs}) - \mathcal{O}(1 \text{ ps})$
IC	$\mathcal{O}(1 \text{ ps}) - \mathcal{O}(1 \mu\text{s})$
ISC	$\mathcal{O}(1 \text{ ps}) - \mathcal{O}(1 \mu\text{s})$
ISC ($T_1 \rightarrow S_0$)	$\mathcal{O}(1 \text{ ms}) - \mathcal{O}(1 \text{ s})$
Fluoreszenz	$\mathcal{O}(1 \text{ ns}) - \mathcal{O}(10 \text{ ns})$
E-Typ-Fluoreszenz	$\mathcal{O}(100 \text{ ns}) - \mathcal{O}(100 \mu\text{s})$
P-Typ-Fluoreszenz	$\mathcal{O}(1 \mu\text{s}) - \mathcal{O}(1 \text{ ms})$
Phosphoreszenz	$\mathcal{O}(1 \mu\text{s}) - \mathcal{O}(1 \text{ ms})$

¹ In dieser Arbeit wird das Landau-Symbol \mathcal{O} zur Angabe der Größenordnung k einer physikalischen Größe Q in der Notation $Q \in \mathcal{O}(k \cdot \dim Q)$ verwendet werden.

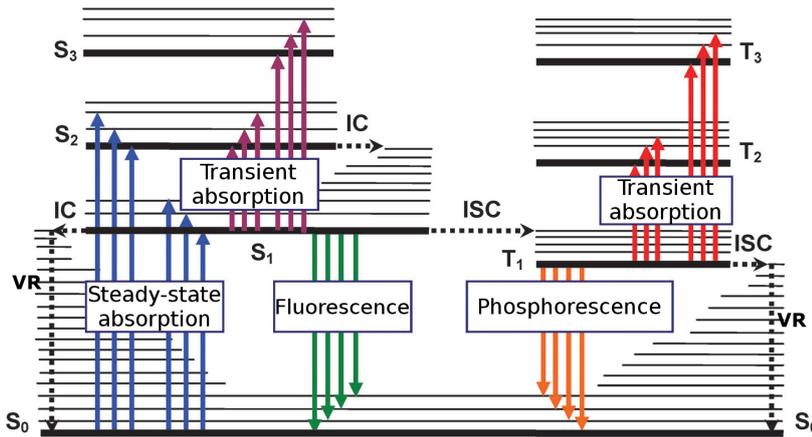


Abbildung 2.1: Jablonski-Diagramm: Nach Anregung in einen höheren Singulett-Zustand (blau) kann es zu strahlungslosen Übergängen in andere elektronische Zustände kommen (gepunktet). Strahlende Übergänge aus dem untersten Singulett- (grün) oder Triplettzustand (orange) sowie Schwingungsrelaxationen führen zu einer Rückbildung des Grundzustands. Transiente Absorptionen (lila, rot) sind bei ausreichend hoher Photonendichte ebenfalls möglich. Verändert entnommen aus Ref. [75].

2.1.1 Absorption und Emission

Absorption

Die Absorption eines Photons erfordert, dass dessen Energie exakt der zu überwindenden Energiedifferenz zwischen dem initialen Zustand i und dem finalen Zustand f entspricht (vgl. hierzu Gleichung 1.1). Ist diese Resonanzbedingung erfüllt, kommt es zur Besetzung des Zustands f . Damit einher geht eine nahezu instantane Umverteilung der Elektronendichte. Die deutlich schwereren Atomkerne verändern ihre relative Position vorerst nicht (Born-Oppenheimer-Näherung).^[25] Bezüglich der Geometrie des Grundzustands erfolgt die elektronische Anregung also rein vertikal zwischen den Potentialflächen der Zustände i und f . Innerhalb dieser Potentialflächen befinden sich diskrete Schwingungsniveaus, welche im Zuge der Photonenabsorption besetzt werden könnten. Eine quantitative Beschreibung der Wahrscheinlichkeit, mit der dies geschieht, liefern die Franck-Condon-Faktoren (FC).^[25] Diese hängen vom Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen der beiden beteiligten Zustände ab. Ist deren Überlappungsintegral klein, gilt dies auch für den FC-Faktor; ein Übergang zwischen diesen Zuständen ist damit unwahrscheinlich. Die Betrachtung der FC-Faktoren für verschiedene Übergänge zwischen den Potentialkurven, erklärt die Form der spektroskopisch beobachteten Absorptionsbanden (vgl. Abbildung 2.2). Der Übergang mit dem größtem FC-Faktor entspricht dabei dem Absorptionsmaximum.

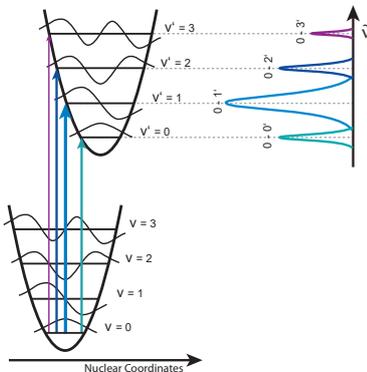


Abbildung 2.2: Verdeutlichung des Franck-Condon-Prinzips. Die Potentialkurven der zwei beteiligten Zustände sind harmonisch genähert. Ausgehend vom Schwingungsgrundzustand $v = 0$ erfolgt der Übergang in verschiedene Schwingungsniveaus $v' = 0', 1',$ etc. Die Stärke der Übergänge ist oben rechts qualitativ aufgetragen. Verändert entnommen aus Ref. [76].

Im Rahmen des Franck-Condon-Prinzips werden einzelne vibronische Übergänge betrachtet. Die Integration über diese liefert eine als Einsteinkoeffizient bezeichnete Übergangswahrscheinlichkeit, welche die zwei beteiligten elektronischen Zustände nur in ihrer Gesamtheit berücksichtigt. Für die induzierte Absorption $i \rightarrow f$ ist der Einsteinkoeffizient B_{if} gegeben als

$$B_{if} = \frac{\ln 10 c}{h N_A} \int \frac{\epsilon(v)}{v} dv \tag{2.1}$$

mit der Avogadro-Konstanten N_A und den molaren Absorptionskoeffizienten ϵ .^[25] Diese sind anders als FC-Faktoren oder Einsteinkoeffizienten direkt spektroskopisch zugänglich. Gemäß des Lambert-Beer'schen-Gesetzes (Gleichung 2.2) handelt es sich dabei um den Proportionalitätsfaktor zwischen Konzentration der zur Absorption fähigen Moleküle c und der Absorption A . Letztere ergibt sich prinzipiell über die Anzahl der absorbierten Photonen.² Weiterhin geht die Wegstrecke d , auf der es zur Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kommt, ein.

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

Der infolge der Absorption besetzte Zustand f lässt sich im Rahmen der Molekülorbitaltheorie über seinen Orbitalcharakter beschreiben.^[74] Hierbei wird angenommen, dass sich aus Atomorbitalen von kovalent gebundenen Atomen mittels Linearkombination Molekülorbitale (MOs) bilden lassen. Die Linearkombination liefert sowohl energetisch abgesenkte, bindende Orbitale als auch energetisch angehobene, anti-bindende³ Orbitale. Entlang der Bindungsachse liegende MOs gelten dabei als σ -, senkrecht auf der Bindungsachse stehende MOs als π -Orbitale. In Molekülen mit Heteroatomen können weiterhin freie Elektronenpaare in nicht-bindenden n -Orbitalen vorliegen.

Kommt der angeregte Zustand dadurch zustande, dass ein Elektron von einem nicht-bindenden n -Orbital in ein π^* -Orbital überführt wird, hat der Zustand f einen $n\pi^*$ -Charakter. Über die Multiplizität des Zustands, lässt sich ferner angeben, ob der Übergang unter Änderung des Elektronenspins erfolgte. Ist dies der Fall, ergäbe sich in diesem Beispiel ein $^3n\pi^*$ -Zustand.

Stimulierte Emission

Analog zur Absorption, bei der ein Resonanzphoton den Übergang $i \rightarrow f$ induziert, kann bei bereits angeregten Molekülen der Umkehrprozess $f \rightarrow i$ induziert werden. Das angeregte Molekül bildet dabei unter Abgabe eines Photons derselben Resonanzwellenlänge seinen Grundzustand zurück. Für den Einsteinkoeffizienten B_{fi} dieser stimulierten Emission (SE) gilt $B_{fi} = B_{if}$, d. h. stimulierte Emission und induzierte Absorption erfolgen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit.^[25] Allerdings erfordert die SE das Vorhandensein eines Resonanzphotons innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Dies ist regelmäßig nur bei zeitaufgelösten Experimenten gegeben; für im thermischen Gleichgewicht durchgeführte stationäre Experimente ist die SE nicht relevant.⁴

Spontane Emission

Die spontane Emission kann in Abwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes geschehen. Als Störung genügen hierzu Nullpunktsfluktuationen des elektromagnetischen Feldes.^[25] Die Über-

² Die konkrete messtechnische Realisierung wird in Kapitel 3.2 dargelegt.

³ Diese werden zur Unterscheidung mit einem * markiert.

⁴ Besondere technische Bedeutung hat die stimulierte Emission durch die Entwicklung von Lasern erlangt. Deren Funktionsprinzip basiert im Wesentlichen auf der mittels stimulierter Emission gezielt herbeigeführten Verstärkung elektromagnetischer Strahlung (vgl. Kapitel 3.1).

gangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission beträgt

$$A_{fi} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{if}. \quad (2.3)$$

Im Gegensatz zu den induzierten Prozessen Absorption und stimulierte Emission weist die spontane Emission keine Vorzugsrichtung auf.

Die Ratenkonstante der strahlenden Relaxation k_{rad}^{SB} lässt sich mit Hilfe einer von Strickler und Berg^[77] sowie Birks und Dyson^[78] hergeleiteten Beziehung abschätzen:

$$k_{rad}^{SB} = \frac{8\pi c \ln 10}{N_A} \cdot \frac{n_f^3}{n_i} \cdot \frac{g_f}{g_i} \cdot \frac{\int F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int F(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-3} d\tilde{\nu}} \cdot \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

Aus Gleichung 2.3 folgt, dass ein Zusammenhang zwischen Übergangswahrscheinlichkeit von spontaner Emission und Absorption existiert. Diesen Zusammenhang berücksichtigt die Strickler-Berg-Beziehung über das Integral der (auf ihre Frequenzabhängigkeit korrigierten) Absorptionskoeffizienten ε . Über das (ebenfalls korrigierte) Fluoreszenzspektrum $F(\tilde{\nu})$ wird die spektrale Lage der Emission berücksichtigt. g_i und g_f geben die vibronische Entartung des initialen bzw. finalen Zustandes an. Im Regelfall wird vereinfachend von $g_i \approx g_f$ ausgegangen. Eine nur geringe spektrale Verschiebung von Absorption und Emission vorausgesetzt, sollte der Brechungsindex n im betrachteten Bereich keine Dispersion aufweisen. Der Term n_f^3/n_i vereinfacht sich dann zu n^2 .

Die Quantenausbeute der Fluoreszenz Φ_{fl} ist über das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen, N_{em} und N_{abs} , definiert. Alternativ ergibt sie sich aus dem Verhältnis der strahlenden Relaxation an der Gesamtheit aller möglichen Relaxationsprozesse des angeregten Zustandes.

$$\Phi_{fl} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{IC} + k_{ISC} + \dots} \quad (2.5)$$

Da die Lebensdauer über den Kehrwert der Summe aller deaktivierenden Ratenkonstanten gegeben ist ($\tau = 1/k$), ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Phi_{fl} = k_{rad} \cdot \tau_{fl} \quad (2.6)$$

Aus einer Abschätzung der strahlenden Ratenkonstante nach Gleichung 2.4 lässt sich bei bekannter Fluoreszenzquantenausbeute⁵ die Lebensdauer des emittierenden Zustandes vorhersagen.

Die der Absorption nachfolgenden Schwingungsrelaxationen führen dazu, dass in elektronisch angeregten Zuständen primär der Schwingungsgrundzustand besetzt ist. Wurde in einen höheren Zustand S_n angeregt, folgen wiederholt IC und VR bis der Schwingungsgrundzustand des niedrigsten angeregten Zustandes eingestellt wurde. Gemäß des Energielückengesetzes (siehe Kapitel 2.1.3) verläuft

⁵ Zur Bestimmung von Φ_{fl} siehe Kapitel 3.3 und 4.3.2.

erst die zuletzt stattfindende IC von S_1 nach S_0 mit ausreichend geringen Raten, sodass die strahlende Relaxation mit dieser in Konkurrenz treten kann. Eine Fluoreszenzemission ist also nur aus dem untersten elektronisch angeregten Zustand zu erwarten (Regel von Kasha).⁶ Daraus folgt nach Vavilov eine Unabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Anregungswellenlänge.^[14]

⁶ Jedoch existiert zu dieser Regel eine Vielzahl an Ausnahmen.^[15]

Verzögerte Fluoreszenz

Eine spontane Emission kann erwartungsgemäß nur während der Lebensdauer des jeweiligen angeregten Zustandes erfolgen. Sobald dieser entweder strahlend und/oder nicht-strahlend in den Grundzustand relaxiert ist, kann es zu keiner weiteren Fluoreszenz kommen. Erfolgte die Entvölkerung jedoch in einen anderen transienten Zustand, liegen weiterhin elektronisch angeregte Moleküle vor, die zu einer Emission fähig sein könnten. Infolge der Regel von Kasha ist der einzige relevante Zustand, der als Intermediat agieren könnte, der T_1 -Zustand. Ein reverses ISC von diesem zurück ist im Regelfall ungünstig (vgl. Ausführungen in Kapitel 2.1.3). Ist die Energielücke zwischen T_1 - und strahlendem S_1 -Zustand jedoch sehr klein, reicht die thermische Energie zur Besetzung der isoenergetischen Schwingungsniveaus des T_1 . Bei ausreichend kleiner Energielücke können reverses Intersystem Crossing und Intersystem Crossing mit ähnlich hohen Ratenkonstanten, k_{rISC} und k_{ISC} , ablaufen. Dadurch wird der strahlende Zustand teilweise erneut bevölkert und kann eine verzögerte Fluoreszenz emittieren.⁷

Quantitativ lässt sich die Ratenkonstante k_{rISC} störungstheoretisch beschreiben^[52] oder vereinfachend ein Arrhenius-Verhalten annehmen:^[79]

$$k_{rISC} = \frac{1}{3} \cdot k_{ISC} \cdot e^{-\frac{E^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.7)$$

Die für den Prozess zu überwindende Aktivierungsenergie E^\ddagger wird vereinfachend meist durch die Energiedifferenz ΔE zwischen T_1 - und S_1 -Zustand genähert. Letztere ist stets das Doppelte der Austauschenergie.^[74] Deren Minimierung ist deshalb – wie in Kapitel 1 ausführlich dargelegt – wesentlich für die Entwicklung effizienter TADF-Emitter.

Damit es zu einer verzögerten Fluoreszenz kommen kann, muss die Bevölkering des intermediären T_1 -Zustandes schnell genug ablaufen, dass sie mit der Entvölkerung des S_1 konkurrieren kann. Die Ratenkonstanten dieser Prozesse müssen somit mindestens ähnlich sein. Ist die Einstellung des thermischen Gleichgewichts zwischen S_1 - und T_1 -Zustand mit der Ratenkonstanten $k_{ISC} + k_{rISC}$ schneller als die Emission mit k_{rad} , gilt für das Verhältnis von verzögerter zu prompter Fluoreszenz:^[79]

$$K = \frac{[S_1]}{[T_1]} = \frac{k_{rISC}}{k_{ISC}} = \frac{k_{TADF}}{k_{rad}} \quad (2.8)$$

⁷ Wie eingangs erwähnt, ist diese auch als *E-type fluorescence* oder TADF bekannt.

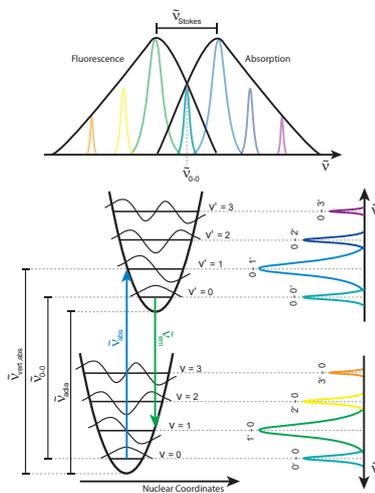


Abbildung 2.3: Entstehung der Bild-Spiegelbild-Beziehung. Verändert entnommen aus Ref. [76].

⁸ Ist die *mirror image rule* nicht erfüllt, kann dies ein Indiz für eine Ausnahme der Regel von Kasha darstellen.

⁹ Die adiabatische Anregungsenergie $\tilde{\nu}_{adia}$ ist die Energiedifferenz zwischen den Minima der Potentialflächen der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände.

Sofern die verzögerte Fluoreszenz den einzigen Desaktivierungskanal des T_1 -Zustandes darstellt, ist deren Ratenkonstante k_{TADF} also proportional zum Besetzungsverhältnis K der beteiligten Zustände.

Spektrale Charakteristika von Absorptions- und Emissionsbanden

Die Form der Fluoreszenzbande lässt sich analog zu den Ausführungen zur Absorption über das Franck-Condon-Prinzip plausibel machen (Abbildung 2.3). Besonders ist dabei, dass sowohl Absorption als auch Emission zwar in verschiedene Schwingungsniveaus des finalen Zustandes erfolgen, der Ausgangspunkt in beiden Fällen aber primär der Schwingungsgrundzustand des initialen Zustandes ist. Betrachtet man nur die Absorption des emittierenden Zustandes, ergeben sich ähnliche FC-Faktoren für die Absorption in $(0 \rightarrow v')$ und Emission aus $(v' \rightarrow 0)$ bestimmten Schwingungsniveaus v . Die Folge ist eine Bild-Spiegelbild-Beziehung zwischen Absorption und Fluoreszenz, welche als *mirror image rule* bekannt ist.⁸ Die spektrale Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum wird als Stokes-Shift bezeichnet und liegt typischerweise bei $\mathcal{O}(10^3 \text{ cm}^{-1})$.^[80]

Einen gemeinsamen Übergang stellt jener zwischen den Schwingungsgrundzuständen $(0 - 0')$ dar. Dieser ist sowohl im Absorptions- als auch im Fluoreszenzspektrum bei der gleichen Wellenlänge enthalten und weist prinzipbedingt in beiden Richtungen den gleichen FC-Faktor auf. Aus dem Schnittpunkt der beiden Spektren lässt sich diese 0-0-Übergangsenergie $\tilde{\nu}_{0-0}$ bestimmen. Nimmt man vereinfachend an, dass die Nullpunktsenergien der beiden elektronischen Zustände gleich sind, entspricht die 0-0-Übergangsenergie ungefähr der adiabatischen Anregungsenergie⁹ vom S_0 in den fluoreszierenden Zustand.^[25]

Lösungsmiteleinfluss

In Folge des FC-Prinzips werden für die Absorption und Emission in verschiedene Schwingungsniveaus unterschiedlich stark ausgebildete Übergänge (Progressionen) erwartet. Absorptions- bzw. Emissionsspektren sollten also strukturiert sein. Derartige Schwingungsprogressionen sind regelmäßig aber nur in der Gasphase deutlich zu erkennen. In kondensierter Materie führen intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zu lokal unterschiedlichen Umgebungen der einzelnen Moleküle. Die Absorptions- und Emissionsenergien sind dementsprechend breiter verteilt. In unpolaren Lösungsmitteln sind die vorherrschenden van-der-Waals-Wechselwirkungen eher schwach und Schwingungsprogressionen teilweise zu beobachten.^[80] Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit polaren oder protischen Lösungsmitteln bewirken deutlich stärkere Verbreiterungen und Schwingungsprogressionen sind oft nicht zu erkennen.^[80]

Im Vergleich zum Vakuum vermögen polare Lösungsmittel eine Stabilisierung elektronischer Zustände zu verursachen. Dies erfolgt durch die Wechselwirkung des elektrischen Dipolmoments des Mo-

leküls mit den Dipolen der Lösungsmittelmoleküle. Sind die Dipolmomente von Grund- und angeregtem Zustand, μ_{GS} und μ_{ES} , unterschiedlich, führt dies zu spektralen Verschiebungen (Solvatochromie). Ist $\mu_{GS} > \mu_{ES}$ wird der Grundzustand stärker stabilisiert als der angeregte Zustand und die Energiedifferenz zwischen diesen ist im Vergleich zur Situation im Vakuum vergrößert (Abbildung 2.4). Die Folge ist eine hypsochrome Verschiebung der Absorption (negative Solvatochromie, Blauverschiebung). Umgekehrt verhält es sich für $\mu_{GS} < \mu_{ES}$. Dann wird der angeregte Zustand stärker stabilisiert und die Energiedifferenz gesenkt. Die Absorption ist diesem Fall bathochrom verschoben (positive Solvatochromie, Rotverschiebung).

Neben der Änderung des Dipolmoments seitens des solvatisierten Moleküls und der Polarität des Lösungsmittels, hat auch dessen Protizität einen Einfluss auf die Solvatochromie. Protische Lösungsmittel vermögen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, die einen starken Beitrag zur Solvationsenergie leisten können. Bei Molekülen mit Heteroatomen ist im n -Orbital die Elektronendichte partiell auf dem Heteroatom lokalisiert und fördert die Ausbildung von H-Brücken. Die damit einhergehende Stabilisierung des n -Orbitals führt zu einer negativen Solvatochromie von $n\pi^*$ -Übergängen in protischen Lösungsmitteln.^[14]

Weiterhin verursacht die Solvataion auch eine relative Verschiebung von Absorptions- und Emissionsbanden zueinander: Im thermischen Gleichgewicht befinden sich die umgebenden Lösungsmittelmoleküle in der energetisch günstigsten Orientierung um das im Grundzustand befindliche Molekül. Durch die Absorption von Licht wird ein elektronisch angeregter Zustand gebildet und im Zuge dessen die Elektronendichte innerhalb des Moleküls umverteilt. Gemäß des FC-Prinzips erfolgt der elektronische Übergang zunächst vertikal, sodass die umgebenden Lösungsmittelmoleküle nun in einer energetisch ungünstigen Orientierung vorliegen (Abbildung 2.5). Es kommt zu einer anschließenden Reorganisation des Lösungsmittels und einer Stabilisierung des elektronisch angeregten Zustands. Diese dielektrische Relaxation findet je nach Lösungsmittel innerhalb von $\mathcal{O}(100 \text{ fs}) - \mathcal{O}(10 \text{ ps})$ statt.^[81,82] Bei ausreichend hoher Zeitauflösung lassen sich entsprechende spektrale Verschiebungen experimentell beobachten.^[14] Die Emission erfolgt ebenfalls vertikal, sodass nach Rückkehr in den Grundzustand erneut eine energetisch ungünstige Orientierung der Lösungsmittelmoleküle vorliegt, die eine Reorganisation nötig macht. Je nach Stärke der Änderung des Dipolmoments zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist die Solvationsenergie unterschiedlich groß. Die Folge sind größere Energiedifferenzen zwischen Absorption und Emission. Moleküle mit stark unterschiedlichen Dipolmomenten im Grund- und angeregtem Zustand weisen daher einen besonders großen Stokes-Shift auf.

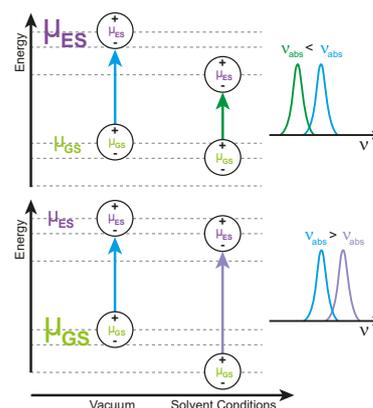


Abbildung 2.4: Ursache der Solvatochromie. Oben: Ist das Dipolmoment des angeregten Zustands größer als jenes des Grundzustands, wird dieser stärker stabilisiert. Die Folge ist eine Rotverschiebung der Absorption. Unten: Ist das Dipolmoment im Grundzustand größer als im angeregten Zustand erfolgt eine Blauverschiebung. Verändert entnommen aus Ref. [76].

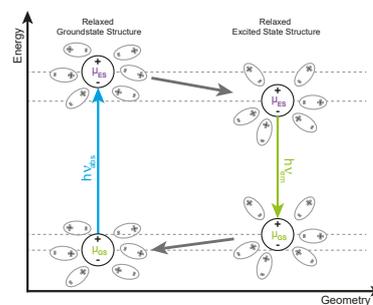


Abbildung 2.5: Ursache der dielektrischen Relaxation. Nach vertikaler Anregung eines Moleküls erfolgt die Reorganisation der umgebenden Lösungsmittelmoleküle. Der angeregte Zustand wird dabei um die frei werdende Solvationsenergie abgesenkt. Für die vertikale Emission findet ein analoger Vorgang statt. Verändert entnommen aus Ref. [76].

2.1.2 Abbau und Umverteilung von Schwingungsenergie

Unmittelbar nach der elektronischen Anregung ist gemäß des Franck-Condon-Prinzips mit hoher Wahrscheinlichkeit ein höheres Schwingungsniveau des elektronischen Zustands besetzt. Diese überschüssige Schwingungsenergie kann anschließend innerhalb derselben Potentialfläche energetisch umverteilt oder abgebaut werden. Einerseits passiert dies indem Schwingungsenergie von einem hohen Schwingungsniveau auf mehrere energetisch niedrigere Schwingungsniveaus verteilt wird. Dieser rein intramolekulare Prozess (*intramolecular vibrational redistribution, IVR*) ist von der Umgebung unabhängig und auch in der Gasphase uneingeschränkt möglich.^[15]

Außerdem besteht in kondensierter Phase die Möglichkeit Schwingungsenergie innerhalb weniger Pikosekunden durch Stöße an umgebene Moleküle (insb. Lösungsmittelmoleküle) abzugeben.^[14] Nach einer solchen Schwingungsrelaxation (*vibrational relaxation, VR*) befindet sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand desselben elektronischen Zustands.

2.1.3 Nicht-strahlende Prozesse

Strahlungslose Prozesse zwischen zwei elektronischen Zuständen erfolgen prinzipiell isoenergetisch. Dabei findet der Übergang – infolge der schnell ablaufenden VR – zumeist vom Schwingungsgrundzustand des einen in höhere Schwingungszustände des anderen Zustandes statt. Letztere weisen entsprechend ihrer Schwingungsquantenzahl v viele Knoten bzw. Vorzeichenwechsel auf. Die FC-Faktoren der Übergänge eines Schwingungsgrundzustands ($v = 0$) in einen Zustand mit $v \gg 0$ sind daher tendenziell gering.¹⁰ Mit steigender Energiedifferenz der beiden elektronischen Zustände steigt auch die Quantenzahl der beteiligten Schwingungsniveaus. Dies hat niedrigere FC-Faktoren und damit eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit zur Folge. Die Ratenkonstante solcher nicht-strahlender Prozesse k_{nr} sinkt deshalb mit steigender Energielücke ΔE . Diese Regel ist als Energielückengesetz bekannt.^[74,83]

Der energetische Abstand elektronischer Zustände nimmt üblicherweise nach oben hin ab. Dies führt dazu, dass Prozesse zwischen höheren elektronischen Zuständen (z. B. $S_3 \rightarrow S_2$ oder $S_1 \rightarrow T_2$) schneller ablaufen als der Übergang in den elektronisch tiefsten Zustand (z. B. $S_1 \rightarrow S_0$ oder $T_1 \rightarrow S_0$).

Eine präzisere quantenmechanische Beschreibung kann im Zuge der zeitabhängigen Störungstheorie erfolgen.¹¹ Die Ratenkonstante des nicht-strahlenden Prozesses $i \rightarrow f$ lässt sich darin durch Anwendung Fermis goldener Regel nach Gleichung 2.9 ausdrücken.

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{H}_{if}|^2 \langle FC \cdot \rho_f \rangle_T \quad (2.9)$$

¹⁰ Anders verhält sich dies, wenn der Ausgangszustand selbst eine große Schwingungsquantenzahl aufweist. In einem solchen Fall verfügen beide Zustände über Maxima an den Rändern der Wellenfunktionen. Diese führen dann zu einem vergleichsweise großen Überlappungsintegral und damit großem FC-Faktor. Bedingung ist allerdings das Vorliegen eines sogenannten „heißen“, also thermisch angeregten, Zustandes.

¹¹ Diese würde den Rahmen der vorliegenden Dissertation weit übersteigen und wird deshalb nur kurz umrissen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich beispielsweise in Referenz [74].

ρ_f ist dabei die Zustandsdichte des finalen Zustands und \mathcal{H}_{if} das Matrixelement der den Prozess vermittelnden Störung.¹² Das Produkt $FC \cdot \rho_f$ stellt die Franck-Condon gewichtete Zustandsdichte FCWD dar. Für $T > 0$ sind mehrere Schwingungszustände gleichzeitig besetzt, sodass eine thermische Mittlung als $\langle FCWD \rangle_T$ sinnvoll ist.

Wie bereits beschrieben führen die mit steigender Energielücke sinkenden FC-Faktoren FC zu einer Minderung der Ratenkonstante. Der dem entgegengesetzte Anstieg der Zustandsdichte mit ΔE ist dabei geringer als die Abnahme der FC-Faktoren, sodass letztere Abhängigkeit überwiegt. Dass der umgekehrte Prozess $i \leftarrow f$ unwahrscheinlich ist, begründet der Zusammenhang von Ratenkonstante und Zustandsdichte, da $\rho_i \ll \rho_f$. Ein strahlungsloser Übergang vom energetisch tieferen Zustand f in den energetisch höher liegenden Zustand i ist deshalb auch bei Vorliegen eines heißen i -Zustandes entropisch ungünstig.

Internal Conversion

Der nicht-strahlende Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen der gleichen Multiplizität wird als *internal conversion* (IC) bezeichnet. Ausgangspunkt dieses Prozesses ist dabei der Schwingungsgrundzustand, da die der Anregung folgende Schwingungsrelaxation sehr schnell ist. Der eigentliche Übergang in einen anderen elektronischen Zustand erfolgt isoenergetisch in ein höheres Schwingungsniveau des unteren Zustands. Die elektronische Anregungsenergie wird dabei in Schwingungsenergie umgewandelt. Anschließend kommt es erneut zu einer schnellen VR, die den Schwingungsgrundzustand des unteren elektronischen Zustands herstellt.

Voraussetzung für eine IC sind Wechselwirkungen zwischen Kern- und Elektronenbewegungen. Bei solchen vibronischen Kopplungen (\mathcal{H}_{if} im Sinne obiger Gleichung) beeinflusst der Impuls der Atomkerne die elektronischen Wellenfunktionen. Die Elektronendichteverteilung wird dadurch verzerrt. Führt diese Verzerrung zu einer Annäherung der Wellenfunktion des initialen Zustands an jene des finalen Zustands, wird die Ratenkonstante k_{nr} groß.^[74]

Intersystem Crossing

Findet ein nicht-strahlender Übergang zwischen elektronischen Zuständen unter Umkehrung des Elektronenspins statt, handelt es sich um ein *intersystem crossing* (ISC). Für diesen Prozess gelten die vorherigen Ausführungen zur Internal Conversion analog. Im Sinne Fermis goldener Regel unterscheiden sich IC und ISC nur in der für die Vermittlung nötigen Störung. Für ein ISC handelt es sich bei dieser Störung in der Regel um eine Spin-Bahn-Kopplung (*spin-orbit coupling*, SOC). Dabei wechselwirken die magnetischen Momente des Spindrehimpulses des Elektrons \hat{s} und des Bahndrehimpulses des Elektrons um den Atomkern \hat{l} . Die notwendige Änderung der Spin-

¹² Dieses ergibt sich aus den Gesamtwellenfunktionen der beteiligten Zustände ψ_i und ψ_f sowie dem Störungs- oder Kopplungsoperator \hat{H} :

$$\mathcal{H}_{if} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_f \rangle$$

Die Störung wird in der Beschreibung nach Fermi als zeitunabhängig angesehen.^[83] Modifizierte Formulierungen erlauben auch die Beschreibung periodischer Störungen, wie sie bei Nullpunktsfluktuationen elektromagnetischer Felder vorliegen. Damit ließe sich Gleichung 2.9 auch auf Absorptions- und Emissionsprozesse anwenden.^[74]

¹³ m_l beschreibt die räumliche Orientierung des Orbitals und kann deshalb je nach Wert zu σ -, π - oder n -Orbitalen beitragen.

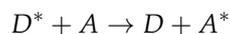
¹⁴ Statt schnell und langsam wird in der Regel von erlaubten und verbotenen Übergängen gesprochen.

quantenzahl s kann dann durch eine Änderung der Magnetquantenzahl des Bahndrehimpulses m_l kompensiert werden.^[83] Im Rahmen der MO-Theorie kann eine Änderung von m_l mit einer Änderung der Natur der beteiligten Orbitale einher gehen.¹³ Mostafa El-Sayed leitete daraus die nach ihm benannten Regeln ab:^[84] Qualitativ ist das ISC schnell, wenn sich die Natur des Zustands ändert (z. B. $^3n\pi^* \rightarrow ^1\pi\pi^*$), und langsam, wenn der Orbitalcharakter unverändert bleibt (z. B. $^3n\pi^* \rightarrow ^1n\pi^*$).¹⁴

Treten neben oder anstelle der Spin-Bahn-Kopplung auch vibronische Kopplungen auf, können auch El-Sayed verbotene Übergänge mit signifikanten Ratenkonstanten ablaufen. Dies gilt beispielsweise für Psoralen im wässrigen Medium.^[85] Auch bei den bereits erwähnten TADF-Emittern sind vibronische Kopplungen zwingend erforderlich, da der Spin-Bahn-Kopplungs-Operator für intramolekulare CT-Zustände null ist.^[52] Die Beschreibung des Intersystem Crossing in solchen Systemen wird dann teilweise durch die Beteiligung von Hyperfeinwechselwirkungen weiter verkompliziert.^[53]

2.2 Energietransferprozesse

Neben den bisher beschriebenen intramolekularen Desaktivierungsprozessen kann es auch zur Desaktivierung per Energieübertrag kommen. Dabei übergibt ein angeregter Donor D^* seine Energie an einen im Grundzustand befindlichen Akzeptor A . Daraufhin liegt der Akzeptor in einem elektronisch angeregten Zustand vor, während der Donor strahlungslos in den Grundzustand relaxiert ist:



Donor und Akzeptor können dabei verschiedene Chromophore eines kovalent gebundenen Systems sein oder als eigenständige Moleküle vorliegen. In letzterem Fall werden anstelle der Begriffe Donor und Akzeptor häufig die Bezeichnungen Sensibilisator und Quencher gewählt.

2.2.1 Kinetische Beschreibung

Ebenso wie Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen eines Chromophors lassen sich auch Energietransferprozesse zwischen elektronischen Zuständen zweier verschiedener Chromophore über Fermis goldene Regel beschreiben. Darauf aufbauend veröffentlichte R. A. Marcus im Jahre 1956 eine Theorie zur Kinetik von Elektronentransferreaktionen.^[86] Sie kann zum Beispiel zur Beschreibung des Ladungsträgertransports in OLEDs angewendet werden.^[23] Die Marcus-Theorie lässt sich jedoch auch allgemein zur Beschreibung nicht-strahlender Energietransferprozesse nutzen.

Marcus geht in seiner Theorie von einem Hochtemperaturlimit aus, d. h. die thermische Energie übersteigt die Energien der relevanten Schwingungszustände deutlich ($h\nu \ll k_B T$). Die FCWD lässt sich

dann über einen Exponentialterm ausdrücken.^[83] Die vermittelnde Störung wird über das Kopplungsmatrixelement zwischen initialen (D^*A) und finalen Zustand (DA^*) \mathcal{H}_{DA} beschrieben. Für die Ratenkonstante des Energietransfers k_{ET} ergibt sich

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} \cdot |\mathcal{H}_{DA}|^2 \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (2.10)$$

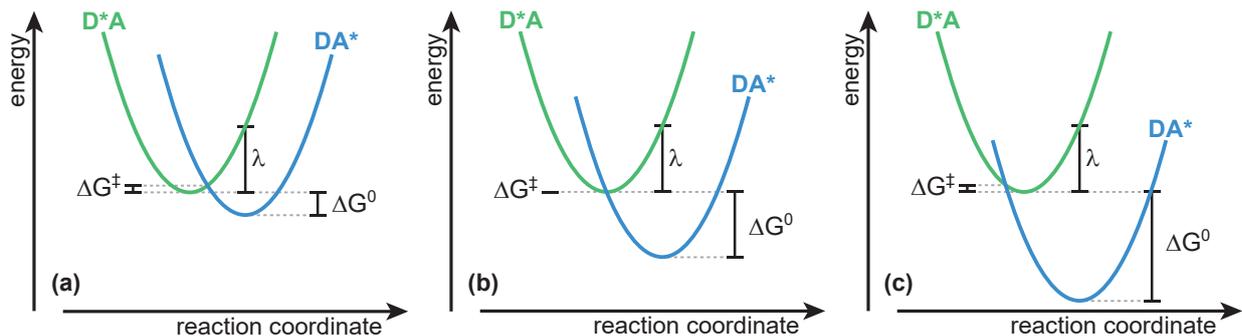
mit der Reorganisationsenergie λ und der Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger . Letztere ist dabei gegeben als

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2.11)$$

mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 .

Die Reorganisationsenergie λ ist diejenige freie Enthalpie, die benötigt wird, das im Ausgangszustand befindliche System auf die Geometrie des finalen Zustands zu überführen. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger beschreibt die für den Energietransfer zu überwindene Aktivierungsbarriere. Abbildung 2.6 bietet eine Veranschaulichung des Zusammenspiels der verschiedenen Größen auf Basis zweier Parabeln, welche den initialen und finalen Zustand entlang der Reaktionskoordinate darstellen. Bei schwach exergonischen Reaktionen ($\Delta G^0 < 0$) muss vom initialen Zustand aus eine Energiedifferenz bis zum Schnittpunkt mit der Parabel des finalen Zustands überwunden werden (a). Wird die freie Reaktionsenthalpie soweit gesenkt, dass diese vom Betrag her der Reorganisationsenergie entspricht, wird die Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger gemäß Gleichung 2.11 null (b). Eine darüber hinausgehende Erniedrigung der Reaktionsenthalpie, also eine weitere Erhöhung der Triebkraft des Prozesses, führt zu einem erneuten Anstieg der Aktivierungsbarriere (c).

Abbildung 2.6: Illustration der Marcus-Theorie. Aufgetragen sind die freie Enthalpien von D^*A (grün) und DA^* (blau) entlang der Reaktionskoordinate für (a) $|\Delta G^0| < \lambda$, (b) $|\Delta G^0| = \lambda$ und (c) $|\Delta G^0| > \lambda$.



Daraus ergibt sich, dass die Ratenkonstante des Energietransfers zwar mit sinkendem ΔG^0 vorerst steigt, nach dem Erreichen eines Maximalwertes für $|\Delta G^0| = \lambda$ jedoch wieder abnimmt (Abbildung 2.7). Für $|\Delta G^0| < \lambda$ spricht man von einem normalen, für $|\Delta G^0| > \lambda$ von einem invertierten Verhalten. In der klassischen, auf Marcus zurückgehenden Betrachtung, wird nur die Reorganisation des Lösungsmittels als Beitrag zu λ berücksichtigt. Dabei wird die Gültigkeit des Hochtemperaturlimits angenommen. Der zu erwartende

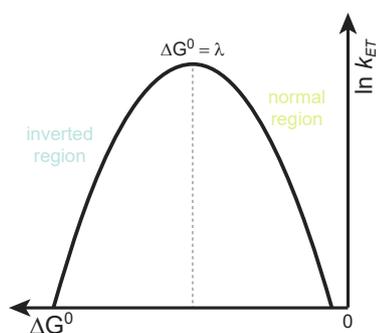


Abbildung 2.7: Logarithmische Auftragung der Ratenkonstante k_{ET} gegen die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 . Der Graph zeigt ausschließlich negative Werte von ΔG^0 .

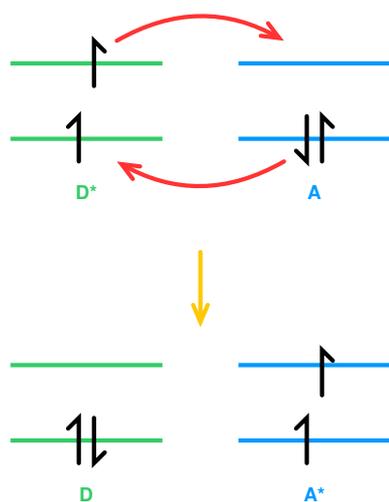


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des am Energietransfermechanismus nach Dexter beteiligten Molekülorbitale am Beispiel eines Triplett-Transfers. Über einen simultanen Elektronenaustausch wird die Energie vom Donor unter Spinerhalt auf den Akzeptor übertragen.

Verlauf der Ratenkonstante ist in dieser Betrachtung symmetrisch. Tatsächlich wird jedoch eine langsamere Abnahme von k_{ET} in der invertierten Region beobachtet.^[87,88] Ursächlich hierfür sind intramolekulare Moden, die derartig hochfrequent sind, dass kein Hochtemperaturlimit mehr vorliegt. Da der Einfluss dieser Moden auf ΔG^0 im normalen Bereich weniger ausgeprägt ist als im invertierten, kommt es zu einem asymmetrischen Verlauf.

2.2.2 Mechanistische Beschreibung

Mechanistisch lassen sich Energietransferprozesse als Elektronenaustausch nach D. L. Dexter oder als Resonanzenergietransfer nach Theodor Förster beschreiben. In vorangegangenen Arbeiten von Torres Ziegenbein wurde rechnerisch^[73] und experimentell^[39] gezeigt, dass ein Mechanismus nach Förster bei den hier untersuchten Sensibilisierungsexperimenten nicht vorliegt. Allerdings könnte ein derartiger Resonanzenergietransfer als „Störprozess“ auftreten und soll deshalb der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden.

Dexter-Energietransfer

Beim Energietransfer nach Dexter^[89] wird zeitgleich sowohl ein Elektron vom angeregten Donor auf den im Grundzustand befindlichen Akzeptor als auch ein Elektron in entgegengesetzter Richtung übertragen (Abbildung 2.8). Dieser simultane Elektronenaustausch kann formal auch als Elektron-Loch-Transfer angesehen werden.

Die Spins der ausgetauschten Elektronen bleiben während des Transfers erhalten. Liegt der Donor in einem angeregten Singulettzustand vor ($^1D^*$), kommt es zu einem Singulett-Singulett-Transfer. Ist der Donor in einen Triplettzustand angeregt worden, erfolgt ein Triplett-Triplett-Energietransfer (TET). Auch dabei bleibt der Gesamtspin des Systems $^3(^3D^*1A) \rightarrow ^3(^1D^3A^*)$ unverändert, weshalb es sich um einen spin-erlaubten Prozess handelt.

Für einen Elektronenaustausch müssen die Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen überlappen. Der Dexter-Energietransfer kann daher nur bei sehr kleinen Abständen im Bereich einiger Ångström erfolgen.^[14]

Resonanzenergietransfer nach Förster

Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)^[90] ist ein langweitrreichiger Energietransfer zwischen zwei Singulettzuständen. Dabei wird Energie von einem angeregten Donor D^* auf einen im Grundzustand befindlichen Akzeptor A übertragen (Abbildung 2.9). Mechanistisch basiert dieser auf der Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor. Der oszillierende Dipol des Donors induziert eine Oszillation seitens des Akzeptors und damit dessen Übergang.

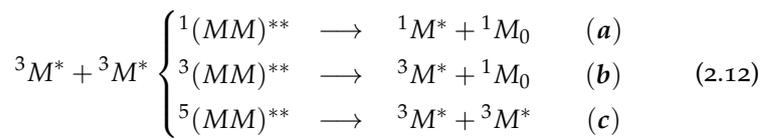
Die Ratenkonstante des Energietransfers nach Förster k_{FRET} hängt unter anderem von der relativen Orientierung der beiden Dipolmomente ab. Die nach Fermis goldener Regel (Gleichung 2.9) als $\langle FCWD \rangle_T$ eingehenden FC-Faktoren werden in der Beschreibung nach Förster über das Überlappungsintegral von Absorptions- und Fluoreszenzspektren berücksichtigt. Weiterhin ergibt sich aus der Abstandsabhängigkeit von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Abnahme der Ratenkonstante k_{FRET} mit der sechsten Potenz des Abstands R zwischen Donor und Akzeptor.

2.2.3 Spezialfälle bimolekularer Energietransferprozesse

Für die Desaktivierung angeregter Zustände kommen neben intrinsischen Zerfällen auch konzentrationsabhängige Energietransferprozesse in Betracht. Solche können sowohl gewollt ablaufen (beispielsweise im Rahmen eines Sensibilisierungsexperiments) oder aus Sicht des Experimentators unbeabsichtigt erfolgen. Grundsätzlich gilt, dass die jeweils niedrigst angeregten elektronischen Zustände, insbesondere der T_1 -Zustand, aufgrund ihrer langen Lebensdauer besonders anfällig für Energietransferprozesse sind.^[15] Drei für diese Arbeit relevante Spezialfälle sind im Folgenden näher erläutert.

Triplet-Triplett-Annihilation

Bei der Annihilation zweier Moleküle im Tripletzustand $^3M^*$ bildet sich ein Kontaktpaar mit Singulett-, Triplet- oder Quintettmultiplizität.^[91] Wenn dieses zerfällt, befindet sich anschließend entweder ein Molekül im Grundzustand 1M_0 und das andere in einem höher angeregtem Singulett- ($^1M^*$, 2.12a) oder Tripletzustand ($^3M^*$, 2.12b) oder beide Moleküle liegen erneut als angeregte Tripletzustände vor (2.12c):



Die Triplet-Triplett-Annihilation (TTA) nach 2.12a führt zur Besetzung eines angeregten Singulettzustandes, welcher zur Fluoreszenzemission fähig ist. Danach kann es zu einer verzögerten Fluoreszenz kommen, welche als *P-type fluorescence* bezeichnet wird. Im Gegensatz zur *E-type fluorescence* erfordert diese jedoch keine thermische Aktivierung, sondern ein Aufeinandertreffen zweier im Triplet vorliegenden Moleküle. Es handelt sich also um einen bimolekularen Prozess. Dessen Kinetik ist nicht trivial,^[15] die beobachtete Lebensdauer entspricht aber genähert der halben Tripletlebensdauer τ_T .^[92] Eine TTA im Sinne von 2.12b oder 2.12c bildet zwar keine angeregten Singulettzustände, allerdings liegt nach diesen weiterhin mindestens ein Molekül in seinem T_1 -Zustand vor. Dieser wurde also nicht annihiliert und steht für erneute Prozesse zur Verfügung.

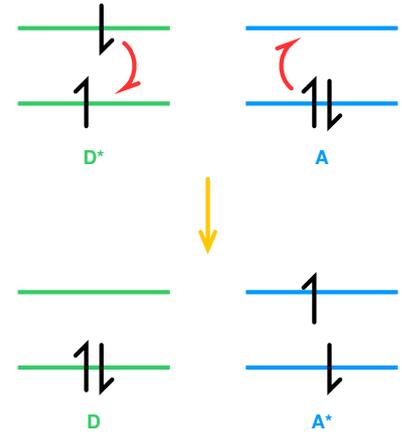


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der am Förster-Resonanzenergietransfer beteiligten Molekülorbitale. Über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommt es zu einem strahlungslosen Energieaustausch zwischen Donor und Akzeptor.

Uneinigkeit besteht in der Literatur über die relativen Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Teilprozesse. Für die TTA nach 2.12a geben viele Autoren einen Anteil von $1/9$ an.^[91,93] Dieser könnte tatsächlich jedoch deutlich höher sein, da die Bildung eines Quintett-Kontaktpaars aus zwei T_1 -Zuständen energetisch unmöglich sein könnte.^[94]

Ein wesentlicher Unterschied zwischen *P-type* und *E-type fluorescence* besteht in der jeweiligen Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Im Falle des E-Typs hängt die Anzahl der aus dem S_1 emittierten Photonen $N_{delayed}^E$ ausschließlich von der Konzentration der im T_1 vorliegenden Moleküle $[^3M^*]$ ab. Diese wiederum wird durch die Anzahl der vorher absorbierten Resonanzphotonen bestimmt. Die verzögerte Fluoreszenz weist hier eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsintensität auf.^[49]

Anders verhält es sich im Fall der *P-type fluorescence*. Als bimolekularer Prozess lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz für die Konzentration der im Tripletts befindlichen Moleküle wie folgt aufstellen.¹⁵

$$\frac{d[^3M^*]}{dt} = -k_1[^3M^*] - k_{TTA}[^3M^*]^2 \quad (2.13)$$

Darin sind k_1 die Ratenkonstante aller unimolekularer Zerfallskanäle und k_{TTA} die Ratenkonstante der bimolekularen Tripletts-Tripletts-Annihilation. Die analytische Lösung dieser Differentialgleichung und Integration über die Zeit liefert die Anzahl der infolge einer TTA verzögert emittierten Fluoreszenzphotonen $N_{delayed}^P$.

$$N_{delayed}^P = \frac{\Phi_{fl} k_{TTA} [^3M^*]_0^2}{2k_1} \quad (2.14)$$

Über die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} wird berücksichtigt, dass nicht alle gebildeten Singulettzustände zwangsläufig zu einer Fluoreszenzemission führen.

Gleichung 2.14 gilt für eine schwache Tripletts-Tripletts-Annihilation bei der $k_1 > k_{TTA}[^3M^*]$ gilt, die unimolekulare Desaktivierung des Triplettszustandes also überwiegt. Bei einer solchen hängt die Intensität der verzögerten Fluoreszenz quadratisch von der Triplettskonzentration und damit der Anregungsintensität ab.^[95] Dies eröffnet eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit der spektral identischen Emissionen aus dem S_1 -Zustand (siehe Tabelle 2.2). Ist hingegen die TTA der vorwiegende Desaktivierungsprozess ($k_1 < k_{TTA}[^3M^*]$), folgt die P-Typ-Fluoreszenz zwar keinem exponentiellen Verhalten mehr, es liegt aber ebenso wie für spontane und E-Typ-Fluoreszenz ein linearer Zusammenhang zwischen $N_{delayed}^P$ und $[^3M^*]_0$ vor.^[92]

Selbstlöschung

Durch die Wechselwirkung eines elektronisch angeregten Moleküls M^* mit einem im Grundzustand befindlichen Molekül der selben Spezies M_0 kann es zu einer Desaktivierung (Löschung) des ange-

¹⁵Je nachdem mit welcher relativen Häufigkeit angeregte Singulettzustände $^1M^*$ im Rahmen einer TTA gebildet werden (s. o.) muss deren Term in Gleichung 2.13 um einen entsprechenden stöchiometrischen Faktor erweitert werden.

Detaillierte Ableitungen finden sich in Ref. [91, 92, 95].

Tabelle 2.2: Vergleich von spontaner, E-Typ- und P-Typ-Fluoreszenz bezüglich Emissionswellenlänge λ_{fl} , Lebensdauer τ und Photonenrate N .

	spontan	E-Typ	P-Typ
λ_{fl}	=	=	=
τ	τ_{S_1}	$1/k_{TADF}$	$\approx \tau_T/2$
N	$\sim I$	$\sim I$	$\sim I^2$

regten Zustandes kommen:



Ein solcher Prozess – der etwas unglücklich als Selbstlöschung bezeichnet wird – erfordert ein Zusammentreffen der beteiligten Moleküle und hängt demnach von der Eigenkonzentration des Probenmoleküls $[M_0]$ ab. Die Ratenkonstante zweiter Ordnung k_{self} ist dabei diffusionslimitiert (vgl. Kapitel 2.2.4).

Sauerstofflöschung

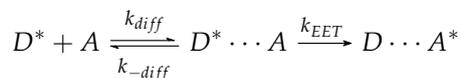
Molekularer Sauerstoff weist in seinem elektronischen Grundzustand Triplettmultiplizität auf.^[96] Die Energiedifferenz zu den zwei niedrigst angeregten Singulettzuständen ist jedoch gering. Somit kann bei Zusammentreffen mit anderen angeregten Molekülen eine sehr effiziente Löschung der angeregten Zustände erfolgen.



Ebenso wie die Selbstlöschung ist auch die Löschung durch Sauerstoff diffusionslimitiert. Die Konzentration des als Quenchers fungierenden molekularen Sauerstoffs liegt unter Atmosphärenbedingungen bei ca. 2 mM.^[97] Sie ist insbesondere bei Vorliegen langlebiger Triplettzustände relevant, kann – wie in den Ergebnissen gezeigt werden wird – jedoch auch bei Singulettzuständen zu einer Löschung des strahlenden Zustands führen. Die Konzentration des im jeweiligen Lösungsmittel gelösten Sauerstoffs lässt sich durch Spülen mit Inertgasen verringern (vgl. Kapitel 4.4). Experimentell lässt sich eine Sauerstofflöschung auf diese Weise verhindern.

2.2.4 Diffusionslimitierung

Bimolekulare Energietransferprozesse können erfordern, dass sich Donor D^* und Akzeptor A bis auf Kontaktabstand begegnen. Dabei bilden sie ein Kontaktpaar $D^* \cdots A$.^[15,74]



Die Bildung des Kontaktpaars erfolgt durch diffusives Aufeinandertreffen mit der Ratenkonstante zweiter Ordnung k_{diff} . Infolge der weiterhin stattfindenden Diffusion kann das Kontaktpaar mit k_{-diff} wieder zerfallen und die räumlich getrennten Partnermoleküle zurückbilden. In Konkurrenz dazu ist der eigentliche Energietransfer (k_{EET}) möglich. Dabei wird zunächst das Kontaktpaar $D \cdots A^*$ gebildet, welches sich zur Ausbildung von $D + A^*$ ebenfalls diffusiv auftrennen muss. Davon ausgehend, dass der Energietransfer irreversibel ist,¹⁶ muss dieser letzte Teilschritt bei weiteren Betrachtungen nicht weiter berücksichtigt werden.^[74]

¹⁶ Diese Annahme ist insbesondere gerechtfertigt, wenn die VR sehr schnell abläuft und der Energietransfer exergonisch ist.

¹⁷ Dessen Gleichgewichtskonstante K ergibt sich aus dem Verhältnis der Ratenkonstanten von Hin- und Rückreaktion:

$$K = \frac{[D^* \cdots A]}{[D^*][A]} = \frac{k_{diff}}{k_{-diff}}$$

Erfolgt der diffusive Zerfall des Kontaktpaars schneller als der Energietransfer ($k_{-diff} > k_{EET}$) ist letzterer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es handelt sich dann um eine reaktionskontrollierte Kinetik mit vorgelagertem Gleichgewicht.¹⁷ Ist umgekehrt der Energietransfer schneller als die Trennung des Kontaktpaars, liegt ein von der Diffusion kontrollierter Prozess vor. Für den Grenzfall, dass $k_{-diff} \ll k_{EET}$, vereinfacht sich die für den Gesamtprozess beobachtete Ratenkonstante k_{obs} zu

$$k_{obs} = \frac{k_{diff} \cdot k_{EET}}{k_{-diff} + k_{EET}} \approx k_{diff}. \quad (2.17)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für einen derartigen Prozess zweiter Ordnung lautet

$$\frac{d[D^*]}{dt} = -k_{diff}[D^*][A]. \quad (2.18)$$

Die Konzentration angeregter Donormoleküle $[D^*]$ kann als sehr klein angesehen werden; die Konzentration des Akzeptors $[A]$ hingegen als sehr groß. Diese ist deshalb quasi-stationär ($d[A]/dt \approx 0$) und kann als konstant aufgefasst werden. Dies ermöglicht die Zusammenführung mit der Ratenkonstante zweiter Ordnung k_{diff} zu einer Quenchkonstante k' im Sinne einer Reaktion pseudo-erster Ordnung:

$$\frac{d[D^*]}{dt} = -k'[D^*] \quad (2.19)$$

¹⁸ Sie lässt sich nach Theorien von Fick, Einstein und Stokes über

$$k_{diff} = \frac{8}{3} \frac{RT}{\eta}$$

mit der universellen Gaskonstante R und der Viskosität des Lösungsmittels η für jede beliebige Temperatur T berechnen.^[97]

Typische Werte für k_{diff} liegen im Bereich von $\approx 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹⁸ Für alle Reaktionen, die einen durch die Diffusion definierten Teilschritt beinhalten, stellt k_{diff} das obere Limit dar, es gilt

$$k_q, k_{self} \leq k_{diff}. \quad (2.20)$$

2.2.5 Einfluss eines Energietransfers auf die Lebensdauer des Donors

Die Ratenkonstante, mit der ein Zustand entvölkert wird, ergibt sich aus der Summe aller desaktivierenden Teilprozesse. Deren Kehrwert gibt die Lebensdauer des Zustands τ an. Beschränkt sich die Entvölkerung auf die elementaren Desaktivierungsprozesse des Zustands (VR, ISC, Fluoreszenz etc.), d. h. es können umgebungs- oder konzentrationsabhängige Prozesse ausgeschlossen werden, gibt τ die intrinsische Lebensdauer des Zustandes τ_0 an. Dementsprechend handelt es sich unter diesen Bedingungen bei k um die intrinsische Ratenkonstante k_0 .

$$\frac{1}{\tau_0} = k_0 = k_{rad} + k_{IC} + k_{ISC} + \dots \quad (2.21)$$

In Gegenwart eines Quenchers Q erweitert sich der Ausdruck für k um einen weiteren Desaktivierungskanal $k_q[Q]$. Für die effektiv beobachtete Ratenkonstante k_{obs} bzw. Lebensdauer τ_{obs} gilt dann

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = k_{obs} = k_0 + k_q[Q]. \quad (2.22)$$

Gleichung 2.22 gilt sowohl für den Fall, dass der Quencher Q eine andere Spezies darstellt, als auch für die Situation einer konzentrationsbedingten Selbstlöschung.

Die Verminderung der Lebensdauer hat auch einen Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute. Diese beträgt nun

$$\Phi_{fl}^Q = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{IC} + k_{ISC} + \dots + k_q[Q]}. \quad (2.23)$$

Nach Umformung und Einsetzen von Gleichung 2.5 ergibt sich eine Form der Stern-Volmer-Gleichung.^[15]

$$\frac{1}{\Phi_{fl}^Q} = \frac{1}{\Phi_{fl}} + \frac{k_q[Q]}{k_{rad}} \quad (2.24)$$

3 Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie

»Mehr Licht!«

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

Die UV/Vis-Spektroskopie von kondensierter Materie stellt die zentrale Untersuchungsmethode dieser Arbeit dar. Grundsätzlich besteht ein Spektrometer stets aus folgenden Komponenten:

1. eine oder mehrere Lichtquellen für die Probenanregung und / oder -abfrage
2. die zu untersuchende Probe
3. mindestens ein dispergierendes Element
4. Detektionssystem zur Signalerfassung und -speicherung

Für die spektrale Dispersion werden heutzutage primär Beugungsgitter eingesetzt. Diese befinden sich in einem Spektrographen oder Monochromator, häufig in Czerny-Turner-Anordnung. Eine gute Beschreibung aus Sicht der physikalischen Optik findet sich in Referenz [98]. Zu den gängigsten Lichtquellen und wichtigsten Detektoren folgen knappe Ausführungen in den Kapiteln 3.1 und 3.5. Die dazwischen liegenden Kapitel sollen die verschiedenen spektroskopischen Methoden im Umgang mit der zu untersuchenden Probe erläutern. Erneut sei für detailliertere Ausführungen auf die Standardliteratur verwiesen.^[14,25,80,99,100]

3.1 Lichtquellen

Für die stationäre Spektroskopie werden im sichtbaren Spektralbereich oft Halogen- oder Xenongasentladungslampen verwendet; im UV-Bereich wird hauptsächlich auf Deuteriumlampen zurückgegriffen.^[80]

Im Rahmen der zeitaufgelösten Spektroskopie werden prinzipbedingt gepulste Lichtquellen benötigt. Die Entwicklung des Lasers war dafür eine wesentliche Voraussetzung.^[100] Mit diesem sind nicht nur hohe Zeitaufösungen möglich, es liegt – im Rahmen des Zeit-Bandbreite-Produkts^[100] – auch eine spektral schmalbandige Lichtquelle vor.

¹ Gemäß der Boltzmann-Verteilung ist das Besetzungsverhältnis zweier Zustände i und f im energetischen Abstand ΔE gegeben über

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{1}{e^{\Delta E/k_B T}}. \quad (3.1)$$

In einem System im thermischen Gleichgewicht mit $T > 0$ lässt sich somit keine Besetzungsinversion erreichen.^[100]

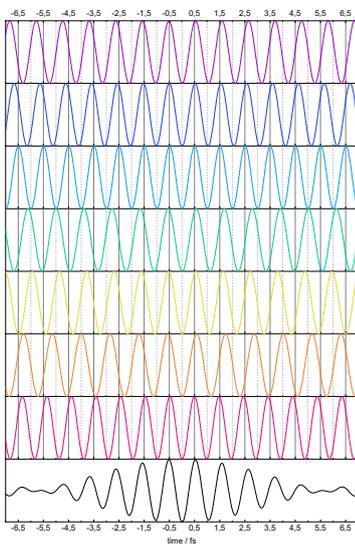


Abbildung 3.1: Veranschaulichung der Modenkopplung. Die Überlagerung von mehreren Moden (farbig, Zentralwellenlänge 800 nm, Bandbreite 60 THz) führt zur Erzeugung sehr kurzer Impulszüge (schwarz).

² Letztere insb. mit Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) als Lasermedium.

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 dargelegt sind die Einsteinkoeffizienten B_{if} und B_{fi} in einem Zwei-Niveau-System gleich. Absorption und stimulierte Emission erfolgen also mit gleicher Wahrscheinlichkeit, sodass es nie zu einer verstärkten Emission des Systems kommen kann. Hierfür wäre eine höhere Besetzung des angeregten gegenüber dem Grundzustand nötig. Eine solche Besetzungsinversion lässt sich deshalb nur mit einem Drei- oder Vier-Niveau-System realisieren, welches sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet.¹ Das Lasermedium wird optisch oder elektrisch in den angeregten Zustand „gepumpt“. Durch spontane Emission erzeugte Photonen verbleiben im Resonator, der das Lasermedium umgibt, und stimulieren weitere Photonen.

Viele gepulste Laser erfordern einen Güteschalter (engl. *Q-switch*), welcher eine Verstärkung der Emission innerhalb des Resonators nur für eine kurze Zeit zulässt. Zunächst erzeugt dieser künstliche Verluste, sodass eine starke Besetzungsinversion aufgebaut wird. Ist diese maximal, erhöht der Güteschalter die Güte des Resonators. Es kommt zum selbstverstärkten Abbau der Besetzungsinversion. Als Güteschalter werden häufig Pockels-Zellen verwendet. Mit ihnen lassen sich Laserimpulse im Nanosekundenbereich realisieren.^[98]

Für noch kürzere Impulse ist eine Modenkopplung innerhalb des Lasers nötig.^[100] Normalerweise schwingen die longitudinalen Lasermoden unabhängig voneinander. Mit verschiedenen Methoden, z. B. dem Kerr-Linsen-Effekt, lässt sich eine feste Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Moden herstellen. Diese können dann miteinander interferieren. Emittiert das Lasermedium spektral breitbandig, kommt es für die dann sehr ähnlichen Frequenzen größtenteils zu destruktiver Interferenz. In periodischen Abständen ist die Interferenz jedoch konstruktiver Natur und es entstehen sehr kurze und intensive Impulse (Abbildung 3.1).

Für Anwendungen im Nanosekundenbereich haben sich Farbstoff- und Festkörperlaser² etabliert; für den Femtosekundenbereich werden oftmals Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa) genutzt.^[100] Sofern es die erforderliche Zeitauflösung zulässt, können anstelle von Lasern auch Laserdioden oder gepulst betriebene Blitzlampen verwendet werden.^[80]

3.2 Absorptionsspektroskopie

Mithilfe der Absorptionsspektroskopie lassen sich elektronische Resonanzen eines Moleküls bestimmen.^[25] Dazu wird die zu untersuchende Probe mit Licht einer bestimmten Anfangsintensität I_0 bestrahlt und wellenlängenabhängig die Abschwächung des Lichts auf die Intensität I infolge der Wechselwirkung mit der Probe bestimmt (Abbildung 3.2). Ist die hinter der Probe gemessene Intensität I geringer als I_0 , hat die Probe Licht der entsprechenden Wellenlänge absorbiert, reflektiert oder gestreut. Diese Prozesse bilden in ihrer Gesamtheit die Extinktion der Probe. Im Sinne der Absorptionsspektroskopie sind Reflektion und Streuung jedoch Störprozesse, die

meist durch entsprechende Anforderungen an Sauberkeit und Verdünnung ausgeschlossen werden. Die experimentell ermittelte Extinktion ist daher identisch mit der reinen Absorption der Probe.^[14]

Technisch beruht die Bestimmung der Absorption auf der Messung des transmittierten Lichts. Die Absorption A (als auch die Transmission T) ist dann definiert über das Verhältnis der gemessenen Intensitäten:

$$A(\lambda) = -\lg T(\lambda) = -\lg \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.2)$$

I kann direkt hinter der Probe gemessen werden. Die Messung der Anfangsintensität I_0 unmittelbar vor der Probe würde jedoch den Eintritt in die Probe verhindern. Zweikanalspektrometer lösen dieses Problem, indem sie das von der Anregungsquelle ausgehende Licht gleichmäßig auf zwei Strahlengänge aufteilen. In einem befindet sich die Probe, hinter der I bestimmt wird. Der zweite Strahlengang dient als Referenz, an dessen Ende I_0 ermittelt wird.³ Da Lösungsmittel ebenfalls zur Absorption beitragen können, lässt sich deren systematischer Beitrag direkt korrigieren, indem eine nur mit dem Lösungsmittel befüllte Küvette in den Referenzstrahlengang eingesetzt wird.

Gemäß Gleichung 3.2 wird die Absorption über die Abschwächung der Lichtintensität bestimmt. Deren Ausmaß hängt von der Weglänge, auf der es zu einer Abschwächung kommen kann, ab. Besonders deutlich wird dies bei Betrachtung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gleichung 2.2), welches die Absorption sowohl mit der Konzentration der Probe c als auch der Schichtdicke der Küvette d verknüpft. Die Absorption beschreibt also stets ein *System* aus Probenlösung und Küvette. Wie in Kapitel 6 näher ausgeführt werden wird, bringt diese Tatsache Probleme mit sich. Daher soll im Folgenden eine auf die Schichtdicke d bezogene (optische) Dichte OD definiert werden:

$$OD = \frac{A}{d} \quad (3.3)$$

Von vielen Autoren^[25,67,80] wird der Begriff „optische Dichte“ synonym zur Absorption A verwendet – obwohl die IUPAC hiervon ausdrücklich abrät.^[101] Mit dieser veralteten Konvention wird in der vorliegenden Dissertation deshalb gebrochen werden.

3.3 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht die Untersuchung der von Singulettzuständen ausgehenden strahlenden Zerfälle.⁴ Dazu wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und die emittierten Photonen detektiert. Die Intensität des gemessenen Signals korreliert über die Fluoreszenzquantenausbeute mit der Absorption der Probe bei Anregungswellenlänge. Der genaue Zusammenhang ist nicht zwangsläufig trivial (vgl. Ausführungen in Kapitel 6), bei stark verdünnten Lösungen ist das Signal aber proportional zur Absorption.

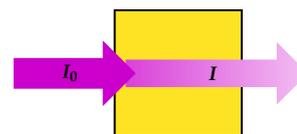


Abbildung 3.2: Definition der Absorption über die Intensitäten vor und hinter der Probe, I_0 bzw. I .

³ Einkanalspektrometer erfordern stattdessen nacheinander erfolgende Messungen von Probe und Referenz.

Wie jede Dichte ist diese nicht dimensionslos, sondern $[OD] = \text{cm}^{-1}$.

⁴ Die nachfolgenden Ausführungen gelten prinzipiell für jede Form der Emissionsspektroskopie, auch wenn es sich dabei bspw. um Phosphoreszenzstrahlung handeln sollte.

Fluoreszenzspektrometer verfügen üblicherweise über zwei Monochromatoren. Einer befindet sich vor der Probe zur Auswahl der Anregungswellenlänge und ein weiterer hinter der Probe zur Auswahl der detektierten Emissionswellenlänge. Dadurch sind zwei Betriebsmodi möglich:

- Bei der **Fluoreszenzemissionsspektroskopie** erfolgt die Detektion mithilfe des Emissionsmonochromators wellenlängenabhängig. Die Anregungswellenlänge λ_{exc} wird nicht variiert. Dadurch wird ein Emissionsspektrum für die Anregung mit λ_{exc} in einen bestimmten Zustand erhalten.
- Bei der **Fluoreszenzanregungsspektroskopie** erfolgt die Detektion bei einer unveränderten Emissionswellenlänge λ_{det} für verschiedene Anregungswellenlängen. Das Ergebnis ist ein Anregungsspektrum, welches angibt mit welcher Wellenlänge eine Anregung in denjenigen Zustand verursacht werden kann, der eine Fluoreszenz bei λ_{det} verursacht. In Lage und Form entspricht es meist dem Absorptionsspektrum.⁵

⁵ Dies gilt zumindest nach geeigneter Korrektur und bei Gültigkeit der Regeln von Kasha und Vavilov.^[15]

Für die geometrische Anordnung von Anregungs- und Detektionsstrahlengang existieren mehrere Möglichkeiten (Abbildung 3.3ff.):

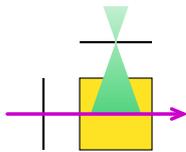


Abbildung 3.3: RA-Geometrie zur Fluoreszenzdetektion

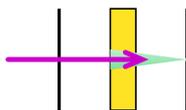


Abbildung 3.4: Lineare Geometrie zur Fluoreszenzdetektion

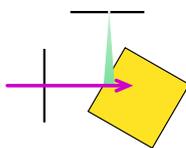


Abbildung 3.5: FF-Geometrie zur Fluoreszenzdetektion

- *right angle-Anordnung (RA)*: Die vorherrschende Bauweise besteht in einer rechtwinklig zur Anregung erfolgenden Detektion. Hierbei wird ausgenutzt, dass es sich bei der spontanen Emission um einen ungerichteten Prozess handelt. Signalbeiträge, die nur in Richtung des Anregungsstrahls zu erwarten sind, z. B. nicht absorbiertes Anregungslicht, können so vermieden werden.
- *lineare Geometrie*: Zeitaufgelöste Verfahren, die auf nicht-linearen Effekten beruhen, erfordern teilweise, dass sich der Detektor in der Achse des Anregungsstrahls befindet. Hier müssen gegebenenfalls über optische Komponenten Restbeiträge der Anregung herausgefiltert werden.
- *front face-Anordnung (FF)*: Bei festen oder nicht-transparenten Proben mit hoher optischer Dichte kann die Detektion des nach vorne abgestrahlten Lichts erfolgen. Dazu wird die Probe in einem Winkel von 34° oder 56° zum Anregungsstrahl ausgerichtet.^[102]
- *integrating sphere*: Integrierende Kugeln sind spezielle Probenkammern, die innen vollständig mit einem stark reflektierenden Material beschichtet sind. Zwei Öffnungen ermöglichen den Ein- und Auslass von Anregungs- und Emissionsstrahlen. Der Vorteil besteht darin, dass praktisch sämtliches Anregungslicht bis zur finalen Absorption durch die Probe innerhalb der Kugel reflektiert und so prinzipiell die absolute Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten ermöglicht wird.⁶

⁶ Da integrierende Kugeln im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt wurden, soll auf eine weitere Berücksichtigung verzichtet werden.

Der Anregungsstrahl kann je nach Geometrie unterschiedlich stark in die Probe eindringen. Dies verursacht zwei mögliche Effekte.^[14] Einerseits wechselwirkt das Anregungslicht über verschieden lange Wegstrecken mit der Probe und wird deshalb unterschiedlich stark absorbiert. Infolge der oben angesprochenen Korrelation zwischen Absorption und Signalintensität führt dies zu unterschiedlichen Messwerten. Eine Abschwächung der Signalintensität bis hin zum Detektionsort verursacht einen *primären* inneren Filtereffekt. Weiterhin kann das bereits emittierte Fluoreszenzlicht bis zum Erreichen des Detektors durch die Probenlösung selbst reabsorbiert werden.⁷ Abhängig davon, wie lang die Wegstrecke des emittierten Lichts durch die Probenlösung bis zum Verlassen der Küvette reicht, führt dies zu einem *sekundären* inneren Filtereffekt. Die Auswirkungen dieser Filtereffekte und der Einfluss der Detektionsgeometrie auf die gemessene Fluoreszenzintensität sind Gegenstand des Kapitels 6.

Auch in RA-Geometrie aufgenommene Fluoreszenzspektren können noch störende Signalbeiträge enthalten. In Lösung kann etwa eine durch inelastische Streuung verursachte Ramanbande auftreten. Weiterhin kann sich durch die Verwendung von Beugungsgittern ein Problem durch überlappende Beugungsordnungen der Anregungswellenlänge ergeben. Durch geeignete Skalierung und Subtraktion eines unter identischen Bedingungen gemessenen Spektrums des reinen Lösungsmittels lassen sich beide Effekte korrigieren.^[14]

Die stationäre Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten. Zumeist geschieht dies mithilfe einer Referenz.^[103] Über einen Vergleich der Signale von Proben- und Referenzlösung lässt sich dann bei bekannter Fluoreszenzquantenausbeute der Referenz auf die der Probe schließen.⁸ Probe und Referenz müssen dazu unter identischen Bedingungen vermessen werden. Dies gilt nicht nur für apparative Bedingungen (Anregungsintensität, Spaltbreiten, Verstärkung des Detektors, etc.),^[104] sondern auch für spektroskopische Bedingungen. So darf sich die Absorption von Probe und Referenz bei Anregungswellenlänge nicht wesentlich unterscheiden. Ebenso sollte die Emission der beiden Substanzen im selben Spektralbereich erfolgen und die verglichenen Quantenausbeuten in einer ähnlichen Größenordnung liegen.^[104] Des Weiteren werden noch einige andere Ansprüche an die Referenz gestellt.⁹ Daraus ergibt sich, dass insgesamt nur sehr wenige gute Referenzsubstanzen existieren,^[106] fast alle für den Fall großer Quantenausbeuten.^[107]

3.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie

3.4.1 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

Die zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie ermöglicht die Bestimmung der Resonanzfrequenzen transienter Spezies.^[100,108] Durch Experimente mit Femtosekundenauflösung lassen sich diese für kurzlebige Zustände, bspw. Singulettzustände, aufdecken; mit Nanosekun-

⁷ Voraussetzung hierfür ist die Überlappung von Emissions- und Absorptionsspektren.

⁸ Die messtechnische Realisierung ist in Kapitel 4.3.2 beschrieben.

⁹ Diese sollte der Regel von Vavilov folgen, eine hohe Stabilität aufweisen und keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Ferner muss der Wert ihrer Fluoreszenzquantenausbeute von mehreren Autoren über verschiedene Methoden unabhängig voneinander reproduzierbar sein.^[104,105]

denauflösung die Resonanzen langlebiger transienter Spezies, insb. Triplettzustände. In beiden Fällen ist das Ziel die Bestimmung der Differenzabsorption $\Delta A(\lambda)$ zwischen dem Grundzustand GS und dem angeregten Zustand ES . Dazu muss einerseits das Absorptionsspektrum der Probe im thermischen Gleichgewicht und andererseits das Absorptionsspektrum der elektronisch angeregten Probe aufgenommen werden. Die jeweiligen Absorptionen ergeben sich über die transmittierte Intensität I (vgl. Gleichung 3.2). Für die Differenzabsorption gilt dann:

$$\begin{aligned}\Delta A(\lambda) &= A_{ES}(\lambda) - A_{GS}(\lambda) \\ &= \lg \frac{I_{ES}(\lambda)}{I_0(\lambda)} - \lg \frac{I_{GS}(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \lg \frac{I_{ES}(\lambda)}{I_{GS}(\lambda)}\end{aligned}\quad (3.4)$$

Die Differenzabsorption setzt sich aus drei möglichen photophysikalischen Prozessen zusammen:^[108]

- **Transiente Absorption (ESA)** (*excited state absorption*): Absorbiert die transiente Spezies Licht der eingestrahlten Wellenlänge stärker als der Grundzustand, führt dies zu einer verringerten Transmission im angeregten Zustand und somit zu einer positiven Differenzabsorption.
- **Grundzustandsausbleichen (GSB)** (*ground state bleach*): Absorbiert der Grundzustand Licht der eingestrahlten Wellenlänge, stehen nach Anregung der Probe weniger Moleküle zur Absorption dieser Wellenlänge zur Verfügung. Die Transmission des Lichts ist dann größer als ohne Anregungsimpuls und die Differenzabsorption daher negativ.
- **Stimulierte Emission (SE)**: Wird die Probe resonant angeregt, kann diese durch stimulierte Emission wieder deaktiviert werden. Durch die zusätzlich zu den stimulierenden Abfragephotonen emittierten Photonen ist die Transmission im angeregten Zustand (scheinbar) erhöht. Die Folge ist eine negative Differenzabsorption.

Alle drei Prozesse können parallel stattfinden. Tatsächlich beobachtet wird aber nur die Überlagerung der einzelnen Beiträge zur *Differenzabsorption* ΔA . Diese lässt sich über ein modifiziertes Lambert-Beer'sches-Gesetz ausdrücken:^[109]

$$\Delta A_{ES}(\lambda) = \Delta \varepsilon_{ES}(\lambda) \cdot c_{ES}^* \cdot d \quad (3.5)$$

Darin ist c_{ES}^* die Konzentration des transienten Zustandes und $\Delta \varepsilon_{ES}$ der Differenzabsorptionskoeffizient von ES und GS . Im einfachsten Fall handelt es sich bei ES um den direkt optisch angeregten Zustand (bspw. S_1). Für einen anderen Zustand lässt sich dessen Konzentration über die Konzentration des initial angeregten Zustandes c^* und die Ausbeute, mit der der initial angeregte Zustand den betrachteten bevölkert, beschreiben. Für die Population des untersten Triplettzustandes ergäbe sich

$$\Delta A_T(\lambda) = \Delta \varepsilon_T(\lambda) \cdot c^* \cdot \Phi_T \cdot d. \quad (3.6)$$

Auf Basis dieser Beziehung lässt sich die Triplettausbeute Φ_T experimentell bestimmen (vgl. Kapitel 4.3.3).

Je nach benötigter Zeitauflösung werden die experimentellen Verfahren als *femtosecond transient absorption* (fsTA) bzw. *nanosecond transient absorption* (nsTA) bezeichnet. Sie unterscheiden sich in der technischen Umsetzung zum Teil erheblich. Das grundlegende Funktionsprinzip beider Methoden ist jedoch das gleiche.¹⁰ Die Methode, welche für fsTA-Experimente zum Einsatz kommt, ist das Pump-Probe-Prinzip. Dabei wird die Probe mit einem resonanten Anregungsimpuls (Pump) bestrahlt. Die Abfrage erfolgt zeitversetzt mit einem ebenfalls kurzen Abfrageimpuls (Probe). Die Zeit zwischen Anregung und Abfrage wird schrittweise variiert. Ist der Abfrageimpuls spektral breitbandig, werden für verschiedene Zeitpunkte direkt vollständige Absorptionsspektren aufgezeichnet. Die Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe lässt sich im Femto- und Pikosekundenbereich nicht mehr elektronisch steuern. Daher werden beide Pulse durch Strahlteilung aus dem selben Laserimpuls generiert und der Probe über eine optische Verzögerungsstrecke geführt. Diese ist variabel, sodass sich unterschiedlich lange Wegdifferenzen und damit Verzögerungszeiten einstellen lassen.¹¹ Das Funktionsprinzip erfordert allerdings einen spektral breiten Abfrageimpuls, welcher zunächst aus dem monochromatischen Laserimpuls erzeugt werden muss. Dazu kann ausgenutzt werden, dass Femtosekundenimpulse in Dielektrika zur Erzeugung eines Superkontinuums fähig sind.¹² Für die UV/Vis-Spektroskopie werden häufig CaF_2 oder Quarzglas verwendet.^[110]

Im Gegensatz dazu arbeiten nsTA-Experimente nach dem Prinzip der Blitzlichtphotolyse:¹³ Die Probe wird mit einem Nanosekundenimpuls resonant angeregt und währenddessen mit einem langandauerndem Abfrageimpuls bestrahlt. Die zeitliche Veränderung des durch die Probe transmittierten Lichts wird von einem Photomultiplier wiederholt für verschiedene Wellenlängen aufgezeichnet. Auf diese Weise wird für jede Wellenlänge eine vollständige Zeitspur erhalten. Eine Zeitverzögerung zwischen Anregung und Abfrage ist dabei nicht erforderlich, da der Photomultiplier die Intensität des transmittierten Lichts kontinuierlich misst. Die Zeitauflösung des Experiments ergibt sich in erster Linie über die Ausleserate, mit der das Signal des Photomultipliers von einem Oszilloskop gesampelt wird. Durch den kontinuierlichen Betrieb ergibt sich an den Abfrageimpuls die Anforderung, dass dieser über das ganze Zeitfenster des Experiments eine gleichbleibende Intensität aufweisen muss. Konträr zu Pump-Probe-Experimenten muss dieser also gerade nicht besonders kurz, sondern sehr lang sein. Hierzu eignen sich Blitzlampen, die für $\mathcal{O}(100 \mu\text{s})$ Weißlichtimpulse einer hohen Intensität liefern können. Da jedoch immer nur für eine Wellenlänge eine Zeitspur aufgenommen werden kann, wird deren Weißlicht mittels eines Monochromators durchgestimmt.

¹⁰ Häufig wird streng zwischen den beiden hier vorgestellten Verfahren (Pump-Probe- und Blitzlichtverfahren) unterschieden. Tatsächlich handelt es sich jedoch in beiden Fällen um Verfahren auf Basis eines Anregungs- (Pump) und Abfragestrahls (Probe) und somit um Pump-Probe-Experimente. Der Unterschied beider Verfahren liegt vielmehr darin, dass bei Femtosekunden-Experimenten die Dauer des Abfrageimpulses die Zeitauflösung bestimmt. Bei Blitzlichtverfahren hingegen wird die Zeitauflösung nicht durch die Abfrage definiert, weshalb die Abfragelichtquelle auch ungepulst betrieben werden kann.

¹¹ In der Praxis ist die maximale Verzögerung auf einige Nanosekunden begrenzt, da mit zunehmender Wegstrecke verstärkt Probleme mit der Vergenz des Strahlenbündels auftreten.

¹² Dieser χ^3 -Effekt der nicht-linearen Optik ist bis heute nicht vollständig verstanden.^[110] Auf den Versuch einer näheren Erklärung wird deshalb verzichtet.

¹³ auch *laser flash photolysis*

Zur Bestimmung der Differenzabsorption werden mindestens zwei Signale (Abfrage mit und ohne Anregung) benötigt. Die beiden Impulse lassen sich jedoch auf insgesamt vier verschiedene Arten kombinieren:

- ① Untergrundsignal (beide Strahlen sind geblockt); optional
- ② Transmission des Grundzustands (nur Weißlicht trifft die Probe)
- ③ Streulicht und laserinduzierte Fluoreszenz (nur der Anregungsimpuls trifft die Probe); optional
- ④ Transiente Transmission (Anregung und Weißlicht treffen auf die Probe)

Die Auswahl dieser Signale wird in fsTA-Experimenten über optische Chopper realisiert; in nsTA-Experimenten über mechanische Shutter. Diese sind mit dem Laser und untereinander synchronisiert und führen zu den oben aufgeführten Kombinationen von Pump- und Probeimpuls. Im einfachsten Betriebsmodus – dem sogenannten 2er-Modus (Abbildung A.1) – werden nur die Signale ② und ④ als I_{probe} bzw. $I_{pump+probe}$ erhalten. Aus ihnen ließe sich bereits die Differenzabsorption nach Gleichung 3.7 berechnen. Die Signale ① (I_{bg}) und ③ (I_{pump}) ermöglichen zusätzlich die Korrektur auf störende Beiträge, bspw. Streulicht.¹⁴

¹⁴ Es liegt dann ein 3er- oder 4er-Modus vor (vgl. hierzu Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).

$$\Delta A(\lambda, t) = -\lg \frac{I_{pump+probe}(\lambda, t)}{I_{probe}(\lambda, t)} \quad (3.7)$$

Die Berechnung der Differenzabsorption erfolgt standardmäßig über wiederholte Einzelmessungen mit anschließender Mittelwertbildung. Im Idealfall würde von Schuss zu Schuss der gemessene Signalbeitrag variiert werden (bspw. abwechselnd Beiträge ② und ④) und diese zu einer (1) Differenzabsorption verrechnet. Anschließende Wiederholungen würden dann den Mittelwert aller Differenzabsorptionen liefern. Da Schwankungen in der Intensität des Lasers (sowohl bezüglich Anregung als auch Abfrage) von Schuss zu Schuss vergleichsweise gering ausfallen, ist ein solches Vorgehen zur Mittelwertbestimmung aus statistischer Sicht zu bevorzugen.^[111] In der Praxis werden jedoch meist kompliziertere Formen der Mittelwertbestimmung angewandt.¹⁵ Eine Möglichkeit die Mittelungsverfahren in einer kompakten Schreibweise anzugeben ist im Anhang zu dieser Arbeit (Kapitel A.1) vorgeschlagen.

¹⁵ Dies ist durch Limitierungen der Datenverarbeitung bzw. -speicherung begründet, die vor der Datenübertragung eine Reduktion erzwingen. Der erste Mittelungsschritt wird deshalb bereits vom Detektionssystem übernommen.^[112]

3.4.2 Zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie

Für die zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie existieren je nach benötigter Auflösung verschiedene Verfahren.¹⁶ Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete basiert auf einer gegateten ICCD-Kamera und erlaubt die zeitliche Auflösung von Emissionsprozessen auf der Nano- bis Millisekundenskala.^[115,116]

¹⁶ Die *fluorescence up-conversion*^[113] und Spektrometer auf Basis des optischen Kerr-Effekts („Kerr-Gate“)^[114] ermöglichen die Untersuchung von Fluoreszenzzerfällen im Bereich von $\mathcal{O}(100 \text{ fs})$ mithilfe nicht-linearer Effekte. Das Funktionsprinzip von Streak-Kameras stützt sich auf zeitabhängige E-Felder und ermöglicht Zeitaufösungen von $\mathcal{O}(10 \text{ ps})$.^[80]

Die zu untersuchende Probe wird mittels eines gepulsten Lasers angeregt und die emittierte Strahlung in einem Spektrographen dispersiert. Als Detektor fungiert eine iCCD-Kamera (*intensified charge-coupled device*). Diese besteht im Wesentlichen aus einem regulären CCD-Chip, dem eine MCP zur Signalverstärkung vorgeschaltet ist.¹⁷ Durch die Ortsauflösung der iCCD-Kamera bleibt die spektrale Information erhalten. Die Zeitauflösung wird durch das sogenannte „gaten“ des Detektors erreicht. Dazu ist dieser elektronisch mit dem Laser gekoppelt. Die Verzögerungszeit t zwischen Probenanregung und Beginn der Detektion lässt sich variabel einstellen. Zunächst ist die MCP des Detektors deaktiviert (*gated off*). Erreicht wird dies durch eine negative Spannung am Eingang der Verstärkungseinheit. Dadurch werden keine Photoelektronen verstärkt und auf den CCD-Chip geführt.¹⁸ Ist die Verzögerungszeit verstrichen, wird eine positive Beschleunigungsspannung angelegt (*gated on*) und der Prozess der Elektronenvervielfachung kann uneingeschränkt ablaufen. Die Gate-Zeit Δt , während der eine Detektion erfolgt,¹⁹ lässt sich ebenfalls elektronisch steuern. Im Laufe eines Experiments wird die Verzögerungszeit schrittweise verändert und so nach und nach für verschiedene Zeitpunkte ein vollständiges Emissionsspektrum erhalten. Das Gaten der iCCD-Kamera ermöglicht dabei, dass von den über die gesamte Lebensdauer der Emission hinweg emittierten Photonen nur solche detektiert werden, die aus dem betrachteten Zeitfenster entstammen.

Folgt ein strahlender Zerfall einem exponentiellen Verhalten, werden unmittelbar nach der Anregung sehr viele Photonen in kurzer Zeit emittiert. Zu späteren Zeiten hingegen ist die Photonenrate deutlich erniedrigt. Weiterhin ist deren Änderung zu Beginn sehr stark ausgeprägt, gegen Ende der Emission jedoch annähernd konstant (vgl. Abbildung 3.6). Würde nun im Rahmen eines Experiments eine äquidistante Detektion erfolgen, die Verzögerungszeit also linear erhöht werden, würde der frühere Bereich der Emission durch vergleichsweise wenige Messpunkte beschrieben, wohingegen die geringen Änderungen gegen Ende überproportional berücksichtigt würden. Des Weiteren sind die Signalhöhen bei großen Verzögerungszeiten entsprechend dem exponentiellen Zerfall sehr gering und kaum messbar. Aus diesen Gründen wird die Verzögerungszeit exponentiell erhöht. Mit dieser Anpassung an den tatsächlichen Verlauf der Emission geht ein linearer Anstieg des Abstandes zweier aufeinanderfolgender Messpunkte mit der Verzögerungszeit einher. Die maximal mögliche Gatezeit steigt also an, sodass nun zu späteren Zeiten über einen längeren Zeitraum Photonen kumuliert werden können und der Abnahme der Signalintensität Rechnung getragen wird. Die dabei stetig geringer werdende Zeitauflösung ist in Anbetracht der kleinen Signaländerungen gegen Ende des Zerfalls unproblematisch.

Zusätzlich wird die Verstärkung der MCP genutzt, schwächere Signale weiter zu verstärken. Das Ausmaß dieser Verstärkung kann im Laufe eines Experiments an die jeweilige Situation angepasst werden.

¹⁷ Das Funktionsprinzip von CCD-Chips und MCPs ist in den Kapiteln 3.5.2 und 3.5.3 zusammengefasst.

¹⁸ Mit dieser Technik lassen sich Photonen ähnlich effektiv blockieren wie mit einem optischen Shutter.^[116]

¹⁹ Dies ist die Integrationszeit aus Sicht des CCD-Sensors.

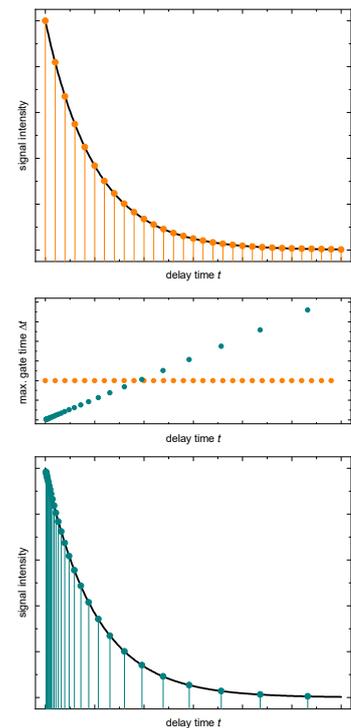


Abbildung 3.6: Einfluss der Gate-Zeit auf die detektierten Signalhöhen: Dargestellt ist ein exponentieller Zerfall (schwarz) mit äquidistant (orange, oben) und exponentiell (türkis, unten) verteilten Messpunkten. Die mittlere Abbildung zeigt die Veränderung der maximalen Gate-Zeit Δt in Abhängigkeit der Verzögerungszeit t .

²⁰ Da die Lebensdauern strahlender Zerfälle selten länger als Millisekunden sind, stellt dies in der Praxis die obere Grenze dar.

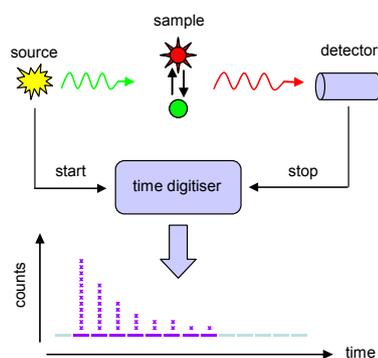


Abbildung 3.7: Funktionsprinzip des Einzelphotonenzählens. Über eine gepulste Lichtquelle wird die Probe zur Fluoreszenz angeregt. Mit der Emission des Anregungsimpulses startet eine elektronische Zeitmessung und stoppt mit dem Erreichen eines Fluoreszenzphotons am Detektor. Das nach vielen Wiederholungen erhaltene Histogramm spiegelt den Zerfall der Fluoreszenzemission wieder. Verändert entnommen aus Ref. [119].

In Kombination mit der Verlängerung der Gate-Zeit verfügen gatede iCCD-Kameras über eine sehr große Dynamik.^[115] Damit ermöglichen sie die Unterscheidung prompter Fluoreszenzzerfälle im Nanosekundenbereich von verzögerten Emissionen auf der Mikrosekundenskala. Diese weisen typischerweise um viele Größenordnungen geringere Amplituden auf und können mit anderen Geräten nicht in ein und demselben Experiment nachgewiesen werden.^[115] Auch auf der Zeitskala ergibt sich eine große Dynamik, da die elektronische Steuerung Auflösungen bis zu wenigen Nanosekunden ermöglicht und nach oben hin nicht limitiert ist.²⁰

3.4.3 Einzelphotonenzählen

Das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) dient der Bestimmung von Lebensdauern fluoreszierender Zustände. Es unterscheidet sich von den im vorherigen Abschnitt aufgeführten Methoden durch ein grundlegend anderes Funktionsprinzip (Abbildung 3.7).^[117,118]

Wie bei jeder zeitaufgelöster Messtechnik, erfolgt die Anregung der Probe gepulst. Häufig kommen hierzu Laserdioden zum Einsatz.^[80] Mit der Emission eines Anregungsimpulses übergibt die Lichtquelle ein Triggersignal und startet damit eine elektronische Zeitmessung. Der Anregungsimpuls trifft auf die Probe und führt dort zur Emission. Sobald ein Fluoreszenzphoton nach dem Durchtritt des Emissionsmonochromators den Signaldetektor erreicht, wird die Zeitmessung angehalten. Elektronisch umgesetzt wird dies mittels einer Spannungsrampe. Erst im Anschluss erfolgt die Umrechnung und Digitalisierung des Spannungswertes in eine Zeit. Eine häufige Wiederholung der Zeitmessung zwischen Anregung und Detektion liefert eine Häufigkeitsverteilung der gemessenen Zeiten.

Für eine aussagekräftige Bestimmung der Lebensdauer sind sehr viele Wiederholungen nötig ($\mathcal{O}(10^4) - \mathcal{O}(10^5)$). Das erhaltene Histogramm entspricht dann dem Fluoreszenzzerfall, vorausgesetzt die Zählrate ist gering genug, dass keine Photonen während der Totzeit des Detektorsystems verworfen werden. Bei stark fluoreszierenden Proben bedeutet dies, dass durch Filter und eine niedrige Probenkonzentration die Photonennrate künstlich verringert werden muss.^[118]

Die Zeitauflösung ergibt sich einerseits durch die Antwortzeit des Systems (Kapitel 3.6) und ist andererseits durch die Repeterrate der Anregungsquelle nach oben hin begrenzt. Ebenso kann die Quantisierung der Zeitachse infolge der Analog-Digital-Wandlung bei Experimenten, die auf die Detektion prompter und verzögerter Emissionen abzielen, limitiert sein (vgl. Kapitel 3.5.4).

3.5 Detektion

Bei spektroskopischen Verfahren ist in der Regel die Detektion von Photonen nötig. Dies geschieht entweder indirekt über die Erzeu-

gung von Sekundärelektronen, beispielsweise in Photomultipliern oder Mikrokanalplatten, oder über halbleiterbasierte Detektionstechniken wie etwa Avalanche-Photodioden oder CCD-Chips. Die nachfolgenden Beschreibungen beschränken sich auf solche Detektoren, die in den verwendeten Instrumenten verbaut sind.

3.5.1 Photomultiplier

Photomultiplier (PMT) gehören zu den Sekundärelektronenvervielfachern. Das Prinzip^[117,121] besteht darin, dass auf den PMT eintreffende Photonen aus einer Elektrode in Folge des photoelektrischen Effekts Elektronen auslösen. Diese Primärelektronen lassen sich anders als Photonen über elektrische Felder beeinflussen. In PMTs geschieht dies über mehrere in Reihe geschaltete Dynoden, an denen eine positive Spannung anliegt (vgl. Abbildung 3.8). Zwischengeschaltete Widerstände führen dabei zu einem Spannungsunterschied zwischen den einzelnen Dynoden. Dadurch werden die aus der Photoelektrode stammenden Elektronen zur ersten Dynode beschleunigt und lösen dort erneut Elektronen aus. Sowohl die neu erzeugten Sekundärelektronen als auch die ursprünglichen Elektronen werden anschließend zur nächsten Dynode beschleunigt und dort erneut vervielfacht. Es entsteht ein Kaskadenprozess an dessen Ende eine ausreichend große Menge an Ladungsträgern gebildet wurde, die messtechnisch auf zwei verschiedene Arten verarbeitet werden kann.

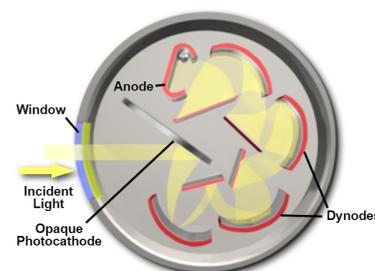


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Photomultipliers (runde Bauform). Gelb eingezeichnet ist der Weg der Sekundärelektronen. Entnommen aus Ref. [120].

Analoge Auslesung

Die einfachste Betriebsart von Photomultipliern ist die analoge Auslesung des Signals.^[121] Dazu wird der erzeugte Photostrom bspw. über ein Oszilloskop kontinuierlich in Form eines Spannungssignals protokolliert. Solange keine Photonen auf den PMT treffen wird nur thermisches Rauschen gemessen. Nach einem Photonenbeschuss hingegen steigt die anliegende Spannung sprunghaft an. Über die Dauer des detektierten Signals lässt sich auf die Dauer der Exposition mit Photonen schließen. Die Höhe des Signals ist wiederum proportional zur Anzahl der Photonen.

Die analoge Auslesung wird beispielsweise bei Absorptionsexperimenten genutzt. Die Höhe des Signals liefert als Intensität des transmittierten Lichts (I und I_0 im Sinne von Gleichung 3.2) die benötigte Information zur Berechnung der (Differenz-)Absorption.^[98] Auch für die zeitaufgelöste Detektion von Absorptionssignalen lassen sich PMTs bis in den Nanosekundenbereich verwenden.

Photonenzählen

Die Alternative zur analogen Auslesung besteht im Photonenzählmodus.^[121] Der Betrieb eines Photomultipliers in diesem Modus erfordert eine niedrige Photonenrate. Der zeitliche Abstand zwischen zwei auf den PMT eintreffenden Photonen muss dabei lang genug sein, dass die durch die Sekundärelektronenvervielfachung erzeug-

ten Spannungsspitzen von der Instrumentenelektronik einzeln verarbeitet werden können. Die Zeit zwischen zwei Messereignissen muss also länger sein als die Totzeit des Detektionssystems. Übersteigt die gemessene Spannung eine bestimmte Schwelle, wird dies als von einem Photon verursachtes Messsignal interpretiert und so die Photonen einzeln gezählt. Diese Ereignisse bilden in Form von *counts* die benötigte Messgröße. Bleibt das Signal des PMT unterhalb dieser Detektionsschwelle wird es vom Diskriminator verworfen.

In stationären Fluoreszenzexperimenten findet der Photonenzählmodus zumeist Anwendung.^[80] Er eignet sich jedoch nicht bei Experimenten mit hoher Zeitauflösung und auch nicht für Prozesse mit geringen Wirkungsquerschnitt (z. B. Messung von Differenzabsorptionen), da hier gezielt hohe Photonenraten eingestellt werden, damit in angemessener Zeit ausreichend hohe Signalintensitäten zustande kommen.

3.5.2 Mikrokanalplatten

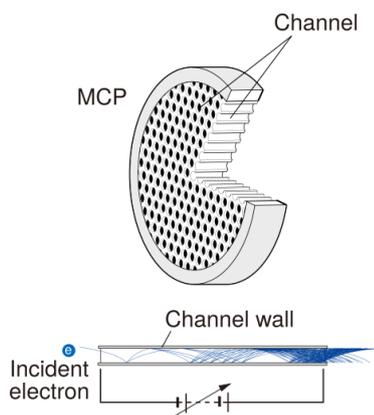


Abbildung 3.9: Oben: Schematische Zeichnung einer MCP. Unten: Vergrößerter Ausschnitt der Sekundärelektronenvervielfachung innerhalb eines Kanals. Verändert entnommen aus Ref. [122].

Das Funktionsprinzip^[98] von Mikrokanalplatten (*microchannel plates*, MCP) ähnelt jenem von Photomultipliern. Allerdings wird anstelle von diskreten Dynoden ein durchgehender, metallbeschichteter Kanal verwendet. Dieser ist meist geneigt und mit einem Spannungsgradienten beschaltet (Abbildung 3.9). Die zu vervielfachenden Elektronen werden zur MCP beschleunigt und lösen beim ersten Auftreffen auf die Wand eines Mikrokanals weitere Elektronen aus. Durch die Neigung und den Spannungsgradienten kommt es zu einem Kaskadeneffekt innerhalb des Kanals. Am Ende verlässt eine um ein Vielfaches vergrößerte Anzahl an Elektronen die MCP.

Anders als bei Photomultipliern handelt es sich bei MCPs nicht um eigenständige Detektoren, sondern lediglich um Sekundärelektronenvervielfacher. Für spektroskopische Anwendungen wird eine vorgeschaltete Photokathode benötigt, welche die Photonen in Elektronen konvertiert. Nach der MCP wird weiterhin eine Detektorelektronik benötigt, welche die erzeugten Sekundärelektronen in ein elektrisches Signal überführt.²¹

Der Vorteil von MCPs liegt in ihrer kompakten Bauweise. Auf einer MCP befinden sich sehr viele einzelne Kanäle, die unabhängig voneinander zu einer Vervielfachung fähig sind. Dadurch ist eine Ortsauflösung gegeben, die MCPs sowohl im Bereich der Bildgebung als auch der Spektroskopie interessant macht.^[80] In Verbindung mit Spektrographen lässt sich so eine Signalverstärkung unter Beibehaltung der spektralen Auflösung realisieren.

3.5.3 CCD-Chips

Bei CCD-Chips (*charge-coupled device*) handelt es sich um lichtempfindliche Sensoren, in denen viele einzelne Photokondensatoren zu Pixeln einer Matrix zusammengesetzt sind.^[123] Die damit einhergehende Ortsauflösung erlaubt in Kombination mit Spektrographen

²¹ In Kombination mit CCD-Sensoren (s. u.) entstehen iCCD-Detektoren, wie sie in Kapitel 3.4.2 beschrieben wurden. Zwischen MCP und CCD-Chip befindet sich ein Phosphorschirm, der die Sekundärelektronen in Photonen umwandelt, welche vom CCD-Sensor detektiert werden können.

die simultane Detektion von Photonen verschiedener Wellenlängen. Treffen Photonen auf ein Pixel, können sie Elektronen des Halbleitermaterials vom Valenz- in das Leitungsband überführen. Mit jedem weiteren Auftreffen eines Photons sammeln sich weitere Ladungsträger an, welche schließlich ein Spannungssignal liefern können. Dieses wird nach einer gewissen Integrationszeit²² ausgelesen. Anders als Photomultiplier liefern CCD-Sensoren also keinen kontinuierlichen Messwert.

Das Auslesen der Ladungen erfolgt über ein Schieberegister. Die in den Pixeln gesammelten Ladungen werden schrittweise in dessen Richtung verschoben. Ladungsträger, die in das Schieberegister wandern, werden als Spannung abgegriffen und anschließend verstärkt. Die genaue Funktionsweise kann variieren.^[123] So gibt es Schieberegister in der Größe einer Pixelspalte, mit denen es die Anzahl der Pixelzeilen an Takten benötigt, den kompletten Chip auszulesen. Für besonders zeitkritische Anwendungen, sind auch Schieberegister in der selben Größe des Chips möglich.

Bei dem Betrieb von CCD-Sensoren kann es bei hohen Lichtintensitäten zu einer Vielzahl an Störeffekten kommen.^[123] Beispielsweise kann jedes Pixel nur eine begrenzte Zahl an Ladungsträgern akkumulieren. Treffen zuviele Photonen auf ein einzelnes Pixel wird dieses „gesättigt“. Dies kann zum Übertritt der Ladungsträger auf benachbarte Pixel führen.^[124] Weiterhin unterliegen CCD-Chips neben ihrem thermischen Rauschen auch einem Ausleserauschen. Da dieses genau einmal pro Auslesevorgang auftritt, ist es vorteilhafter möglichst viele Ladungsträger auf dem Sensor zu akkumulieren als wiederholte Messungen nachträglich aufzusummieren.^[98]

3.5.4 Analog-Digital-Wandlung

Die finale Datenverarbeitung von wissenschaftlichen Experimenten erfolgt heutzutage hauptsächlich digital. Dazu müssen die analog vorliegenden Messgrößen mithilfe eines Analog-Digital-Wandlers (A/D-Wandler) digitalisiert werden. Häufig liegt ein Signal zunächst in Form einer Spannung vor, welche theoretisch jeden beliebigen Wert annehmen könnte. Ein A/D-Wandler mit n Bits ermöglicht jedoch nur die Darstellung einer endlichen (2^n) Anzahl an Werten. Es muss also eine Quantisierung des Wertebereichs erfolgen. Dazu wird dieser in 2^n gleich große Blöcke unterteilt. Liegt die gemessene Spannung in einem dieser Blöcke, gibt der A/D-Wandler den entsprechenden Wert des Blockes aus. Innerhalb eines solchen findet keine weitere Auflösung statt. Überschreitet die Spannung den definierten Wertebereich, wird der maximal mögliche Wert $2^n - 1$ ausgegeben.

Während es bei der Digitalisierung zu messender Signalhöhen leicht zu einer solchen Übersättigung des A/D-Wandlers kommen kann, liegt bezüglich der Zeitachse eines Experiments eher das gegenteilige Problem vor. Sollen beispielsweise bei TCSPC-Experimenten

²² In der Bildgebung als Belichtungszeit bezeichnet.

Emissionen bis hin zu 100 μs beobachtet werden, wäre die Zeitauflösung bei Verwendung eines 16-bit-A/D-Wandlers auf höchstens 1,5 ns begrenzt.

3.6 Auswerteverfahren

In zeitaufgelösten Experimenten erfolgt die Anregung der Probe gepulst. Das daraufhin gemessene Signal ist die Antwortfunktion auf den Anregungsimpuls. Die kürzeste beobachtbare Antwort des Instruments (ohne Beteiligung einer Probe) wird durch die *instrumental response function* (IRF) beschrieben. Häufig wird diese genähert über eine Gaußfunktion mit einer bestimmten Halbwertsbreite (FWHM) beschrieben. Die FWHM dient dann als Maß für die Zeitauflösung des Experiments. Die für eine Probe gemessene Antwort des Instruments ist über die Faltung der IRF mit dem von der Probe hervorgerufenen Signal gegeben.^[125]

Der zeitliche Verlauf des von der angeregten Probe verursachten Messsignals wird meistens als multiexponentiell angesehen.^[15] Dabei wird angenommen, dass die nach optischer Anregung ablaufenden photophysikalischen Prozesse – insbesondere solche im Femto- und Pikosekundenbereich – eine Kinetik erster (oder pseudo-erster) Ordnung aufweisen. Handelt es sich dabei jedoch nicht um monomolekulare Prozesse, sondern beispielsweise um dielektrische Relaxation, ist eine Beschreibung über Exponentialfunktionen nur begrenzt physikalisch sinnvoll.^[126] Ebenso gibt es für sehr schnelle, monomolekulare Prozesse eine größere Anzahl beschriebener Abweichungen vom Verhalten erster Ordnung.^[127] Auf der Zeitskala von Nano- und Mikrosekunden können ferner diffusionskontrollierte, bimolekulare Prozesse beobachtet werden, die einer Kinetik zweiter Ordnung folgen (z. B. TTA). Eine multiexponentielle Datenanalyse muss also stets mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden.

Liegen die experimentellen Daten als zweidimensionaler Datensatz (je eine Zeit- und Wellenlängenchse) vor, ist es sinnvoll, die Zeitspuren nicht einzeln, sondern in ihrer Gesamtheit anzupassen. Dadurch stehen deutlich mehr Datenpunkte zur Verfügung und die Güte der Anpassung verbessert sich erheblich. Eine derartige globale Datenanalyse (*global lifetime analysis*, GLA) kann mittels folgender Fitfunktion erfolgen.^[125,128]

$$\Delta A(\lambda, t) = \text{IRF} \otimes \sum_i \Delta A_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.8)$$

Gleichung 3.8 geht von der Messung einer Differenzabsorption ΔA in Abhängigkeit der Wellenlänge λ und Zeit t aus. Die Daten werden über eine Summe aus i Exponentialtermen beschrieben. $\Delta A_i(\lambda)$ ist diejenige Differenzabsorption, mit der die Zeitkonstante τ_i zur Beschreibung der Daten gewichtet wird. Die Anpassung berücksichtigt die Instrumentenfunktion *IRF* durch die Faltung der Exponentialterme mit dieser.

Werden die Differenzamplituden ΔA_i für jede Zeitkonstante τ_i gegen die Wellenlänge aufgetragen, erhält man sogenannte *decay associated spectra* (DAS). Diese beschreiben für jede Wellenlänge, ob mit der jeweiligen Zeitkonstante eine Änderung des Signals erfolgt. Positive Werte entsprechen einem Abfall, negative Werte einer Zunahme. Ist ΔA_i null, findet bei dieser Wellenlänge keine Veränderung der Differenzabsorption mit der Zeitkonstanten τ_i statt.

Für eine Anpassung nach Gleichung 3.8 sollten genau so viele Exponentialterme gewählt werden, dass die Daten durch den Fit adäquat beschrieben werden. Es gilt das Prinzip des Minimalismus, dass i so groß wie nötig aber so klein wie möglich gewählt wird. Die Ursache liegt darin, dass die Güte der Anpassung unabhängig von der physikalischen Sinnhaftigkeit der Zeitkonstanten ist. Mit ausreichend vielen Parametern lassen sich Daten und Anpassungsfunktion immer in gute Übereinstimmung bringen.^[129] Geht man von einer photophysikalischen Bedeutung der aus dem Fit erhaltenen Zeitkonstanten aus und kann aus diesen ein plausibel erscheinendes kinetisches Modell aufstellen, lassen sich aus den DAS *species associated spectra* berechnen. Diese stellen dann keine reine Parametrisierung der photophysikalischen Prozesse mehr dar, sondern die tatsächlichen Differenzspektren der beteiligten Spezies.^[126]

4 Experimentelles

»Be stubborn about your goals but flexible about your methods.«

UNBEKANNT

Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte, Anlagen und Arbeitsprotokolle sind im Folgenden detailliert beschrieben. Ein besonderer Fokus wurde dabei auf die Korrektur der erhobenen Daten gelegt. Sofern nicht anders angegeben wurden alle Messungen bei Raumtemperatur¹ durchgeführt. Standardmäßig kamen Quarzglasküvetten der Firma Hellma Analytics zum Einsatz. Des Weiteren wurden die meisten Anlagen zur Sicherstellung eines reibungslosen Betriebs vor, während und nach den Messungen mit liebevollen Streicheleinheiten bedacht.

¹ Diese lag je nach Labor bei ungefähr 16 °C (Nanosekundenlabor), 21 °C (Femtosekundenlabor) oder bei bis zu 26 °C (Spektrometerlabor, Sommermonate).

4.1 Stationäre Spektroskopie

4.1.1 Absorptionsspektroskopie

Stationäre Absorptionsmessungen wurden an einem Lambda 19 UV/Vis/NIR-Spektrometer von Perkin Elmer durchgeführt. Dieses Zweistrahlenspektrometer erlaubt die simultane Messung von Probenlösung und Lösungsmittel. Unterschiede zwischen den beiden Strahlengängen wurden durch Aufnahme einer Basislinie² berücksichtigt. Messungen erfolgten mit 1 nm Bandpass und einer Vorschubgeschwindigkeit von 480 nm min⁻¹.

² Aufgrund praktischer Überlegungen wurden Basislinien *ohne* Küvetten aufgenommen. Fehler, die durch Unterschiede in den Küvettenfenstern herühren, sind dadurch nicht korrigiert worden.

4.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

Einige Informationen zur Korrektur von stationären Fluoreszenzspektren sind als Teil der Ergebnisse erst in Kapitel 6 beschrieben.

Fluoreszenzspektrometer

Stationäre Fluoreszenzmessungen in rechtwinkliger Geometrie wurden an einem FluoroMax-4 des Herstellers Horiba durchgeführt. Dieses verfügt über einen Anregungs- und einen rechtwinklig dazu platzierten Emissionsmonochromator. Der Bandpass beider Monochromatoren lässt sich unabhängig voneinander einstellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit aber stets gleich gehalten. Sofern nicht anders angegeben betrug die Wellenlängenauflösung 1 nm.

Zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren in front-face-Geometrie wurde auf eine spezielle Küvettenhalterung zurückgegriffen, die über zwei zusätzliche Spiegel verfügt. Diese lenken das in Richtung des Anregungsstrahls (bzw. leicht versetzt dazu) emittierte Licht so um, dass es in den regulären Detektionsstrahlengang eingekoppelt wird.

Ein Photomultiplier dient der Detektion der emittierten Strahlung. Das gemessene Signal (S_1) wird geräteseitig direkt auf die spektrale Empfindlichkeit des Detektors korrigiert (S_{1c}). Des Weiteren steht ein Referenzdetektor zur Verfügung, der die Intensität des Anregungsstrahls protokolliert (R_1). Dadurch lassen sich Spektren zusätzlich auf Schwankungen der Lampenintensität korrigieren (S_{1c}/R_{1c}). Lösungsmittelkorrekturen wurden manuell durchgeführt.

Kerr-Gate

³ Details siehe Ref. [130, S. 57 ff.] und [76, S. 33 ff.]. Das Kerr-Medium sowie der zweite Polarisator wurden für die in dieser Arbeit durchgeführten stationären Messungen entfernt.

Fluoreszenzmessungen in linearer Geometrie wurden am Kerr-Gate³ vorgenommen (Abbildung 4.1). Die Anregung erfolgte mit einem Titan-Saphir-Laser/Verstärker-System (800 nm, 100 fs, 1 kHz). Des dessen dritte Harmonische (267 nm) wurde auf die Probenküvette fokussiert und das in Strahlrichtung emittierte Licht über ein System aus drei Cassegrains kollimiert. Nach spektraler Aufspaltung in einem Gittermonochromator erfolgte die Detektion mit einer CCD-Kamera über 1000 Akkumulationen à 0,01 s Integrationszeit. Als Küvetten kamen Durchflussküvetten mit Schichtdicken von 1 mm und 0,5 mm zum Einsatz.

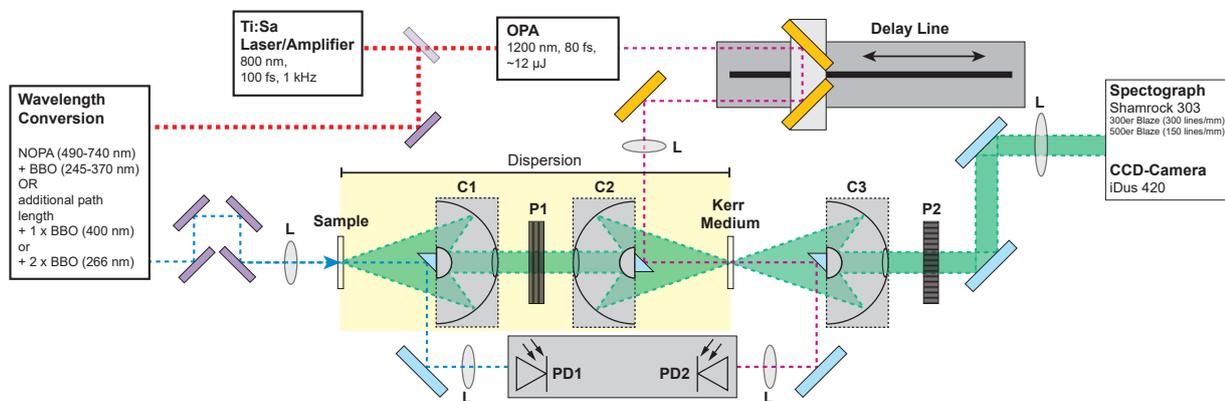


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Kerr-Gate-Aufbaus. Die Strahlenführung der Fundamentalen ist als rote, frequenzvervielfachtes Anregungslicht als blaue Linie eingezeichnet. Von der Probe ausgehendes Fluoreszenzlicht ist grün dargestellt. Die für die Strahlführung benötigten optischen Bauteile sind als L (Linsen), C (Cassegrains), P (Polarisatoren) und PD (Photodioden) bezeichnet. Der ebenfalls eingezeichnete Strahlengang des Gatestrahls (dunkelrot) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht benötigt. Verändert entnommen aus Ref. [76].

Zur Korrektur der erhaltenen Rohspektren wurde unter unveränderten apparativen Bedingungen zunächst ein Hintergrundspektrum BG aufgezeichnet und dieses von allen übrigen Spektren abgezogen. Anschließend wurde auch ein reines Lösungsmittelspektrum LM mit einem Gewichtungsfaktor f skaliert abgezogen.

Des Weiteren musste eine Sensitivitätskorrektur vorgenommen werden, da die im Aufbau befindlichen optischen Komponenten spektral unterschiedlich empfindlich sind. Hierzu wurde das Spektrum einer Halogenlampe (64250 HLX, Osram, $T = 3350$ K) BB_{real} mit dem nach Gleichung 1.2 erwarteten Spektrum eines schwarzen Strahlers

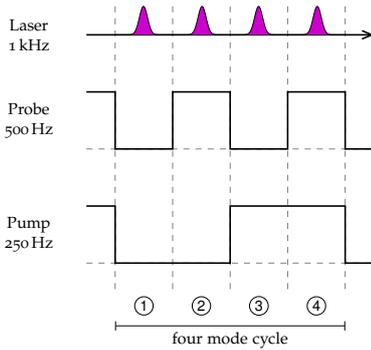


Abbildung 4.3: Messprinzip des 4er-Modus im fsTA-Experiment. Innerhalb von vier Laserimpulsen werden Pump und Probe durch zwei Chopper in allen vier möglichen Kombinationen am Probenort bereitgestellt.

⁴ auch bei starkem Chirp und schlechter Justage

nach wird der Anregungsstrahl mit einer Energie von etwa $1,2 \mu\text{J}$ pro Impuls auf die Probenküvette fokussiert ($280 \mu\text{m}$ Strahldurchmesser). Der für die Abfrage bestimmte Strahl wird über mehrere transmissive Optiken zu einem zweiten Chopper geführt und anschließend auf eine rotierende CaF_2 -Platte fokussiert. Das dabei erzeugte Weißlicht wird in der Küvette mit dem Anregungsstrahl überlappt ($30 \mu\text{m}$ Strahldurchmesser) und das transmittierte Licht zur Detektion in einen Spektrographen eingekoppelt.

Die Integrationszeit des Detektors erstreckt sich mit 1 ms über die bei einem mit 1 kHz getaktetem Lasersystem maximal (sinnvoll) mögliche Integrationszeit. Die Streuung des Anregungsimpulses, welche als instantaner Prozess eigentlich nur um den Zeitnullpunkt zu erwarten wäre, wird deshalb unabhängig von der Verzögerungszeit stets vom Detektor registriert. Aus diesem Grund ist die Messung der bereits in Kapitel 3.4.1 angesprochenen Signalbeiträge ① und ③ (vgl. Abbildung 4.3) zur Korrektur der Messdaten sinnvoll. Die beiden Chopper des Anregungs- und Abfragestrahlengangs werden deshalb im 4er-Modus betrieben und die Differenzabsorption nach Gleichung 4.2 berechnet.

$$\Delta A(\lambda, t) = -\lg \frac{I_{\text{pump}+\text{probe}}(\lambda, t) - I_{\text{pump}}(\lambda, t)}{I_{\text{probe}}(\lambda, t) - I_{\text{bg}}(\lambda, t)} \quad (4.2)$$

Aufnahme zeitabhängiger Datensätze

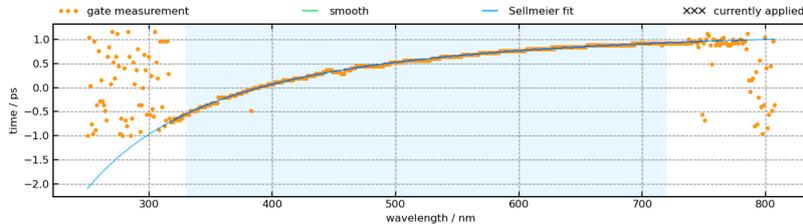
Messungen wurden von -2 ps bis $\approx 3,4 \text{ ns}$ bei 141 einzelnen Verzögerungszeiten vorgenommen. Der Abstand zwischen diesen Zeiten blieb im Bereich von -1 ps bis 1 ps konstant bei $0,04 \text{ ps}$ und stieg danach exponentiell an. Pro Zeitpunkt wurden Differenzabsorptionsspektren über $4 \times 20 \times \langle \circ \circ \circ \bullet \rangle_{100}$ Mittelungen erhalten. Lösungsmittelmessungen erfolgten unter identischen Bedingungen, teilweise jedoch mit weniger Mittelungen (z. B. $2 \times 15 \times \langle \circ \circ \circ \bullet \rangle_{100}$), und wurden geeignet skaliert^[132] abgezogen.

Jeder Scan der Verzögerungsstrecke wurde um einen zusätzlichen Referenzzeitpunkt $t_{\text{ref}} = -4 \text{ ps}$ erweitert. Bei dieser Verzögerungszeit trifft der Anregungsimpuls auf jeden Fall⁴ nach dem Weißlicht auf die Probe. Für die Differenzabsorption gilt hier also $\Delta A(\lambda, t_{\text{ref}}) \stackrel{!}{=} 0$. Die für diese Verzögerungszeit tatsächlich berechnete Differenzabsorption ($\neq 0$) wird von allen $\Delta A(\lambda, t)$ des selben Scans vor nachfolgenden Mittelungen abgezogen:

$$\Delta A_{\text{corr}}(\lambda, t) = \Delta A(\lambda, t) - \Delta A(\lambda, t_{\text{ref}}) \quad (4.3)$$

Zur Zeitnullpunktkorrektur wurden im jeweiligen Lösungsmittel Messungen auf Basis des optischen Kerr-Effekts^[133] durchgeführt: Dabei wird mit Hilfe eines senkrecht zur Polarisation des Weißlichts orientierten Polarisators das Weißlicht vollständig geblockt. Die Intensität des Anregungsstrahls führt im Lösungsmittel zur einer Doppelbrechung.^[134,135] Ist diese ausreichend stark, werden jene spektrale Komponenten, die zeitgleich mit dem Anregungsimpuls die Küvette durchlaufen, in ihrer Polarisation gedreht und können durch

den Polarisator zum Detektor gelangen. Die Verzögerungsstrecke wurde um den Bereich des vermuteten Zeitnullpunktes verfahren, sodass für jede Wellenlänge der apparative Zeitnullpunkt $t_0(\lambda)$ über das Signalmaximum bestimmt werden konnte.⁵ Die Zeitspuren von Proben- und Lösungsmittelmessungen wurden dann um diesen verschoben.



Das Weißlicht liefert meist bis etwa 780 nm ausreichend hohe Signalintensitäten; die Gatemessung regelmäßig nur bis ca. 720 nm. Somit müssten einige Zeitspuren, die eigentlich eine gute Qualität haben, verworfen werden. Beispielhaft sind in Abbildung 4.4 experimentell ermittelte Zeitnullpunkte dargestellt. Unsicherheiten zeigen sich nicht nur bei höheren Wellenlängen, sondern auch um 460 nm und ein deutlicher Ausreißer bei 382 nm. Würden die reinen Messdaten zur Zeitnullpunktskorrektur verwendet, würden diese die Qualität des Datensatzes mindern. Daher wurde der stetig verlaufende Bereich der Gatemessung mit einer Fitfunktion angepasst. Diese liefert dann auch für die Randbereiche sinnvolle Zeitnullpunkte und gleicht ausreißende Messpunkte aus.

$$t_0(\lambda) = -\frac{d}{c_0} \cdot \sqrt{1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2}} + \text{offset} \quad (4.4)$$

Gleichung 4.4 beschreibt die zeitliche Verzögerung von Licht der Wellenlänge λ beim Durchtritt durch ein Medium der Dicke d . Der Term unter der Wurzel entspricht der Sellmeier-Gleichung und dient der Berechnung des wellenlängenabhängigen Brechungsindex n .^[136] Streng genommen müsste an dieser Stelle auf die Gruppengeschwindigkeitsdispersion zurückgegriffen werden.^[130] Da die Daten aber bereits über Gleichung 4.4 ausreichend gut beschrieben werden, ist dies nicht zwingend erforderlich. Als Sellmeier-Koeffizienten wurden $B_1 = 0,6$, $B_2 = 0,5$, $C_1 = 0,005 \mu\text{m}^2$ und $C_2 = 0,01 \mu\text{m}^2$ gewählt.⁶ Der zweite Fit-Parameter *offset* ist nötig, da die im Experiment verbauten Optiken Verzögerungen im Bereich von einigen zehn ps verursachen, dies aber bereits durch eine in dieser Größenordnung längere Wegstrecke des Anregungsstrahlengangs berücksichtigt ist.

Aufnahme von Einzelspektren bei sehr langen Verzögerungszeiten

Neben der schrittmotorgesteuerten Verzögerungsstrecke verfügt das fsTA-Experiment über eine weitere, nicht-variable Verzögerungsstrecke (siehe Abbildung 4.2 „additional path for NOPA excitation“).⁷

⁵ Das detektierte Signal stellt eine Faltung von Pump- und Probe-Impuls dar. Diese wurde über eine Gauss-Funktion angepasst und deren Mitte als apparativer Zeitnullpunkt gewählt.

Abbildung 4.4: Screenshot aus dem *Gate Correction Setup Dialog* der Auswertesoftware für fsTA-Messungen. Dargestellt sind die aus experimentellen Daten ermittelten Zeitnullpunkte (orange) sowie ein Fit nach Gleichung 4.4 (blau). Farblich hinterlegt ist der Bereich, welcher durch den Fit angepasst wurde. Der darüberhinaus gehende Verlauf der Fit-Kurve entspricht einer Extrapolation auf Basis der erhaltenen Fitparameter.

⁶ Bei diesen handelt es sich um willkürliche, aber plausible Werte. Sie beschreiben damit ein fiktives Material ähnlich den tatsächlich verbauten (wie etwa Quarzglas oder CaF_2 ; vgl. [137]).

⁷ Diese wird nur bei Nutzung eines nicht-linearen optischen Verstärkers benötigt; ist die Anregungswellenlänge eine der Harmonischen des Lasers steht sie jedoch zur Verfügung.

Über diese lässt sich das Abfrageweißlicht um 14,7 ns relativ zum Anregungsimpuls verzögern. Unter Zuhilfenahme der variablen Verzögerungstrecke werden sogar Verzögerungen bis zu 18,1 ns ermöglicht. Differenzabsorptionsspektren zu solchen Zeiten können bereits Informationen über langlebige Zustände, insbesondere Triplettzustände, liefern. Des Weiteren wird so die zeitliche Messlücke zwischen den zwei Absorptionsexperimenten – fsTA (regulär bis 3,4 ns) und nsTA (ab ca. 15 ns) – geschlossen.

Derartige Spektren wurden mit $20 \times \langle \circ \circ \circ \bullet \rangle_{100}$ Mittlungen aufgenommen. Aufgrund minimaler Verschiebungen des Laserstrahls lassen sich die Signalhöhen der gemessenen Differenzabsorptionsspektren nicht mit jenen ohne Nutzung des zusätzlichen Strahlengangs vergleichen. Ein direkter Rückschluss auf zum Beispiel Lebensdauern ist somit nicht möglich. Allerdings lassen sich für Substanzen, deren Singulettzustände Lebensdauern $\leq 3,9$ ns aufweisen,⁸ Triplettausbeuten (vgl. Kapitel 4.3.3) quantitativ bestimmen.

⁸ Die Restpopulation des Singulettzustandes liegt nach 18,1 ns dann bei maximal 1 %.

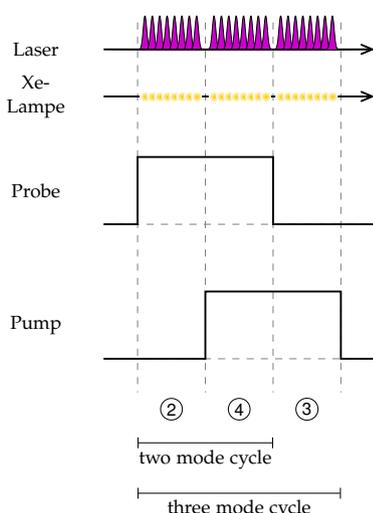


Abbildung 4.5: Messprinzip des 2er- und 3er-Modus im nsTA-Experiment. Shutter im Anregungs- und Abfragestrahl lassen Blöcke von mehreren aufeinanderfolgenden Impulsen der Abfrage ②, Anregung ③ oder beiden gleichzeitig ④ den Probenort erreichen.

4.2.2 Absorptionsspektroskopie mit Nanosekunden-Auflösung

Im Laufe dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Systeme zur Blitzlichtphotolyse verwendet. Beide nutzen zur Probenanregung den selben Nd:YAG-Laser (Spotlight 600, Innolas) mit einer Fundamentallwellenlänge von 1064 nm und einer Impulsbreite von 15 ns. Die Repetiertrate lag je nach Kombination mit dem älteren (LKS.60) oder neueren System (LP980) bei 1 Hz respektive 5 Hz. Über nicht-lineare Optiken wurde die vierte Harmonische (266 nm) erzeugt und mit einer Energie von ungefähr 3 mJ auf die Probe geführt. Diese wurde durch eine Durchflussküvette mit 2 mm in Anregungs- und 10 mm in Abfragerichtung gepumpt.

Anders als bei der fsTA wird in nsTA-Experimenten die Zeitauflösung über das Detektionssystem bestimmt. Die Detektion störender Signalbeiträge durch Streuung o. Ä. kann deshalb über Veränderungen der Messparameter gezielt vermieden werden. Messungen erfolgten deshalb im 2er-Modus (Abbildung 4.5).

Applied Photophysics LKS.60

Bei dem hauptsächlich genutzten System handelte es sich um ein LKS.60 von Applied Photophysics. Dieses nutzte eine gepulste Xenon-Blitzlampe (L2273, Hamamatsu) für die Erzeugung des Abfragelichts. Die Detektion erfolgte über einen Photomultiplier des Typs 1P28 von Hamamatsu, dessen Signal durch ein Oszilloskop (Infinium 54830B, Agilent) digitalisiert wurde. Transiente Spektren konnten im Bereich von 250 nm – 620 nm in 5 nm-Schritten aufgenommen werden. Pro Wellenlänge wurden jeweils zehn Messungen mit und ohne Anregung gemittelt ($\circ \langle \bullet \rangle_{10}$). Zeitspuren, die bei Sensibilisierungsexperimenten und der Bestimmung von Lebensdauern nur für einzelne Wellenlängen aufgenommen wurden, sind $10 \times \circ \langle \bullet \rangle_{10}$ gemittelt worden.

Edinburgh Instruments LP980

Gegen Ende dieser Arbeit wurde das zuvor beschriebene durch ein neues System des Herstellers Edinburgh Instruments, Modell LP980, ersetzt. Dieses verwendet eine Blitzlampe des Typs XBO 150 W/CR OFR von Osram. Als Detektoren stehen einerseits ein Photomultiplier (R928, Hamamatsu) für den Wellenlängenbereich von 200 nm – 870 nm und andererseits ein InGaAs-Detektor (G12180-230A, Hamamatsu) für Nahinfrarotmessungen von 870 nm bis 1650 nm zur Verfügung. Je nach gewähltem Detektor erfolgt die Dispersion über Reflexionsgitter mit einer Blaze-Wellenlänge von 500 nm (1800 Linien/mm, 1,7 nm/mm) oder 1000 nm (600 Linien/mm, 5,4 nm/mm). Die Digitalisierung erfolgt über ein Oszilloskop (MDO3022, Tektronix), welches acht unmittelbar aufeinanderfolgende Messungen mittelt. Zur Verbesserung der Statistik wurde die Differenzabsorption mehrfach (mindestens drei, teilweise bis zu zwölf 2er-Zyklen) bestimmt und gemittelt ($3 \times \circ(\bullet)_8$).

Ebenso wie bei Absorptionsexperimenten mit Femtosekundenauflösung wurde auch hier geräteseitig auf die vor dem Anregungsimpuls gemessene Differenzabsorption korrigiert (Gleichung 4.3). Da jedoch keine Verzögerungsstrecke mit einer diskreten Referenzposition vorliegt, basiert diese Korrektur auf dem Mittelwert der ersten 5% der aufgezeichneten Zeitspur.

4.2.3 Emissionsspektroskopie mit Nanosekunden-Auflösung

Aufbau und Charakterisierung des Fluoreszenzemissionsspektrometers mit Nanosekunden-Auflösung (nsFI) sind in Kapitel 5 beschrieben.

4.2.4 Time-Correlated Single Photon Counting

TCSPC-Messungen wurden an einem FluoTime 300 von PicoQuant im Arbeitskreis Seidel (HHU) durchgeführt. Die Anregung erfolgte über einen Pikosekunden-Weißlichtlaser (SuperK Extreme mit SuperK Extend-UV, NKT Photonics) im längstwelligen Absorptionsmaximum. Proben wurden auf $OD < 0,1 \text{ cm}^{-1}$ verdünnt und solange mit einer Repeterrate von 19,5 MHz vermessen, bis für die am häufigsten erhaltene Zeit mindestens 10 000 counts detektiert wurden. Als Detektionswellenlänge diente das jeweilige Fluoreszenzmaximum. Die IRF wurde durch Streuung an einer Kolloidlösung (Ludox HS-30) bestimmt.

4.3 Auswerteverfahren

4.3.1 Berücksichtigung von Frequenzabhängigkeiten

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben handelt es sich sowohl bei der Absorption als auch bei der Fluoreszenz um frequenzabhängige Prozesse. Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden jedoch mit kon-

⁹ Direkte Einheiten der Energie sind z. B. J, eV und kWh; dazu proportional cm^{-1} und Hz.

stanter Wellenlängenauflösung und nicht mit konstantem Frequenzbandpass aufgenommen. Sollen daraus solche physikalische Größen ermittelt werden, die nur sinnvoll in zur Energie proportionalen Einheiten⁹ angegeben werden können, müssen diese Spektren auf eine Energieachse umgerechnet und auf ihre Frequenzabhängigkeit korrigiert werden. Dies betrifft neben Stokes-Verschiebungen und 0-0-Übergangsenergien auch die Strickler-Berg-Analyse.

Fluoreszenzspektren wurden daher durch Multiplikation mit λ^2 auf eine Energieachse umgezeichnet.^[138,139] Absorptionsspektren wurden durch $\tilde{\nu}$, Fluoreszenzspektren durch $\tilde{\nu}^3$ geteilt und so um ihre intrinsische Frequenzabhängigkeit berichtigt.^[25] Zur Bestimmung der 0-0-Übergangsenergien wurden alle Spektren zusätzlich auf ihr jeweiliges Maximum normiert.^[15] Die Normierung der Absorptionsspektren geschah – genau wie die Integration im Zuge der Strickler-Berg-Analyse – nur über die niederenergetischste Bande.

Für die in Kapitel 8 teilweise praktizierte Integration über die stimulierte Emission wurde das Differenzabsorptionssignal durch Multiplikation mit $\tilde{\nu}^{-1}$ auf die Frequenzabhängigkeit der SE korrigiert und über jenen Spektralbereich integriert, welcher frei von Beiträgen eines Grundzustandsausbleichens ist.^[67]

4.3.2 Berechnung von Fluoreszenzquantenausbeuten

Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{fl} wurden durch Vergleich mit einer Referenzsubstanz bekannter Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Ref} bestimmt. Dazu wurden Fluoreszenzspektren $I(\lambda)$ von Probe und Referenz unter identischen apparativen Bedingungen aufgenommen. Die Absorption A beider Lösungen war annähernd gleich und grundsätzlich $< 0,05$. Unter Einbeziehung der Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel n lässt sich die Fluoreszenzquantenausbeute dann nach Gleichung 4.5 berechnen.^[104,107]

$$\Phi_{fl} = \Phi_{Ref} \cdot \frac{\int I_{Probe}(\lambda) d\lambda}{\int I_{Ref}(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{A_{Ref}}{A_{Probe}} \cdot \frac{n_{Probe}^2}{n_{Ref}^2} \quad (4.5)$$

4.3.3 Bestimmung von Tripletquantenausbeuten

Die Bestimmung der Tripletquantenausbeute Φ_T erfordert gemäß Gleichung 3.6 Kenntnis über den Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta\varepsilon$. Ein Verfahren diesen zu ermitteln basiert auf einem beobachtbaren Grundzustandsausbleichen in den gemessenen transienten Spektren.^[140,141] Dabei wird das stationäre Absorptionsspektrum invertiert und derartig in das Triplettspektrum einskaliert, dass sich dessen Bande mit dem Grundzustandsausbleichen deckt (vgl. Abbildung 4.6). Der Term $|\Delta A_{TA} - \Delta A_{GSB}|$ entspricht dann betragsmäßig dem Absorptionskoeffizienten des Grundzustandes ε_{S_0} bei derselben Wellenlänge. Für jede andere im Experiment vermessene Wellenlän-

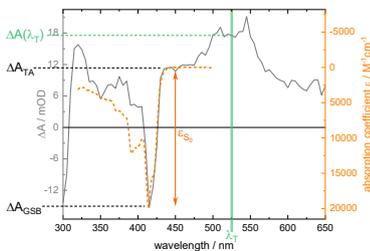


Abbildung 4.6: Verfahren zur Bestimmung von Differenzabsorptionskoeffizienten. Das Grundzustandsausbleichen des transienten Spektrums (grau) wird mit dem Absorptionsspektrum des Grundzustands (orange) in Deckung gebracht. Für beliebige andere Wellenlängen (grün) ergibt sich $\Delta\varepsilon$ dann über Dreisatz.

ge λ_T lässt sich dann deren Differenzabsorptionskoeffizient aus der Differenzabsorption $\Delta A(\lambda_T)$ wie folgt berechnen:

$$\Delta \varepsilon(\lambda_T) = \frac{\varepsilon_{S_0}}{|\Delta A_{TA} - \Delta A_{GSB}|} \cdot \Delta A(\lambda_T) \quad (4.6)$$

Ferner wird die Konzentration der angeregten Probenmoleküle c^* sowie die effektive Schichtdicke d benötigt. Zwar lassen sich diese beiden Größen nur schwer individuell bestimmen, das Produkt $c^* \cdot d$ ist hingegen leicht über eine Referenzsubstanz mit bekannten Φ_T^{Ref} und $\Delta \varepsilon_{Ref}$ zugänglich. Neben der eigentlichen Probenmessung muss daher noch eine Messung der Referenz unter identischen experimentellen Bedingungen erfolgen. Die Triplettquantenausbeute lässt sich dann über nachfolgende Gleichung berechnen.^[109]

$$\Phi_T = \frac{\Delta A(\lambda_T)}{\Delta \varepsilon(\lambda_T)} \cdot \frac{1}{c^* \cdot d} = \frac{\Delta A(\lambda_T)}{\Delta \varepsilon(\lambda_T)} \cdot \frac{\Delta \varepsilon_{Ref}}{\Delta A_{Ref}} \cdot \Phi_T^{Ref} \quad (4.7)$$

4.3.4 Berücksichtigung der Instrumentenfunktion und Datenanpassung

Einkanal-Datenanpassung mittels pyChart

Zeitabhängige Fluoreszenzdaten $S(t)$ – welche entweder nur für eine Wellenlänge aufgenommen wurden (TCSPC) oder spektral integriert vorlagen (nsFl) – wurden auf Basis folgender Anpassungsfunktion gefittet. Die IRF wurde dazu experimentell gemessen.

$$S(t) = IRF \otimes \sum_i A_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (4.8)$$

Die Anpassung der Zeitkonstanten τ_i und ihrer Amplituden A_i erfolgte mit Hilfe des vom Verfasser im Rahmen der Promotion entwickelten Programms *pyChart*. Diese in Python entwickelte Software nutzt zur Optimierung das Modul *lmfit*^[142], welches wiederum auf *SciPy*^[143,144] zurückgreift. Letzteres stellt die Implementierung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus^[145] zur Verfügung, welche durch *lmfit* um Constraints erweitert wird.

Globale Datenanpassung mittels Z2o

Die Anpassung von wellenlängenabhängigen Daten aus Absorptionsexperimenten erfolgte auf Basis von Gleichung 3.8. Die IRF wurde dabei vereinfacht durch eine Gaußfunktion, deren Halbwertsbreite der Zeitauflösung des Experiments entspricht,¹⁰ beschrieben. Für die Anpassung wurde auf das im Lehrstuhl von Prof. Dr. Wolfgang Zinth (LMU München) entwickelte Softwarepaket *Z2o* zurückgegriffen. Dieses basiert auf IDL; die eigentlichen Fitroutinen wurden in C implementiert. Alternierend werden mittels linearer Regression die Amplituden ΔA_i und über einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus die Zeitkonstanten τ_i angepasst. Zusätzlich zu der vom Anwender festgelegten Anzahl an Exponentialtermen wird eine nicht-variierte Zeitkonstante zur Beschreibung etwaiger Restbeiträge am Ende des

¹⁰ FWHM(fsTA) = 140 fs,
FWHM(nsTA) = 15 ns

experimentellen Zeitfensters im Fit berücksichtigt. Diese Zeitkonstante beträgt $\tau_{\infty} = 1 \cdot 10^8$ auf der jeweiligen Zeitskala des Experiments. Das dazugehörige Amplitudenspektrum $\Delta A_{\infty}(\lambda)$ wird im Folgenden als Offset-Spektrum bezeichnet.

4.4 Probenhandhabung

Bei den meisten Experimenten wurden größere Mengen der jeweiligen Probenlösung in einem Vorratsgefäß vorgelegt und kontinuierlich durch eine Durchflussküvette gepumpt. Dies geschah, weil (i) Messungen unter Sauerstoffausschluss erfolgen mussten oder (ii) bei laserbasierten Experimenten Mehrfachanregungen vermieden werden sollten oder (iii) die gewählte Küvette aus technischen Gründen die Nutzung eines Schlauchsystems erforderte. Das Kreislaufsystem bestand neben dem Vorratsgefäß und der Probenküvette aus einer nachgeschalteten Peristaltikpumpe (Ecoline VC-380 für 1 cm-Küvetten, sonst REGLO Analog MS-2/8, beide Ismatec), welche über Schläuche der Typen Tygon MHLL oder MHSL (Ismatec) verbunden wurden.

Im Fall von (i) wurde die vorgelegte Probenlösung vor und während der Messungen mit Argon oder Stickstoff (beide N5.0, Air Liquide) gespült.¹¹ Das Gas wurde zuvor durch zwei mit dem jeweiligen Lösungsmittel befüllte Waschflaschen geleitet, um starken Konzentrationsänderungen durch verdampfendes Lösungsmittel vorzubeugen.

Stationäre Absorptionsmessungen, TCSPC-Experimente sowie die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten in Luftatmosphäre erfolgten ohne Kreislaufsystem in verschlossenen Standküvetten.

4.5 Chemikalien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Chemikalien kommerziell erworben und in der gelieferten Reinheit verwendet. Lösungsmittel wurden von teilweise wechselnden Lieferanten bezogen, hatten dabei jedoch stets Gradientenqualität.

¹¹ Im Rahmen der Masterarbeit von K. Diestelhorst^[146] wurde nachgewiesen, dass 30 Minuten vor Beginn der eigentlichen Messung für einen Ansatz von 100 mL ausreichend sind.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Ru(bpy) ₃ Cl ₂ · 6 H ₂ O	99,95 %	Sigma Aldrich
1-Methylnaphthalen	97 %	Sigma Aldrich
1,4-Dichlorbenzol	> 99,0 %	TCI
Fluorbenzol	99 %	Sigma Aldrich
Desoxythymidin	≥ 99,9 %	Sigma Aldrich
Coffein	≥ 98,5 %	Roth
DPEPO	n/a	Sigma Aldrich
CBP	97 %	BLDpharm
Coumarin 102	n/a	Radiant Dyes Laser
Coumarin 153	n/a	Radiant Dyes Laser
POPOP	n/a	Radiant Dyes Laser

Die in dieser Arbeit untersuchten aromatischen Carbonyle sind im Folgenden mit ihrer Herkunft und Reinheit aufgeführt. Abkürzungen und Farbcode folgen dabei der im weiteren Verlauf dieser Dissertation verwendeten Konvention.

Tabelle 4.2: Übersicht über die untersuchten Thioxanthon- und Acridonderivate.

Substanz	Abkürzung	Reinheit	Hersteller
Thioxanthon	TX	97 %	Sigma-Aldrich
2-Methyl-Thioxanthon	TX-Me		(AK Schaper)
2-Isopropyl-Thioxanthon	TX-iPr	98 %	JK Chemicals
2-Methoxy-Thioxanthon	TX-OMe		(AK Schaper)
2-Amino-Thioxanthon	TX-NH ₂		(AK Schaper)
2-Bromo-Thioxanthon	TX-Br	> 96,0 %	TCI
2-Chloro-Thioxanthon	TX-Cl	98 %	Sigma-Aldrich
2-Trifluoromethyl-Thioxanthon	TX-CF ₃	> 98,0 %	TCI
Acridon	AC	> 98,0 %	TCI
2-Methyl-Acridon	AC-Me		(AK Schaper)
2,7-Dimethyl-Acridon	AC-dMe	97 %	Sigma-Aldrich
2-Methoxy-Acridon	AC-OMe	n/a	Sigma-Aldrich
2-Amino-Acridon	AC-NH ₂	≥ 98,0 %	Sigma-Aldrich
N-Methyl-Acridon	NMA	n/a	Sigma-Aldrich
N-Essigsäure-Acridon	AC-AcOH	> 98,0 %	TCI
N-Phenyl-Acridon	AC-Ph	95 %	Sigma-Aldrich
2,7-Dimethyl-N-Phenyl-Acridon	AC-dMePh	97 %	Sigma-Aldrich
N-(4-Bromophenyl)-Acridon	AC-PhBr	> 95,0 %	TCI
2,7-Difluoro-Acridon	AC-dF		(AK Czekelius)
2,7-Difluoro-N-Methyl-Acridon	NMA-dF		(AK Czekelius)
4-Methoxy-Acridon	AC-4OMe	97 %	Alfa Aesar

TX-Me, TX-OMe und TX-NH₂ wurden von Dr. Torsten Lechner im Rahmen seiner Promotion^[147] im Arbeitskreis von PD Dr. Klaus Schaper (HHU) synthetisiert und zur Untersuchung überlassen. AC-Me wurde freundlicherweise von Dr. Patrick Siegfeld (AK Schaper, HHU) synthetisiert; AC-dF und NMA-dF von Prof. Dr. Constantin Czekelius (HHU).^[55]

5 Aufbau und Charakterisierung des nsFl-Experiments

»Have you tried turning it off and on again?«
THE IT CROWD

5.1 Experimenteller Aufbau

Das zu Beginn dieser Arbeit aufgebaute nsFl-Experiment basiert auf einer ursprünglich im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ulrich Steiner (Uni Konstanz) genutzten iCCD-Kamera. Nach dessen Pensionierung wurden die meisten Komponenten des Systems nach Düsseldorf gebracht. Allerdings sind der Messrechner, auf dem eine speziell entwickelte Messsoftware lief, und einige Unterlagen, die eine Identifizierung der verbauten Einzelteile erlauben würden, abhanden gekommen. Daher ist bei einigen Komponenten nicht genau bekannt, um was für Bauteile es sich handelt und welche Spezifikationen auf diese zutreffen. Des Weiteren ist – anders als in Kapitel 3.4.2 nahegelegt – eine exponentielle Erhöhung der Verzögerungszeit mit der noch vorhandenen Software des Herstellers (*WinSpec/32*) nicht möglich. Versuche eine neue, LabView-basierte Software in Anlehnung an das aus Konstanz verloren gegangene Programm zu implementieren, waren trotz Unterstützung des Herstellers nicht erfolgreich.

5.1.1 Strahlenführung

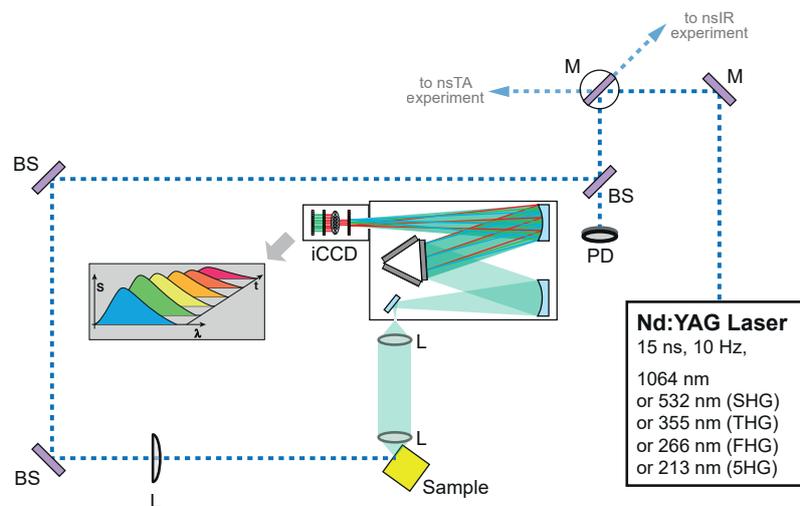
Der nsFl-Aufbau (Abbildung 5.1) teilt sich mit den anderen im AK Gilch vorhandenen Nanosekundenexperimenten den gleichen Laser als Anregungsquelle. Bei diesem handelt es sich um einen Nd:YAG-Laser (Spotlight 600, Innolas) mit einer maximalen Repeterrate von 10 Hz. Je nach benötigter Anregungswellenlänge lassen sich neben der Fundamentalen (1064 nm) auch die zweite bis fünfte Harmonische erzeugen.

Unmittelbar hinter dem Laserkopf finden sich zwei dichroitische Spiegel (NB1-KXX, Thorlabs), welche die gewünschte Wellenlänge von verbleibenden Anteilen der Frequenzkonversionen trennen.¹ Der zweite Spiegel ist auf einer in 16 diskreten Positionen feststellbaren Rotationshalterung montiert und dient der Auswahl des Expe-

¹ Zusätzlich können bei Bedarf Kurzpassfilter eingebaut werden.

² Dessen Abbildung erstreckt sich auf ca. 20 % des CCD-Chips. Dadurch wird bei starken Fluorophoren einer Übersättigung einzelner Pixel vorgebeugt und der dynamische Bereich des Detektorsystems besser ausgenutzt.

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des nsFl-Aufbaus. Der Anregungsstrahlengang ist als blaue Linie dargestellt, emittiertes Fluoreszenzlicht in grün. Die für die Strahlführung benötigten optischen Bauteile sind als M (Spiegel), BS (Strahlteiler) und L (Linsen) gekennzeichnet. PD bezeichnet einen Energiemesskopf.



Die spektrale Dispersion erfolgt in einem Spektrographen der Firma Acton Research (SP-308i). Es stehen drei Gitter zur Verfügung; das zumeist verwendete verfügt über 121,6 Linien/mm und ist für 410 nm geblazed.³ An den Ausgang des Spektrographen ist die iCCD-Kamera angeflanscht.

Zusätzlich zur Primärstrahlenführung wird der durch den ersten Strahlteiler transmittierte Teilstrahl zur Protokollierung der Impulsenergie genutzt. Verwendung findet ein pyroelektrischer Energiemesskopf (PEM 45 K USB, Sensor- und Lasertechnik GmbH), welcher über USB mit dem Messrechner verbunden ist.

5.1.2 Messelektronik

Bei der eigentlichen iCCD-Kamera handelt es sich um eine PI-MAX 1K des Herstellers Roper Scientific. Der darin verbaute CCD-Chip (E2V 47-10) ist quadratisch mit 1024 nutzbaren Pixeln in beiden Dimensionen. Die Pixelgröße beträgt $13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$. Die MCP ist vermutlich vom Typ Gen III HQ Blue. Eine solche würde zwischen 850 nm und 500 nm eine nahezu gleich hohe Effizienz aufweisen, die unterhalb von 500 nm beginnt abzufallen. Ab etwa 350 nm ist nicht mehr mit einer Transmission oder gar Verstärkung des einfallenden

³ Des Weiteren stehen zwei Gitter mit 1200 Linien/mm und 300 Linien/mm mit einer Blaze-Wellenlänge von 500 nm zur Verfügung.

Lichts zu rechnen. Der A/D-Wandler des Detektionssystems verfügt über 16 Bit, sodass Signale bis maximal 65 535 counts elektronisch erfasst werden können.

Die Signalsteuerung erfolgt über einen *Programmable Timing Generator* (PTG, Roper Scientific). Dieser ist mittels USB an einen Computer angeschlossen und übernimmt einerseits die zeitliche Ansteuerung der iCCD-Kamera und andererseits die Datenübertragung von dieser zum Computer. Über einen internen Taktgeber lassen sich Signale mit einer Präzision von etwa 40 ps erzeugen. Die Zeitauflösung des Detektionssystems ist daher primär durch die Antwortzeiten des CCD-Chips und der MCP gegeben. Hierzu gibt es in den vorliegenden Dokumenten widersprüchliche Angaben.

5.1.3 Triggerung

Die zeitliche Steuerung der Detektion wird vom PTG übernommen. Dieser wird extern über den Laser getriggert, welcher als Master Clock des Experiments fungiert. Mit einer intern getakteten Repetier-rate von 10 Hz wird zunächst die Flashlamp gezündet (experimenteller Zeitnullpunkt) und mit einer Verzögerung von 215 μs die Pockels-Zelle aktiviert. Dazu werden entsprechende Synchronisationssignale (*FL Sync* und *PC Sync*) bereitgestellt. Das *FL Sync* Signal wird zur Triggerung des PTG verwendet. Entsprechend der vom Anwender eingestellten Verzögerungs- (t) und Integrationszeit (Δt) gatet der PTG über zwei Steuersignale (*Gate Start* und *Gate Stop*) die Photokathode. Diese ist dann zwischen t und $t + \Delta t$ aktiv. Darauf abgestimmt wird über ein drittes Rechtecksignal (*Bracket*) die MCP derartig geschaltet, dass sichergestellt ist, dass die vergleichsweise langsam antwortende MCP während des Gateintervalls dauerhaft auf Spannung liegt. Abbildung 5.2 veranschaulicht das zeitliche Zusammenspiel der einzelnen Signale; Abbildung A.2 deren Triggerung.^[116]

Die Verzögerungszeit t , nach der das Gateintervall beginnt, bezieht sich auf den externen Trigger, der dem PTG den Beginn des Experiments signalisiert. Danach dauert es mindestens 215 μs bis zur Auskopplung eines Laserimpulses und weitere ca. 16 ns bis dieser den Detektionsort erreicht. Bei der Wahl der Verzögerungszeit muss diese konstante Verzögerung berücksichtigt werden (siehe Kapitel 5.2.1).

Der Laser befindet sich während einer Messung im Dauerbetrieb und stellt entsprechend seiner Repetier-rate alle 100 ms einen Impuls zur Verfügung. Dabei übergibt er ein Triggersignal an den PTG, sodass dieser den Laserimpuls nutzen kann. Allerdings werden nach Abschluss eines Messzeitpunkts (mit einer bestimmten Anzahl an Akkumulationen) während der darauffolgenden Datenverarbeitung einige Anregungsimpulse verworfen. Auch während Nutzereingaben oder anderen Messpausen werden weitere Laserimpulse emittiert. Die Energie der einzelnen Impulse kann über einen Energiemesskopf protokolliert werden. Damit jedoch nur solche Impulse aufgezeich-

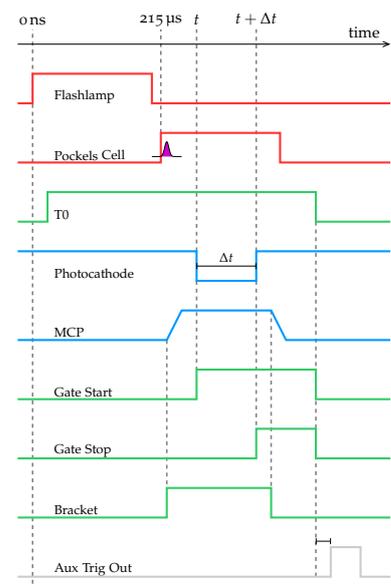


Abbildung 5.2: Timing des nsFL-Experiments: Signalverläufe eines Pulsensembles gegen die Zeit (nicht maßstabsgerecht). Vom Laser ausgehende Signale sind rot, vom PTG ausgehende Signale grün dargestellt. In blau sind die an Photokathode und MCP anliegenden Spannungen qualitativ wiedergegeben.

net werden, die auch tatsächlich vom PTG genutzt wurden, wird der Energiemesskopf über das $T0$ -Signal des PTG getriggert. Dieses wird vom PTG kurz nach Erhalt des externen Triggers ausgegeben und erstreckt sich über die komplette Dauer eines Pulsensembles.

5.2 Charakterisierung

5.2.1 Zeitauflösung

Wie bereits erwähnt existieren zur nominellen Zeitauflösung des Detektionssystems widersprüchliche Angaben. Die Auflösung des Gesamtsystems wird aber ohnehin durch weitere Faktoren, insb. die Impulsbreite des Lasers, beeinflusst. Über eine Photodiode (DET10A2, Thorlabs, 1 ns Anstiegszeit) wurde die FWHM des Anregungsimpulses bei 266 nm zu 12 ns – 15 ns bestimmt. Anders als bei TCSPC-Experimenten lässt sich die IRF des Gesamtsystems in diesem Fall nicht über gestreutes Anregungslicht ermitteln, da einzelne Komponenten bei Anregungswellenlänge nicht transparent sind. Stattdessen wurde eine Lösung von Thioxanthon (TX) in DMSO bei 266 nm angeregt und dessen Fluoreszenzemission (390 nm – 500 nm) spektral integriert. Die Fluoreszenzlebensdauer von TX in DMSO beträgt 140 ps^[69] und ist damit um ein Vielfaches kürzer als die erwartete Zeitauflösung des Experiments. Ihr Beitrag zur IRF ist daher vernachlässigbar. Die auf diese Weise ermittelte IRF (Abbildung 5.3) weist eine FWHM von 9,3 ns auf und ist damit geringfügig kürzer als die Impulsbreite des Lasers. Diese Unstimmigkeit konnte mehrfach reproduziert werden; der Grund hierfür ist jedoch nicht bekannt.

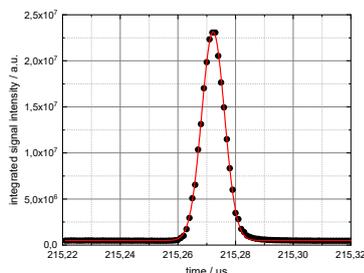


Abbildung 5.3: Instrumentenfunktion des nsFl-Experiments. Aufgetragen ist das integrierte Fluoreszenzsignal von TX in DMSO nach Anregung bei 266 nm gegen die Zeit (schwarze Punkte) sowie die Anpassung mit einer Gauß-Funktion (rot).

Über das Maximum der IRF lässt sich der apparative Zeitnullpunkt des Experiments bestimmen. Mit diesem beginnt der eigentlich zu untersuchende Fluoreszenzzerfall. Er liegt etwa 215,27 μ s nach dem experimentellen Zeitnullpunkt, kann sich allerdings innerhalb von Tagen um bis zu 20 ns verschieben. Da eine dementsprechende Veränderung der Lichtstrecke um 6 m ausgeschlossen werden kann, ist die Ursache dieses Phänomens unklar.

5.2.2 Untergrundsignale

Da es sich bei der Fluoreszenzspektroskopie um ein Verfahren ohne Referenzierung handelt, ist eine präzise Bestimmung und geeignete Korrektur auf Untergrundbeiträge erforderlich. Grundsätzlich erfolgen alle Messungen unter Lichtausschluss, sodass Signalbeiträge durch Deckenlicht o. Ä. nicht auftreten können. Für den Fall geringstmöglicher Verstärkung liefert die iCCD-Kamera dann ein Untergrundsignal von ungefähr 300 counts/px. Dieses ist das Resultat mehrerer Rauschbeiträge, insbesondere des thermischen Rauschens des Detektors⁴ und des Ausleserausens.

Die Abhängigkeit des Untergrunds von den drei möglichen Verstärkungen einer gegateten iCCD-Kamera (Verstärkungsspannung der MCP, Akkumulationen, Integrationszeit) wurde unabhängig von-

⁴ Der CCD-Chip wird über ein Peltier-Element dauerhaft auf -20°C gekühlt.

einander untersucht (Abbildung 5.4). Dabei wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der MCP-Spannung keinen Einfluss auf den gemessenen Untergrund hat (links). Gleiches gilt für eine Verlängerung der Integrationszeit (Mitte). Wird hingegen die Anzahl der Akkumulationen erhöht, wird ein linearer Anstieg des detektierten Signals beobachtet (rechts). Dies ist insofern verwunderlich, da bei allen drei verglichenen Verstärkungsverfahren nur ein einzelner Auslesevorgang stattfindet. Das Ausleserauschen sollte deshalb – wie die Messungen bezüglich MCP-Verstärkung und Integrationszeit nahelegen – unverändert bleiben. Eine Erklärung über unterschiedlich starkes thermisches oder Schrotrauschen ist ebenso wenig plausibel. Allerdings folgt der Anstieg des Untergrundsignals bis mindestens 2000 Akkumulationen einem streng linearen Verhalten, sodass sich dieser Effekt in der Datenauswertung gut korrigieren lässt.

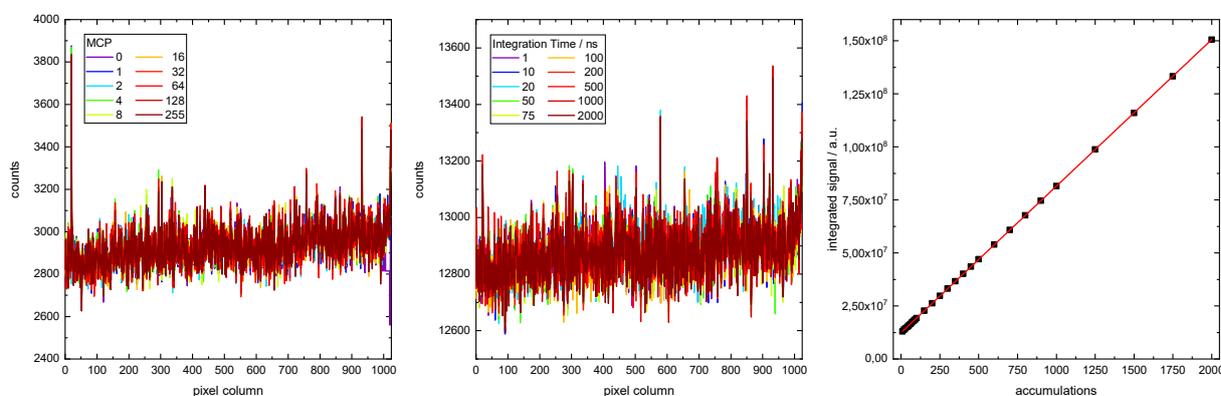


Abbildung 5.4: Untergrundsignal bei verschiedenen MCP-Verstärkungen (links), Integrationszeiten (Mitte) und Akkumulationen (rechts). Im Falle unterschiedlicher Integrationszeiten oder MCP-Verstärkungen zeigen die über alle Pixelzeilen gemittelten Spektren keine Veränderung. Bei Variation der Akkumulationen zeigt sich ein linearer Anstieg des integrierten Signals.

Weiterhin wurde geprüft, ob das Untergrundsignal in allen Bereichen des CCD-Chips (insgesamt 1024 Pixelzeilen) vergleichbar ist. Dabei konnten keine Unterschiede festgestellt werden (Abbildung A.3). Jedoch lässt sich ein kontinuierlicher Anstieg des Untergrundes mit der Zeit beobachten (Abbildung A.4). Diese Drift ist zwar relativ schwach ausgeprägt und erfolgt auf der Zeitskala von Stunden, als Langzeiteffekt schließt dies aber eine nachträgliche Messung des Untergrunds im Anschluss an eine Probenmessung aus.

5.2.3 Signalverstärkung

Akkumulationen

Mit jeder Akkumulation führt ein weiterer Anregungsimpuls zur Emission der untersuchten Probe und damit dem erneuten Auftreffen von Photonen auf den Detektor. Somit wird ein linearer Anstieg des detektierten Signals mit zunehmender Anzahl an Akkumulationen erwartet. Tatsächlich kann dieses Verhalten bis zur Sättigungsgrenze des CCD-Chips beobachtet werden (Abbildung 5.5).

Neben dem Signalanstieg bewirken zusätzliche Akkumulationen auch eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (SNR). [98]

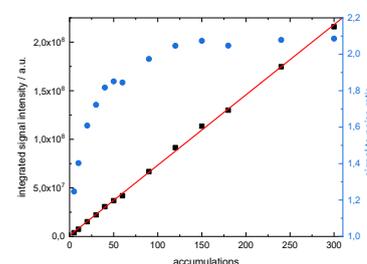


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Signalintensität von der Anzahl der Akkumulationen. Aufgetragen ist das spektral integrierte Signal von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in MeCN gegen die Akkumulationen (schwarz), ein linearer Fit desselben (rot) sowie das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (blau). Letzteres wurde aus dem Verhältnis der Signale bei 620 nm (Emissionsmaximum) und 500 nm (Untergrund) erhalten.

Wie zu erwarten erhöht sich dieses mit zunehmender Anzahl an Akkumulationen (und damit Photonen), steigt aber bei ausreichend hoher Photonenzahl kaum noch weiter an (vgl. Abbildung 5.5).

Integrationszeit

Das detektierte Signal sollte – einen konstanten Photonenfluss vorausgesetzt – mit verlängerter Integrationszeit linear ansteigen. Bei Betrachtung des integrierten Signals einer Halogenlampe kann dies bis hin zu einer Integrationszeit von 1 ms bestätigt werden (Abbildung 5.6, links). In zeitaufgelösten Experimenten liegt aufgrund des exponentiellen Zerfalls kein konstanter Photonenfluss vor. Als Modellsystem wurde daher eine Lösung von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ in MeCN untersucht, dessen Phosphoreszenzlebensdauer unter Sauerstoffausschluß 890 ns beträgt.^[148] Dies ermöglicht eine langandauernde Beobachtung eines exponentiellen Signalabfalls. Die Signalintensität steigt mit zunehmender Integrationszeit zunächst linear an und flacht nach ca. $0,8\ \mu\text{s}$ ab (Abbildung 5.6, rechts). Dies ist auf die begrenzte Lebensdauer der Emission zurückzuführen und in guter Übereinstimmung mit dem für diese erwarteten Verlauf. Für den Fall, dass die Integrationszeit klein gegenüber der Lebensdauer ist, kann die lokale Zunahme des Signals aber als linear angesehen werden. Bei sehr kurzen Integrationszeiten zeigen sich jedoch kleine Unsicherheiten. Diese ließen sich gegebenenfalls auf die nicht geklärte minimale Zeitauflösung des Systems zurückführen (siehe oben).

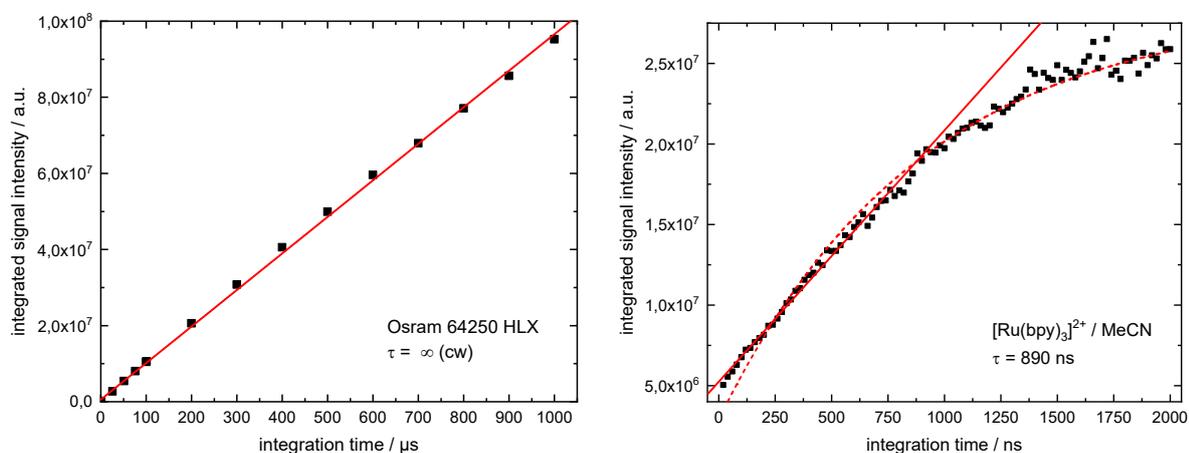


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Signalintensität von der Integrationszeit. Aufgetragen sind die spektral integrierten Signale einer Halogenlampe (links) und einer Lösung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in MeCN (rechts) gegen die Integrationszeit. Durchgezogene, rote Linien stellen lineare Anpassungen dar, im Fall der Ruthenium-Lösung nur für frühe Datenpunkte. Die gestrichelte Linie ist eine Simulation des Integrals eines exponentiellen Zerfalls.

MCP-Verstärkung

Wird bei ansonsten gleichbleibenden Messbedingungen die Spannung der MCP erhöht, führt dies zu einer immer stärker werdenden Verstärkung des ursprünglichen Signals (Abbildung 5.7). Da das Funktionsprinzip der MCP auf einem Kaskadeneffekt beruht, ist ein nicht-linearer Anstieg zu erwarten.^[121] In der Tat lassen sich die erhaltenen Datensätze gut über eine Exponentialfunktion der Form $S(\text{MCP}) = \beta \cdot e^{\alpha \cdot \text{MCP}}$ beschreiben. Darin ist MCP ein zwischen

0 und 255 in willkürlichen Einheiten gegebenes Maß der MCP-Verstärkung und entspricht nicht der tatsächlich angelegten Spannung. Der Parameter α sollte im Idealfall unabhängig vom Eingangssignal und damit auch von der untersuchten Probe sein. Er wurde über eine Vielzahl an Messungen zu $\alpha \approx 0,0147$ bestimmt; dabei reichte der Bereich von 0,013 79–0,015 47. Für den quantitativen Vergleich zweier an verschiedenen Tagen vorgenommenen Messungen bedeutet dies im Extremfall ($MCP = 255$) eine Abweichung der beiden Verstärkungsfaktoren von fast 50 %. Da in der Praxis aber nur Messungen desselben Tages bei verschiedenen MCP-Verstärkungen verglichen werden, ist die Abweichung des Verhältnisses bspw. zwischen $MCP = 128$ und $MCP = 255$ weitaus bedeutsamer. Dieses für die Datenkorrektur wichtige Verhältnis schwankt mit α um $\pm 12\%$. Die regelmäßige Bestimmung von α begleitend zur eigentlichen Probenmessung ist daher empfehlenswert.

5.2.4 Schwankungen der Anregungsenergie

Für das verwendete Lasersystem sind sehr große Schwankungen in der Ausgangsleistung bekannt. Diese lassen sich zum einen über elektronische Effekte⁵ und zum anderen über Umwelteinflüsse⁶ erklären. Konkret werden im Dauerbetrieb periodische Schwankungen mit einer Periodendauer von ≈ 38 s beobachtet. Die Impulsenergie variiert dabei bis zu 10 % um den Mittelwert. Diese Schwankungen zeigen sich ebenso in der mittels iCCD gemessenen Signalintensität. Abbildung 5.8 zeigt das stationäre Fluoreszenzsignal von TX in DMSO über einen Zeitraum von 30 min. Eine einzelne Messung erfolgte dabei über 200 Akkumulationen und dauerte somit 20 s. Dies ist repräsentativ für die Messzeiten (pro Verzögerungszeitpunkt) während zeitaufgelöster Experimente.

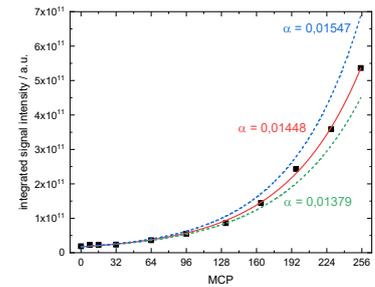
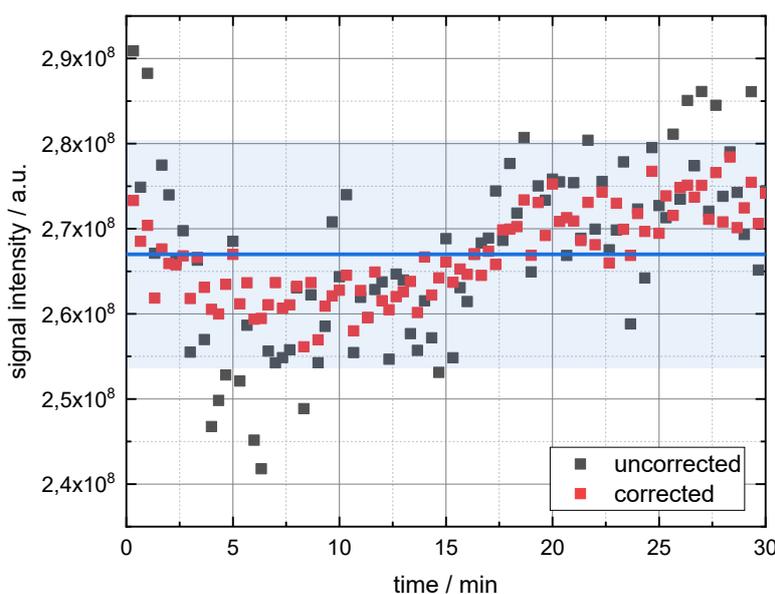


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Signalintensität von der MCP-Spannung. Aufgetragen ist das spektral integrierte Signal von NMA-dF in MeOH gegen die MCP-Verstärkung (schwarze Punkte) sowie ein exponentieller Fit mit $\alpha = 0,01448$ (rot). Simulationen für den höchsten (blau) und niedrigsten (grün) Wert von α sind zur Verdeutlichung der Unsicherheit ebenfalls eingezeichnet.

⁵ Sowohl die Flashlamp (und damit die Erzeugung der Besetzungsinversion) als auch der Güteschalter unterliegen einem Jitter.

⁶ Im Laserlabor wird die Temperatur grob konstant gehalten. Die Luftfeuchte wird nicht reguliert, obwohl die NLO-Kristalle aus Kaliumdihydrogenphosphat stark hygroskopisch sind.

Abbildung 5.8: Auswirkung der Korrektur auf Schwankungen des Lasers. Aufgetragen ist das stationäre Fluoreszenzsignal von TX in DMSO ohne (schwarz) und mit (rot) Berücksichtigung der Anregungsenergie. Die einzelnen Messungen erfolgten unmittelbar nacheinander über einen Zeitraum von 30 Minuten ($\Delta t = 100$ ns, ACCU = 200, MCP = 96). Der Mittelwert ist als blaue Linie gekennzeichnet; der Bereich um $\pm 5\%$ ist farbig hinterlegt.

Grundsätzlich ließen sich die Intensitätsschwankungen ausgleichen, indem jede Einzelmessung über eine längere Zeit ($\gg 38$ s) erfolgen würde. Die Gesamtmesszeit würde sich so jedoch mindestens verdoppeln und die Problematik lediglich von Kurzzeit- auf Langzeiteffekte verschoben. Stattdessen wird die Laserintensität über einen Energiemesskopf hinter dem ersten Strahlteiler (vgl. Kapitel 5.1.1) aufgezeichnet. Für jeden Messpunkt wird der Mittelwert der Impulsenergien gebildet und das gemessene Fluoreszenzsignal auf diesen normiert. Die korrigierten Signale weichen nur noch um maximal 5% vom Mittelwert ab (vgl. Abbildung 5.8). Dass sich der Mittelwert der Messwerte durch diese Korrektur nicht ändert, zeigt, dass tatsächlich eine Korrelation zwischen Impulsintensität und gemessenem Signal vorliegt.

5.2.5 Dynamik

Eine möglichst große Dynamik der iCCD-Kamera sowohl bezüglich der Signal- als auch der Zeitachse ist wesentlich für den Erfolg der beabsichtigten Sensibilisierungsexperimente. Zu Testzwecken wurden Lösungen von NMA-dF in MeOH ($\tau_{fl} = 15$ ns, vgl. Kapitel 7) und $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ in MeCN vermessen (Abbildung 5.9). Es zeigt sich, dass in beiden Fällen das Signal der spektral integrierten Emission über drei Größenordnungen hinweg verfolgt werden kann.⁷ Für einen exponentiellen Zerfall gemäß $S(t) = S_0 \cdot e^{-t/\tau}$ sollte das Signal dabei auf $6,9\tau$ abgesunken sein. Die Übereinstimmung des gemessenen Signals mit dem für die Lebensdauer simulierten Signalverlauf (Abbildung 5.9) bestätigt diese Erwartung.

⁷Bis dahin wurde die MCP-Verstärkung bereits auf das Maximum erhöht. Eine weitere Erhöhung der Integrationszeit würde entsprechend der begrenzten Lebensdauer zu keiner weiteren Verstärkung führen (vgl. hierzu Abbildung 5.6, rechts). Weiterhin resultieren zusätzliche Akkumulationen kaum noch in einer Verbesserung des SNR (vgl. Abbildung 5.5).

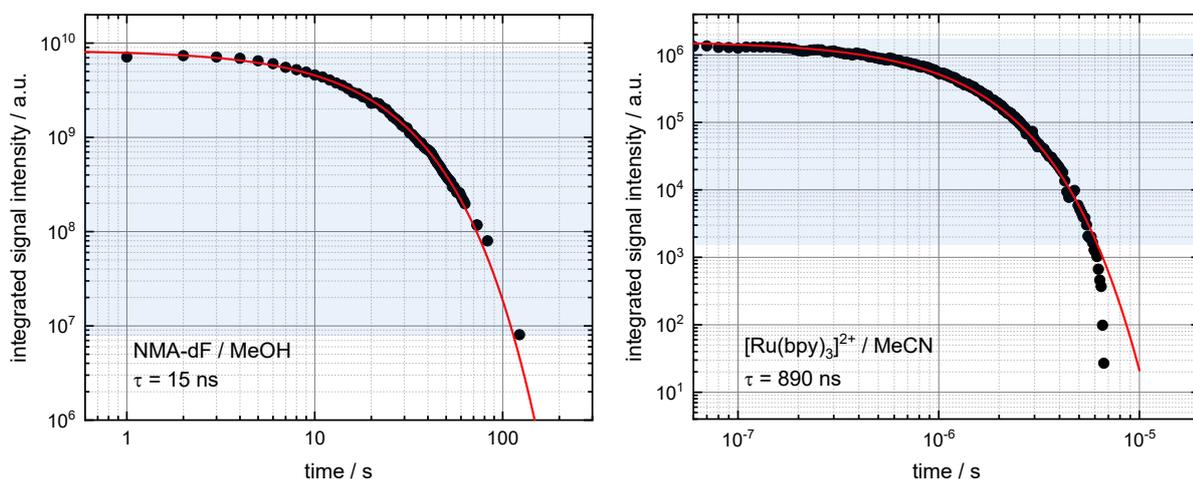


Abbildung 5.9: Verlauf der spektral integrierten Emission als Funktion der Zeit. Aufgetragen sind die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzzerfälle von NMA-dF (links) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (rechts) nach optischer Anregung auf einer doppelt logarithmischen Skala. Simulationen der Zeitspuren von NMA-dF und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sind rot eingezeichnet. Im blau markierten Bereich (drei Größenordnungen auf der Signalachse) folgen die Messwerte dem erwarteten Verlauf.

Strahlende Zerfälle können also *jeweils* solange beobachtet werden, bis sie auf $1/1000$ ihrer Anfangsamplitude abgesunken sind. Dies setzt jedoch voraus, dass zu Beginn der Emission die Signalintensität bspw. durch Anpassen der Laserenergie auch bei ansonsten geringer Verstärkung (wenige Akkumulationen und niedrige MCP-Spannung) groß ist. Bei Experimenten mit multiexponentieller Zerfallscharakteristik (z. B. prompte und verzögerte Emission) ist diese

Bedingung für die späteren Komponenten nicht mehr erfüllt, da eine Erhöhung der Anregungsenergie während des Experiments nicht möglich ist. Weiterhin ist auch die Verstärkung mittels MCP bis zum Erreichen der späteren Komponenten bereits voll ausgenutzt. Es verbleibt damit die Verlängerung der Integrationszeit und die Erhöhung der Akkumulationen zur Signalverstärkung. Diese können alleine aber keine Beobachtung des Signals über drei Größenordnungen mehr ermöglichen. Entsprechende Experimente mit NMA-dF, die auf die Beobachtung der prompten Fluoreszenz und späteren TTA abzielten, verliefen über insgesamt ca. sechs Größenordnungen des Signals erfolgreich. Dabei konnte die TTA nur bis zu $1/50$ ihrer Anfangsintensität detektiert werden.

5.3 Messprotokoll und Datenkorrektur

Das für die Messungen in dieser Arbeit angewandte Protokoll sah eine in Blöcken erfolgende Erhöhung der Integrationszeit vor (Tabelle 5.1). Innerhalb eines Messblockes stieg die Verzögerungszeit konstant mit der Integrationszeit an. Die jeweils verwendete MCP-Verstärkung wurde so groß gewählt, dass es bei der ersten Verzögerungszeit des Blockes zu keiner Übersättigung des Detektors kam. Je nach Probenlösung und Messtag wurden deshalb individuelle Werte festgelegt. Die Anzahl der Akkumulationen betrug nach Möglichkeit 200. Auf mehr Akkumulationen wurde zur Verminderung von Langzeiteffekten (z. B. Drift des CCD-Untergrunds, Konzentrationsänderungen durch kontinuierliches Entgasen, langfristiges Absinken der Anregungsenergie, etc.) verzichtet.⁸ Weniger Akkumulationen sollten aus Gründen der Statistik und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht verwendet werden. Allerdings erforderten die bei kurzen Verzögerungszeiten sehr hohen Signalintensitäten (trotz minimaler Integrationszeit und MCP-Verstärkung) eine Senkung der Akkumulationen auf ca. 20. Ansonsten wäre es auch hier zu einer Übersättigung des Detektors gekommen.

Die Messung des Untergrundes erfolgte simultan mit der Probenmessung. Dazu wurde ausgenutzt, dass das von der Probe emittierte Licht nur auf ca. 200 Pixelzeilen des Detektors projiziert wird. Die übrigen Zeilen lassen sich daher zur Bestimmung des Untergrundsignals bei identischen Messbedingungen nutzen. Auf eine getrennt erfolgende und nicht mehr exakt vergleichbare Untergrundmessung kann so verzichtet werden.

Sowohl das spektral dispergierte Fluoreszenz- als auch das Untergrundsignal werden zur Auswertung über dieselbe Anzahl an Detektorzeilen aufsummiert und spektral integriert. Der Untergrund BG wird dann zunächst vom Fluoreszenzsignal S subtrahiert. Die weitere Korrektur der erhaltenen Daten erfordert nun eine Berücksichtigung der unterschiedlichen Verstärkungsparameter. Dies kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten erfolgen:

Tabelle 5.1: Typisches Messprotokoll für nsFL-Experimente

Δt	t
1 ns	1 ns – 100 ns
10 ns	50 ns – 350 ns
50 ns	50 ns – 750 ns
100 ns	100 ns – 1000 ns
0,5 μ s	0,5 μ s – 10 μ s
1 μ s	1 μ s – 20 μ s
2,5 μ s	15 μ s – 50 μ s
5 μ s	25 μ s – 150 μ s
25 μ s	50 μ s – 500 μ s

⁸ Die Dauer eines vollständigen Sensibilisierungsexperiments beträgt mit 200 Akkumulationen immer noch ca. 4 h – 5 h.

1. Mathematische Korrektur auf Basis der oben beschriebenen Abhängigkeiten oder
2. Skalierung aufeinanderfolgender Messblöcke an einem gemeinsamen Verzögerungszeitpunkt.

Option 1 ermöglicht die Variation aller Parameter zu jeder Verzögerungszeit, erfordert allerdings eine Normierung auf eine gemeinsame Verstärkungssituation. Ist bekannt, inwiefern sich ein Verstärkungsparameter auf das beobachtete Signal auswirkt, lässt sich dessen Beitrag herausrechnen. Im Falle der Verstärkung durch Akkumulation steigt das Signal linear an. Die Division des Signals durch die entsprechende Anzahl an Akkumulationen $ACCU$ führt zu einer Normierung auf die minimale Verstärkung ($ACCU = 1$). Analog lässt sich für die ermittelten Abhängigkeiten bezüglich Integrationszeit Δt und MCP-Verstärkung MCP verfahren. Die Korrektur des spektral integrierten Signals $S(t, \Delta t, ACCU, MCP)$ auf ein verstärkungsunabhängiges Signal $S(t)$ erfolgt dann nach:

$$S(t) = \left(S(t, \Delta t, ACCU, MCP) - BG(t, \Delta t, ACCU, MCP) \right) \cdot \left(\Delta t \cdot ACCU \cdot e^{\alpha \cdot MCP} \right)^{-1} \cdot \left\langle E(t) \right\rangle_{ACCU}^{-1} \quad (5.1)$$

Darin ist $\left\langle E(t) \right\rangle_{ACCU}$ die für die Messung bei Verzögerungszeit t über $ACCU$ Laserimpulse gemittelte Impulsenergie.

Die Korrektur über ein Skalierungsverfahren erfordert Messblöcke innerhalb derer alle Parameter unverändert belassen wurden.⁹ Diese werden dann überlappend vermessen, sodass für mindestens eine Verzögerungszeit Messdaten mit niedriger und hoher Verstärkung vorliegen. Aus diesen lässt sich ein Skalierungsfaktor bestimmen, der auf die Messpunkte des Blockes mit höherer Verstärkung angewandt wird. Auf diese Weise würden alle nachfolgenden Messblöcke auf die Verstärkungssituation, wie sie am Anfang des Experiments vorliegt, skaliert.

Der Vorteil der Skalierung liegt darin, dass sie auch bei unbekanntem Verstärkungsparametern bzw. bei Unkenntnis über deren Einfluss zur Anwendung kommen kann. Allerdings ist es erforderlich, dass regelmäßig mit zwei verschiedenen Verstärkungen bei identischer Verzögerungszeit ausreichend hohe (aber nicht sättigende) Signalintensitäten erreicht werden können. Da sich dies in der Praxis als nicht-trivial herausgestellt hat, erfolgte die Korrektur nach Möglichkeit über Gleichung 5.1.

⁹ Es ist auch eine Kombination beider Methoden möglich. Parameter, deren Abhängigkeiten bekannt sind, können zunächst rechnerisch korrigiert und anschließend verbleibende Einflüsse, deren Abhängigkeit nicht genau bekannt ist, durch Skalierung berücksichtigt werden. In einem solchen Fall müssen nur noch Parameter mit unbekanntem Abhängigkeiten innerhalb eines Messblockes konstant bleiben.

6 Untersuchungen zu Abhängigkeiten von Fluoreszenzintensitäten

»Wenn der Mensch zu viel weiß, wird das lebensgefährlich.
Das haben nicht erst die Kernphysiker erkannt,
das wusste schon die Mafia.«

NORMAN MAILER

Über den bereits in Kapitel 2 erläuterten Zusammenhang von Absorption und Emission lässt sich folgern, dass mit zunehmender Anzahl an absorbierten Photonen auch die Anzahl der emittierten Photonen steigt. Die für eine bestimmte Probenlösung gemessene Fluoreszenzintensität ist also abhängig von der Absorption dieser Probe. Sollen Fluoreszenzsignale von verschiedenen Probenlösungen *quantitativ* miteinander verglichen werden, ist eine genaue Kenntnis solcher Abhängigkeiten zwingend erforderlich. In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden hierzu bereits einige Studien vorgenommen, insbesondere durch Parker,^[149,150] Timnick^[151,152] und Street.^[153,154,155,156] Hier sollen nun die spezifischen Konsequenzen solcher Abhängigkeiten für die Untersuchung eines Energietransferprozesses dargelegt und die dadurch hervorgerufenen Probleme für eine Quantifizierung der Transfereffizienz durch zusätzliche Vorarbeiten gelöst werden.

6.1 Theoretische Vorüberlegungen

Das tatsächlich gemessene Fluoreszenzsignal S ergibt sich aus der Intensität des eingestrahlten Anregungslichts I_0 , einer Funktion $f(A)$, welche beschreibt, wo und wie stark das Anregungslicht von der untersuchten Probe absorbiert wurde, der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} , mit welcher das absorbierte Licht wieder emittiert wird, sowie der Ausbeute der Detektion Φ_{det} , die die Effizienz der Detektion sowie die Konversion in eine Messgröße (z. B. counts) beschreibt.^[150]

$$S = I_0 \cdot f(A) \cdot \Phi_{fl} \cdot \Phi_{det} \quad (6.1)$$

Da I_0 , Φ_{fl} und Φ_{det} während eines Experiments als konstant angesehen werden können, lässt sich der qualitative Verlauf des Fluoreszenzsignals S über $f(A)$ beschreiben. Die Absorption ist allerdings per Definition abhängig von der Schichtdicke d . Dadurch ergeben sich mehrere Probleme:

1. Die tatsächliche Schichtdicke Δx , auf welcher es zu einer Absorption kommt, die anschließend zu einer messbaren Fluoreszenz führt, ist in der Regel ungleich der Küvettschichtdicke d . Es müssten also meist zwei verschiedene Schichtdicken berücksichtigt werden.
2. Eine Messung der Absorption ist in einigen der in diesem Kapitel betrachteten Fluoreszenzküvetten nicht ohne beträchtlichen Aufwand möglich. Die Absorption muss daher in einer anderen Küvette gemessen werden, deren Schichtdicke d' in keinem kausalen Zusammenhang mit Δx steht.

Die Betrachtung des Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit der Absorption würde also die Berücksichtigung bis zu dreier Schichtdicken erfordern, da die Absorption alleine nicht eindeutig wäre. Die nachfolgenden Formeln würden so unnötig verkompliziert. Deshalb wird im Folgenden statt der Absorption die schichtdickenunabhängige optische Dichte OD zur Beschreibung der Funktion $f(A)$ genutzt.¹ Absorptionsmessungen in Küvetten einer beliebigen Schichtdicke d (oder d') können so von Fluoreszenzmessungen in Küvetten mit anderer effektiver Schichtdicke Δx logisch getrennt werden. Bei letzterer handelt es sich um die einzig relevante Schichtdicke, die in Kombination mit der optischen Dichte die effektive Absorption $A = OD \cdot \Delta x$ ergibt. Im Weiteren beziehen sich A und $f(A)$ deshalb stets auf diese effektive Absorption.

¹ Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die OD in der Praxis nicht direkt gemessen, sondern durch andere Beziehungen, bspw.

$$OD = A/d' \quad \text{oder} \\ OD = \frac{m/M}{V} \cdot \varepsilon$$

erhalten werden wird.

Grundsätzlich steigt die Fluoreszenzintensität mit dem Anteil des effektiv absorbierten Lichts an:^[46]

$$f_{abs}(A) = 1 - 10^{-OD \cdot \Delta x} \quad (6.2)$$

Bei stark verdünnten Proben, in denen nur ein Bruchteil des Anregungslichts absorbiert wird, steigt S sogar linear an:^[151]

$$f_{lin}(A) = \ln 10 \cdot OD \cdot \Delta x \quad (6.3)$$

Dabei beschreiben f_{lin} und f_{abs} sämtliches auf der Wegstrecke Δx absorbiertes Anregungslicht. Für lineare und front-face Geometrien liefert diese deshalb bereits eine ausreichend gute Beschreibung des Intensitätsverlaufs.^[102] Die bei linearen Geometrien verwendeten Küvetten verfügen in der Regel über kleine Schichtdicken, sodass von $\Delta x = d$ ausgegangen werden kann (vgl. Abbildung 6.1). Bei front-face Messungen führen die sehr hoch gewählten optischen Dichten zu einer ebenfalls kleinen effektiven Schichtdicke Δx .²

Anders verhält es sich für den Fall rechtwinkliger Detektionsgeometrien. Hier kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass der von der Detektion erfasste Bereich mit derjenigen Schichtdicke, auf der die Probe mit dem Anregungslicht wechselwirkt, übereinstimmt. Experimentell äußert sich dies darin, dass das Fluoreszenzsignal S nach dem Erreichen eines Maximalwertes mit zunehmender optischer Dichte wieder abfällt. Zur Beschreibung dieses Verhaltens sind

² An dieser Stelle sei daran erinnert, dass bei Messungen in FF-Geometrie idealerweise ein Winkel von 56° ^[102] vorliegt. Die Angabe einer Absorption bezüglich der Küvettschichtdicke (im Sinne einer Kantenlänge) würde zu dem Problem führen, dass aufgrund des Winkels diese Kantenlänge weder der maximalen Weglänge des Anregungslichts (gedachte Verlängerung des lila Pfeils in Abb. 6.1) noch der maximal möglichen Weglänge des Fluoreszenzlichts (gedachte Verlängerung des grünen Strahls entlang der gestrichelten Linie) entspricht. Der Bezug zwischen Δx und d müsste hier umständlich über trigonometrische Funktionen hergestellt werden. Da dieser Bezug aber eigentlich nicht weiter relevant ist, empfiehlt sich erneut die Verwendung der optischen Dichte.

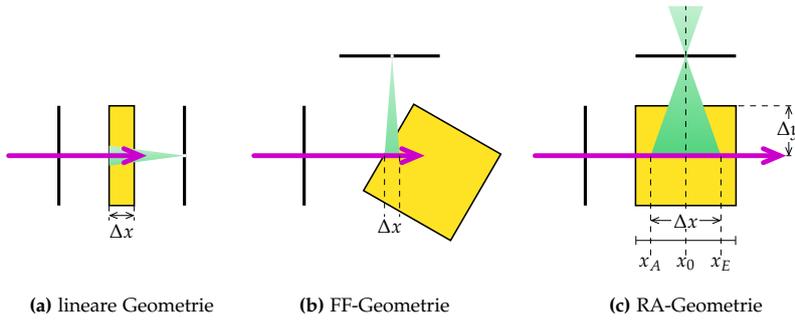


Abbildung 6.1: Strahlengeometrie verschiedener Detektionsanordnungen. Erläuterung siehe Text.

genauere Überlegungen zur Detektionsgeometrie nötig (vgl. Abbildung 6.1, c):^[151] Trifft das Anregungslicht auf eine Probenküvette der Schichtdicke d , kann es über die komplette Länge absorbiert werden. Die Detektionsoptiken sind üblicherweise jedoch so justiert, dass nur jenes Fluoreszenzlicht, das von einem Detektionsbereich der Breite Δx um den Mittelpunkt der Küvette x_0 ausgeht, detektiert wird. Entlang der Achse des Anregungslichts beginnt die Detektion bei $x_A = x_0 - \frac{\Delta x}{2}$.³ Das eingestrahelte Anregungslicht wird somit gemäß primärem Filtereffekt auf das bis dahin transmittierte Licht $10^{-OD \cdot x_A}$ gesenkt. Anschließend findet nur auf dem Intervall $[x_A, x_E]$ der Länge Δx eine für die Messung relevante Absorption statt.⁴ Die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Absorption in Aufbauten mit rechtwinkliger Geometrie lässt sich daher unter Berücksichtigung des primären Filtereffekts über

$$f_{prim}(A) = 10^{-OD \cdot x_A} \cdot (1 - 10^{-OD \cdot \Delta x}) \quad (6.4)$$

beschreiben. Durch Umformung kann die äquivalente Form^[149]

$$f_{prim}(A) = 10^{-OD \cdot x_A} - 10^{-OD \cdot x_E} \quad (6.5)$$

erhalten werden. Abbildung 6.2 zeigt den Verlauf der soeben beschriebenen Funktionen $f(A)$.

6.2 Vergleich verschiedener Detektionsgeometrien und Schichtdicken

Das in dieser Arbeit zur Anwendung kommende Sensibilisierungsexperiment (Kapitel 9) soll Informationen über einen (mutmaßlich stattfindenden) Energietransfer auf Basis der gemessenen Fluoreszenzintensität eines der beiden Reaktionspartner liefern. Dabei ergeben sich aus apparativer Sicht zwei Probleme:

1. Die Gesamtabsorption der untersuchten Lösung ändert sich im Laufe des Experiments stark. Dadurch hervorgerufene Änderungen in der Fluoreszenzintensität müssen durch geeignete Korrektur von solchen Änderungen, die keinen apparativen sondern photophysikalischen Hintergrund haben, getrennt werden können.

³Die Detektion endet in dieser Notation bei $x_E = x_0 + \frac{\Delta x}{2}$. Daraus folgt $x_E - x_A = \Delta x$.

⁴Nur bei ungewöhnlich großer Spaltbreite erstreckt sich Δx über die komplette Breite der Küvette. In dem Fall ist $x_A = 0$ und Gleichung 6.4 vereinfacht sich zu Gleichung 6.2. Vgl. hierzu auch die Simulationen in Abbildung A.5.

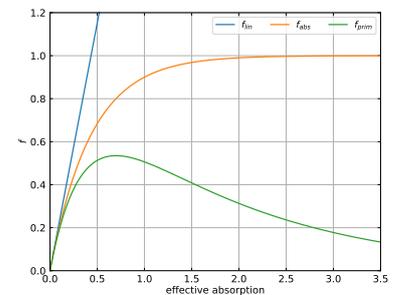


Abbildung 6.2: Qualitativer Funktionsverlauf von $f_{lin}(A)$ (blau), $f_{abs}(A)$ (orange) und $f_{prim}(A)$ (grün) gegen die effektive Absorption.

2. Da ein konzentrationsabhängiger Prozess untersucht werden soll, müssen Messungen in verschiedenen Konzentrations- und damit verschiedenen Absorptionsbereichen möglich sein.

Die erstgenannte Problematik ließe sich gemäß der vorangegangenen Ausführungen durch Gleichung 6.4 korrigieren. Dazu müssen lediglich Korrekturkurven aufgezeichnet werden, sodass aus einem Fit der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Absorption die Geometrieparameter x_0 und Δx erhalten werden können.⁵

⁵ Solche Korrekturkurven können entweder über eine Konzentrationsreihe oder mittels Fluoreszenzanregungsspektren erhalten werden.^[157]

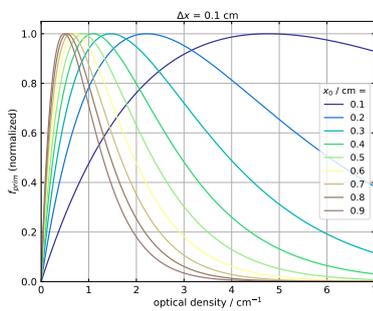


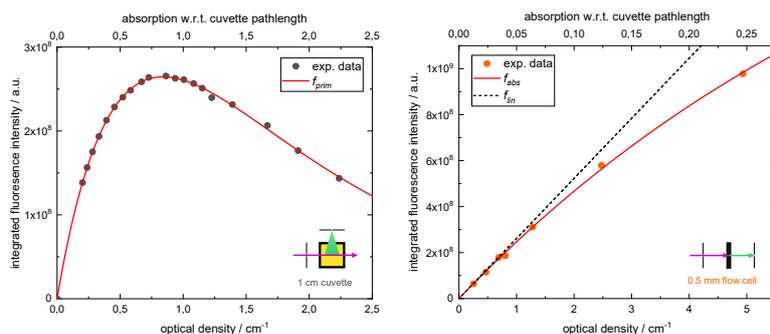
Abbildung 6.3: Einfluss des Detektionsorts auf die Fluoreszenzintensität. Dargestellt ist der Verlauf der normierten Fluoreszenz gegen die optische Dichte bei Anregungswellenlänge auf Basis von Gleichung 6.4 für verschiedene Werte von x_0 bei $\Delta x = 0,1$ cm. Die Schichtdicke der angenommenen Küvette beträgt $d = 1$ cm.

⁶ Die verwendeten 1 mm und 0,5 mm Durchflussküvetten erfordern eine lineare Detektionsgeometrie. Experimente mit diesen Küvetten wurden deshalb am Kerr-Gate durchgeführt.

Der Grund, aus dem eine Fluoreszenzdetektion in RA-Geometrie nicht bis zu unendlich großen Absorptionen möglich ist, liegt in der Abschwächung des Anregungslichts bis hin zum Detektionsort. Dies liefert einen Ansatz für die Lösung des zweiten Problems: Der Beobachtungsbereich lässt sich durch Variation von x_0 verschieben. Möglich wäre dies beispielsweise durch eine reale Verschiebung der Küvette aus dem Detektionszentrum heraus. Eine Simulation des Verlaufs der Fluoreszenzintensität in einer 1 cm-Küvette für verschiedene Werte von x_0 zeigt die zugänglichen Beobachtungsbereiche (Abbildung 6.3). Während für $x_0 = 0,5$ cm bereits bei $OD < 1$ cm⁻¹ das Maximum der Fluoreszenzintensität erreicht ist und dieses danach schnell abfällt, ließe sich mit einer Verschiebung der Küvette nach hinten, sodass $x_0 = 0,1$ cm, das Maximum auf ungefähr 5 cm⁻¹ verschieben. Auch der nachfolgende Abfall verläuft deutlich langsamer, sodass der Beobachtungsbereich auf ca. 12 cm⁻¹ ausgedehnt werden kann.

Die Veränderung der Küvettenposition sollte in gängigen Fluoreszenzspektrometern zwar einfach möglich sein, ist ohne spezielle Halterung aber nur ungenau reproduzierbar. Anstatt die vom Anregungslicht zu durchdringende Wegstrecke auf diese Weise künstlich zu verringern, ließe sich dies auch durch die Nutzung von Küvetten mit Kantenlänge < 1 cm erreichen. Es wurden daher Korrekturfunktionen für Küvetten mit verschiedenen Schichtdicken⁶ in Richtung des Anregungsstrahls aufgenommen (Abbildung 6.5). In allen Fällen zeigt sich der erwartete Verlauf. Mit sinkender Kantenlänge (entsprechend einem kleinerem Küvettenmittelpunkt x_0) ist das Maximum der Fluoreszenzintensität zu deutlich größeren optischen Dichten verschoben.

Abbildung 6.4: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der optischen Dichte in einer 1 cm-Küvette (links, grau) und in einer Durchflussküvette mit 0,5 mm Schichtdicke (rechts, orange). Experimentell erhaltene Messdaten sind als Punkte dargestellt, Fits nach Gleichungen 6.2, 6.3 oder 6.4 als rote bzw. schwarze Linien.



Wird das Fluoreszenzsignal in 0,5 mm-Küvetten betrachtet (Abbildung 6.4, rechts), zeigt sich die bereits angesprochene Vereinfachung für den Fall $\Delta x = d$. Der Verlauf der Fluoreszenzintensität lässt sich hier bis einschließlich $OD = 5 \text{ cm}^{-1}$ (effektive Absorption $A = OD \cdot \Delta x = 0,25$) nach Gleichung 6.2 beschreiben.

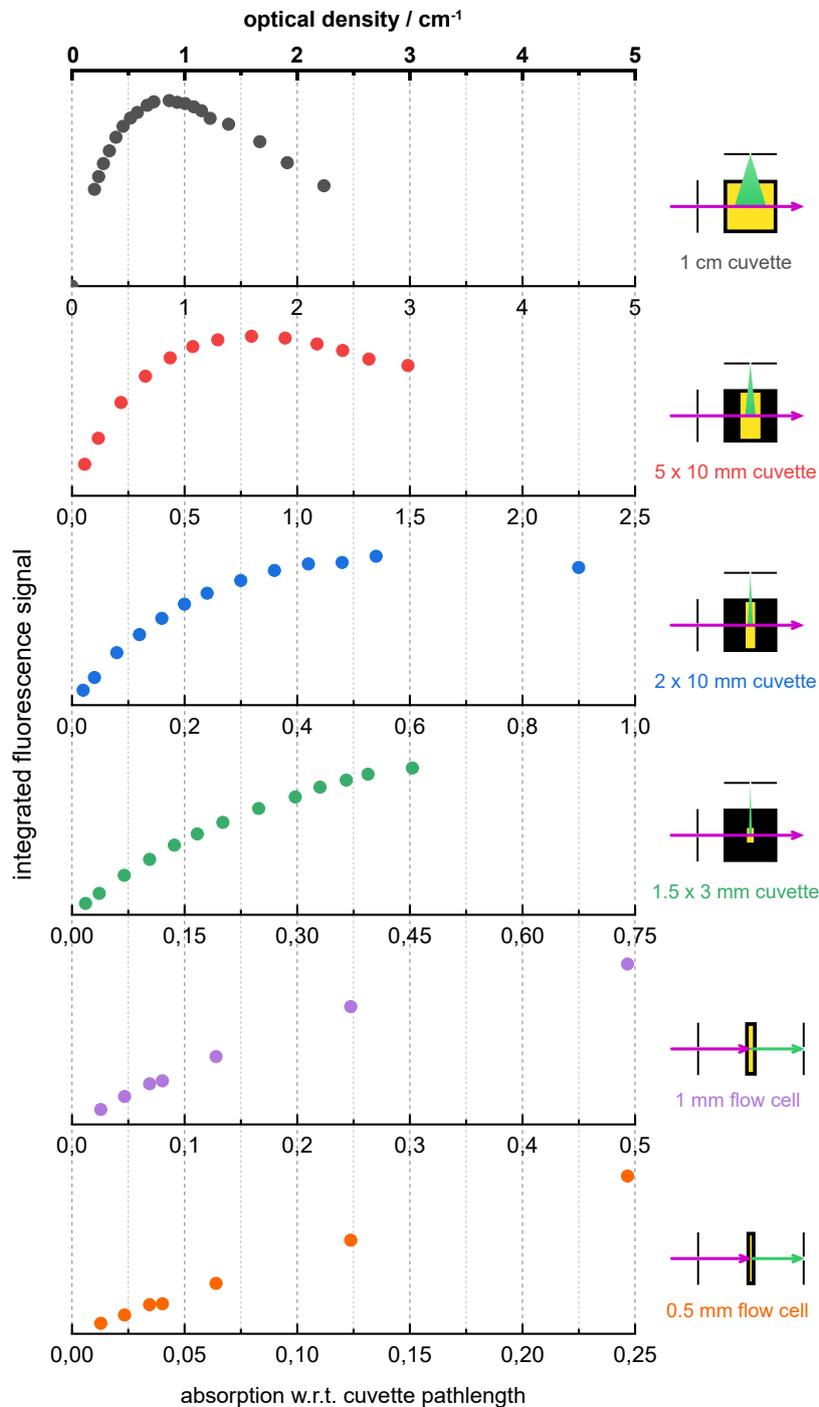


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der optischen Dichte bei verschiedenen Detektionsgeometrien. Die x-Achsen sind hinsichtlich der Konzentration eines Reinstoffes identisch. Zu Vergleichszwecken kennzeichnen die unteren Achsen die Absorptionen bezüglich der jeweiligen Küvetten-schichtdicke in Anreizungsrichtung.

6.3 Berücksichtigung der Reabsorption

Bei Molekülen, deren Absorption und Fluoreszenz spektral überlappen, kann es neben dem primären inneren Filtereffekt auch zu einer Reabsorption der bereits emittierten Fluoreszenzstrahlung kommen.^[152] Dieser sekundäre innere Filtereffekt ist anders als der Primäre vom untersuchten Stoff, genauer von dessen Stokes-Shift, abhängig.

Quantitativ lässt sich die Abschwächung der emittierten Fluoreszenz über das Integral der Transmission im Bereich der Reabsorption beschreiben. Dieser Bereich Δy entspricht dem Weg, welchen die emittierte Strahlung in Richtung der Detektion durch die Probenlösung zurücklegen muss (vgl. Abbildung 6.1). Eine entsprechend erweiterte Form von Gleichung 6.4 lautet

$$f_{sek}(A) = f_{prim}(A) \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 10^{-OD(\lambda) \cdot \Delta y} \cdot F(\lambda) d\lambda. \quad (6.6)$$

⁷ Diese liegt bei einem gemäß

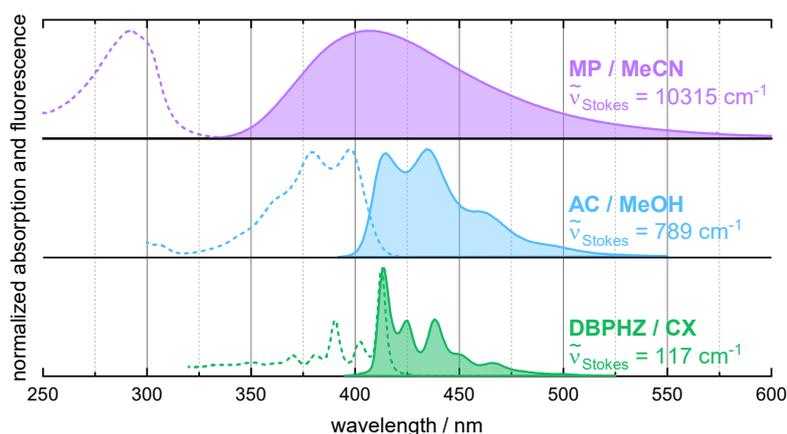
$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) d\lambda = 1$$

skalierten Fluoreszenzspektrum vor.

Darin ist $F(\lambda)$ die relative Fluoreszenzintensität⁷ und $OD(\lambda)$ die optische Dichte bei der jeweiligen Emissionswellenlänge λ ; λ_1 und λ_2 bezeichnen die Grenzen des Fluoreszenzbereichs.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der Reabsorption werden im Folgenden drei Substanzen betrachtet (vgl. Abbildung 6.6): Methylphthalimid (MP), Acridon (AC) und Dibenzo[*a,j*]phenazin (DBPHZ). Während MP einen sehr großen Stokes-Shift von über $10\,000\text{ cm}^{-1}$ aufweist^[158] und somit praktisch keine Reabsorption zeigt, liegt dieser für DBPHZ in Cyclohexan bei nur 117 cm^{-1} .^[159] AC wurde mit einem Stokes-Shift von ungefähr 1000 cm^{-1} als Beispiel für einen „durchschnittlichen“^[80] Fluoreszenzfarbstoff ausgewählt.

Abbildung 6.6: Verdeutlichung der unterschiedlichen Stokes-Shifts von MP in MeCN (oben, lila), AC in MeOH (mitte, blau) und DBPHZ in CX (unten, grün). Dargestellt sind normierte Absorptions- (gestrichelt) und Fluoreszenzspektren (gefüllt).



⁸ Die Fluoreszenzspektren wurden unter Bedingungen unendlicher Verdünnung aufgenommen und unterliegen keiner Reabsorption.

Auf Basis der bekannten Absorptions- und Fluoreszenzspektren⁸ lässt sich das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit der optischen Dichte simulieren (Abbildung 6.7, links). Für quadratische Küvetten zeigt die Reabsorption praktisch keine Auswirkung auf den annähernd linear verlaufenden Bereich bei niedrigen Absorptionen. Danach treten jedoch große Unterschiede auf. Bei sehr kleinem Stokes-Shift ist

die maximal erreichte Fluoreszenzintensität deutlich verringert; der anschließende Abfall erfolgt zwar mit gleicher Steigung, führt aber bereits bei niedrigeren Absorptionen zur Unterschreitung der Detektionsschwelle und verkleinert so den Beobachtungsbereich. Mit zunehmendem Stokes-Shift nähert sich der Verlauf der Fluoreszenzintensität dem idealen Verhalten (ohne Reabsorption) immer weiter an. Für MP in MeCN kann erwartungsgemäß keine Abweichung vom Verhalten nach Gleichung 6.5 mehr festgestellt werden.

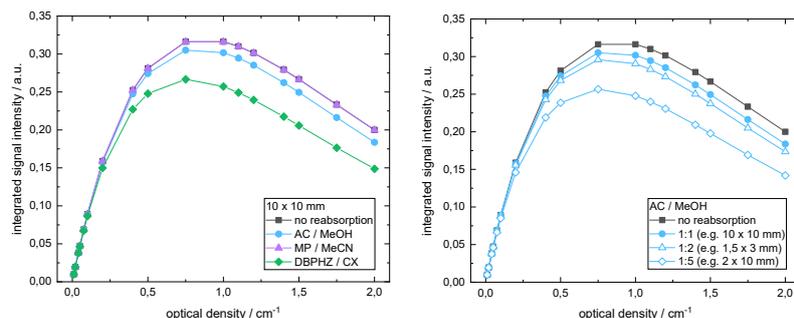


Abbildung 6.7: Simulationen zum Einfluss der Reabsorption. Links: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Stokes-Shift. Dargestellt sind auf Basis von Gleichung 6.5 simulierte Daten für verschiedene Substanzen in einer 1×1 cm-Küvette. Die gewählten Substanzen repräsentieren einen sehr kleinen (DBPHZ, grün), durchschnittlichen (AC, blau) und sehr großen Stokes-Shift (MP, lila). Rechts: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Küvettengeometrie. Dargestellt ist die Fluoreszenzintensität von AC in MeOH in zentriert positionierten Küvetten mit Seitenverhältnissen von 1:1 (Kreis), 1:2 (Dreieck) und 1:5 (Raute). Die Datenpunkte ohne Berücksichtigung der Reabsorption (schwarz) sind identisch mit jenen der linken Abbildung.

Wird anstelle einer quadratischen Küvette eine mit unterschiedlichen Kantenlängen gewählt,⁹ hat dies ebenfalls einen starken Einfluss auf die Fluoreszenzintensität. Verdeutlichen lässt sich dies am Beispiel von AC in MeOH (Abbildung 6.7, rechts).¹⁰ Ist die Wegstrecke der Reabsorption Δy größer als jene der Anregung führt auch dies zu einer Verringerung des maximalen Fluoreszenzsignals und zu einem kleineren Absorptionsbereich, auf dem eine Detektion erfolgen kann. Ist das Verhältnis von Δy zur Wegstrecke der Anregung besonders groß, verkürzt sich der Bereich, welcher linear angenähert werden kann, deutlich.

Bei Substanzen wie MP, deren Absorptions- und Fluoreszenzspektren nicht überlappen, hat der sekundäre Filtereffekt also keinerlei Einfluss auf die Fluoreszenzintensität, da das Integral in Gleichung 6.6 für solche Substanzen eins ist. Soll die Fluoreszenzintensität bei Substanzen mit Reabsorption auf diese korrigiert werden, kann dies auf zwei Arten erfolgen: Einerseits indem die erweiterte Beschreibung nach Gleichung 6.6 zur Korrektur benutzt wird oder indem die Fluoreszenzintensität nur über den überlappungsfreien Bereich von Absorption und Emission bestimmt wird. Innerhalb der neuen Grenzen von λ_1 und λ_2 wäre $OD(\lambda)$ stets null und das Reabsorptionsintegral demnach eins. Die Korrektur kann dann wie für Substanzen ohne Reabsorption nach Gleichung 6.4 erfolgen.

6.4 Berücksichtigung anderer absorbierender Spezies

Die durch den primären inneren Filtereffekt beschriebene Abnahme der Anregungsintensität am Detektionsort muss nicht zwangsläufig durch eine Absorption der emittierenden Spezies hervorgerufen werden. Es kann sich dabei auch um Streuung oder um Beiträge ei-

⁹ oder eine quadratische Küvette exzentrisch positioniert (s.o.)

¹⁰ Für DBPHZ sind die Effekte noch deutlich ausgeprägter; für MP treten hingegen aufgrund der nicht stattfindenden Reabsorption keine Unterschiede auf.

ner anderen (nicht zur Fluoreszenz beitragenden) Substanz handeln. Letzteres ist für die geplanten Sensibilisierungsexperimente gegeben. In obigen Gleichungen bezieht sich OD dann auf die optische Dichte der Gesamtlösung OD_{tot} . Ist OD_{em} die optische Dichte der emittierenden Spezies, steht das absorbierte Anregungslicht nur um den von der emittierenden Spezies hervorgerufenen Anteil an der OD der Gesamtlösung OD_{em}/OD_{tot} für eine Emission zur Verfügung.

Zur Korrektur auf derartige Filtereffekte genügt die Division durch diesen Faktor.^[102] Dies setzt jedoch voraus, dass sich die Anteile aller Komponenten i streng additiv gemäß nachfolgender Gleichung verhalten.

$$OD_{tot} = \sum_i OD_i = \sum_i \varepsilon_i \cdot c_i \quad (6.7)$$

6.5 Schlussfolgerungen

Auf Basis der Ausführungen dieses Kapitels wurden für die Durchführung der in Kapitel 9 beschriebenen Sensibilisierungsexperimente folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Sämtliche Messungen erfordern – unabhängig von der Küvettenform – eine Geometriekorrektur. Dies lässt sich in allen Fällen über eine Division des erhaltenen Fluoreszenzsignals durch f_{prim} (Gleichung 6.4) erreichen.
- Die für eine solche Korrektur erforderlichen Parameter x_0 und Δx können über entsprechende Messreihen erhalten werden. Dabei sind sekundäre Filtereffekte unbedingt auszuschließen. Aufgrund der Abhängigkeit des Signals vom Seitenverhältnis der Küvette gilt dies selbst, wenn stets die gleiche Substanz untersucht werden soll. In der Praxis lässt sich dies durch Integration über den überlappungsfreien Bereich der Fluoreszenzbande erreichen. Die verwendeten Geometrieparameter sind in Tabelle A.1 aufgeführt.
- Messungen in Standardküvetten der Form 1x1-cm ermöglichen nur Experimente in einem bestimmten Konzentrationsbereich. Bei Nutzung einer 1,5 x 3-mm-Küvette lässt sich dieser auf das Fünffache steigern. Dies ermöglicht die Untersuchung von konzentrationsabhängigen Energietransferprozessen in Hinblick auf eben diese.
- Der Einfluss des Sensibilisators auf die optische Dichte der Gesamtlösung lässt sich mittels Division durch OD_{em}/OD_{tot} berücksichtigen. In früheren Arbeiten^[160,161] wurde die Additivität der Absorptionsbeiträge von aromatischen Carbonylen und halogenierten Benzolderivaten bereits für einige Kombinationen bestätigt und wird hier als allgemein gültig angenommen.

7 Screening aromatischer Carbonyle

»Soll das diese Farbe haben?«
CHEMISCHES SPRICHWORT

7.1 Photophysik von Thioxanthon und Acridon

Die hier betrachteten aromatischen Carbonyle sind trizyklische Aromaten, deren zentraler Sechsring neben einem Heteroatom auch eine Carbonyl-Gruppe trägt. Je nach Heteroatom handelt es sich um Xanthon (Sauerstoff), Thioxanthon (Schwefel) oder Acridon (Stickstoff). Allen gemein ist, dass sie über ein durchgehend konjugiertes π -System verfügen, welches aufgrund seiner geringen Größe eine Absorption an der Grenze von UV- und sichtbarem Spektralbereich hervorruft. Des Weiteren ermöglichen die nicht-bindenden Elektronen in den p-Orbitalen der Carbonyl-Gruppen interessante Eigenschaften in Hinblick auf die Besetzung von Triplettzuständen.

Insbesondere Thioxanthon (TX) ist vor diesem Hintergrund bereits seit längerem Gegenstand der Forschung.^[162,163,164] Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften von der Lösungsumgebung beobachtet. In protischen Lösungsmitteln wie Methanol (MeOH) weist Thioxanthon sogar gleichzeitig Charakteristika von Triplettensensibilisatoren als auch von Fluoreszenzfarbstoffen auf.^[67] In neueren experimentellen Untersuchungen von Villnow et al.^[67,69,165] konnte in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen ein kinetisches Modell (Abbildung 7.1) aufgestellt werden, welches diese Beobachtungen erklärt. Auch für aprotische Bedingungen, wie sie in Acetonitril (MeCN) vorliegen,^[69,130] und unpolare Lösungsmittel, bspw. Cyclohexan (CX),^[68,166] liegen umfangreiche Studien vor.

Der energetisch niedrigst angeregte Singulettzustand (S_1) von TX hat in Methanol $^1\pi\pi^*$ -Charakter. Die 0-0-Übergangsenergie beträgt 3,08 eV. Unter Berücksichtigung der thermischen Energie ist ein oberer $^3n\pi^*$ -Zustand (T_n , hier T_2) isoenergetisch zu diesem Singulettzustand. Nach elektronischer Anregung bildet sich deshalb ein Gleichgewicht zwischen diesen Zuständen aus. Die nach El-Sayed erlaubten Übergänge finden mit Ratenkonstanten von $k_{ISC} = 6,9 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $k_{rISC} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ statt.^[67] Innerhalb von $(k_{ISC} + k_{rISC})^{-1} = 5,3 \text{ ps}$ ist die Einstellung der Gleichgewichtslage abgeschlossen. Die

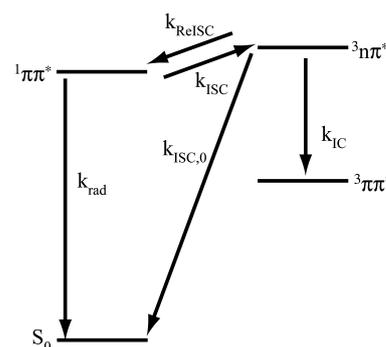


Abbildung 7.1: Zustandsdiagramm von TX in Methanol gemäß experimenteller Ergebnisse nach Villnow et al. Entnommen aus Ref. [67]. Man beachte, dass in dieser Abbildung Triplettzustände rechts, Singulettzustände links dargestellt sind.

¹ Diese unterliegt einer Selbstlöschung mit $k_{self} = 1,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [73]

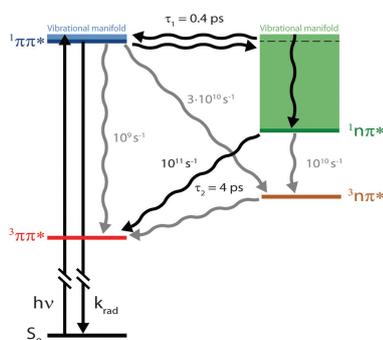


Abbildung 7.2: Zustandsdiagramm von TX in Cyclohexan gemäß quantenchemischer Rechnungen von Rai-Constapel et al. Entnommen aus Ref. [68]. Man beachte, dass in dieser Abbildung $n\pi^*$ -Zustände rechts, $\pi\pi^*$ -Zustände links dargestellt sind.

² Für einen unmittelbaren Vergleich der untersten angeregten Zustände von TX und AC in MeOH und MeCN vgl. Abbildung 9.3.

Population ist dabei auf beide Zustände ungefähr gleich verteilt. Anschließend erfolgt die Desaktivierung der gekoppelten Zustände innerhalb von 2,4 ns. Dies geschieht einerseits durch eine Fluoreszenz-emission des S_1 mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 0,12, andererseits durch eine IC in den untersten Triplettzustand (${}^3\pi\pi^*$, T_1). Dieser wird mit einer Triplettausbeute von 0,60 bevölkert und zeigt eine intrinsische Lebensdauer von ungefähr 25 μs .¹ Der verbleibende Populationsanteil von 0,28 wird über ein rISC vom T_n direkt in den Grundzustand überführt.

Die Energiedifferenz zwischen S_1 - und T_n -Zustand beträgt etwa 14 meV und ist damit niedriger als die thermische Energie bei Raumtemperatur. Entsprechend erfolgt die Gleichgewichtseinstellung temperaturunabhängig. Eine verzögerte Fluoreszenzemission im Sinne einer TADF lässt sich aber nicht beobachten. Nichtsdestotrotz wurde eine gegenläufige Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeuten festgestellt. Als Ursache wird eine Aktivierungsbarriere der IC für den Prozess $T_n \rightarrow T_1$ angenommen. [69]

Eine andere Situation liegt in Cyclohexan vor (Abbildung 7.2): Hier erfolgt ein sehr schneller Übergang vom initial angeregten ${}^1\pi\pi^*$ -Zustand in ein hohes Schwingungsniveau eines ${}^1n\pi^*$. Ausgehend von diesem erfolgt die Besetzung des T_1 -Zustands (${}^3\pi\pi^*$) mit einer Ausbeute von annähernd 100%. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt lediglich $3 \cdot 10^{-5}$, wobei allerdings Hinweise auf eine E-Typ-Fluoreszenz vorliegen. [68]

In polarem, aber aprotischem Acetonitril ähnelt die Kinetik von Thioxanthon vermutlich jener in CX. Dies gilt hinsichtlich der sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute ($4 \cdot 10^{-3}$) sowie der kurzen Fluoreszenzlebensdauer (64 ps). [69] Mutmaßlich ist dies ebenfalls auf eine sehr schnelle IC zwischen ${}^1\pi\pi^*$ und ${}^1n\pi^*$ zurückzuführen, auch wenn die experimentellen Belege hierfür weniger eindeutig sind als im Fall von Cyclohexan. [130]

Das Stickstoffanalogon des Thioxanthon, Acridon (AC), weist in Acetonitril eine Kinetik auf, die sehr stark jener von TX in Methanol ähnelt. Auch hier sind der S_1 - (${}^1\pi\pi^*$) und T_n -Zustand (${}^3n\pi^*$) nahezu isoenergetisch und equilibrieren innerhalb von 17 ps. [73] Die Fluoreszenzquantenausbeute ist gegenüber TX in Methanol erhöht, die Besetzung der Triplettzustände bleibt aber der dominierende Prozess. [72] Anders verhält es sich in Methanol. Die Stabilisierung des n -Orbitals ist hier für Acridon stärker ausgeprägt als für Thioxanthon, sodass der obere Triplettzustand gegenüber dem emittierenden deutlich erhöht ist.² Die Energiedifferenz zwischen S_1 und T_n beträgt 0,44 eV und kann damit kaum thermisch überwunden werden. Im Singulettzustand befindliche Population wird deshalb nicht auf den oberen Triplettzustand übertragen. Dies bewirkt eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute und sollte sich positiv auf mögliche Anwendungen als HIGHrISC-Farbstoff auswirken.

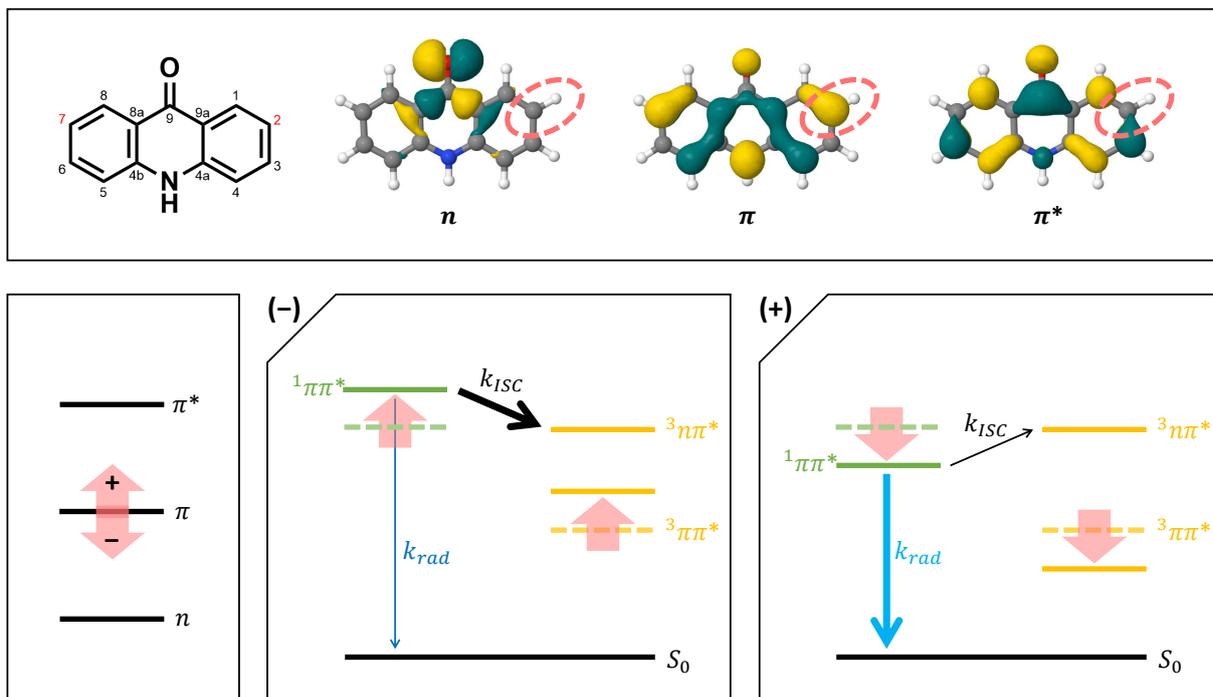
Das chimärenhafte Verhalten von Thioxanthon in Methanol bzw. Acridon in Acetonitril ist für HIGHrISC-Emitter nachteilig. Hier wä-

re eine maximale Fluoreszenzemission ohne Besetzung von Zuständen mit Triplettmultiplizität wünschenswert. Eine solche Situation liegt mutmaßlich für Acridon in Methanol vor. Allerdings erfolgt die Emission abseits des *deep-blue*-Bereichs. Weiterhin sind die soeben genannten Eigenschaften stark lösungsmittelabhängig. Eine Optimierung der Stammverbindungen Thioxanthon und Acridon hinsichtlich dauerhaft gesteigerter Fluoreszenzquantenausbeute und *deep-blue*-Emission ist daher notwendig.

7.2 Derivatisierung von Thioxanthon und Acridon

Wesentlich für die photophysikalischen Eigenschaften von Thioxanthon und Acridon ist der El-Sayed erlaubte Übergang zwischen dem emittierenden Singulett- und einem oberen Triplettzustand. Die an diesen Übergängen beteiligten π -, π^* - und n -Orbitale (Abbildung 7.3, oben) zeigen in TX und AC eine nahezu identische Elektronendichteverteilung.^[72,165] Diese liefert Rückschlüsse zur umgebungsunabhängigen Optimierung der Photophysik aromatischer Carbonyle im Hinblick auf OLED-Anwendungen.

Abbildung 7.3: Illustration des Konzepts zur Substitution aromatischer Carbonyle. Oben: Struktur und Molekülorbitale von AC (B₃LYP/TZVP, implizites MeOH, isovalue = 0,04). Die Substitutionspositionen 2 und 7 sind rot markiert. Unten links: Je nach Art des Substituenten kann eine Stabilisierung oder Destabilisierung des π -Orbitals bewirkt und damit der energetische Abstand zwischen π - und π^* -Orbital verändert werden. (-) Schematisches Energiediagramm bei Verwendung von -M- oder -I-Substituenten. $\pi\pi^*$ -Zustände werden energetisch angehoben. Die strahlende Relaxation des emittierenden Singulettzustandes (k_{rad}) wird zugunsten der Besetzung der Triplettzustände (k_{ISC}) benachteiligt. (+) Im Fall von +M- oder +I-Substituenten werden $\pi\pi^*$ -Zustände abgesenkt, so dass die Fluoreszenzemission bevorzugt erfolgt.



An den Positionen 1 und 4 bzw. 8 und 5 verfügt sowohl das π - als auch das π^* -Orbital über eine nicht-verschwindende Elektronendichte. Deshalb würden bei Substitutionen an diesen Positionen alle Zustände beeinflusst werden. Das genaue Ausmaß lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichten an den beiden Orbitalen aber nur schwer voraussagen.

³ Dies ließe sich gezielt nutzen, wenn bspw. Fluoreszenzquantenausbeute oder Lebensdauer beibehalten, der Spektralbereich aber geändert werden soll.

⁴ Mesomerer (M) und induktiver (I) Effekt können sich positiv oder negativ auswirken, je nachdem ob sie dem System Elektronendichte bereitstellen (+M / +I) oder entziehen (-M / -I).

Anders verhält es sich bei Substitutionen an den Positionen 2 oder 3 (bzw. deren symmetrie-äquivalenten Positionen 7 und 6). Hier weist jeweils nur ein Orbital eine signifikante Elektronendichte auf. Im Fall der Position 3 ist dies das π^* -Orbital. Dort eingebrachte Substituenten würden Zustände mit $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Charakter gleichermaßen beeinflussen und deren relative Lage nicht verändern. Es käme jedoch zu einer Verschiebung des Emissionsbereichs.³ Hingegen sollte eine Substitution an Position 2 nur die energetische Lage des π -Orbitals verändern. Donierende Gruppen mit +M- oder +I-Effekt⁴ würden dieses destabilisieren und damit $\pi\pi^*$ -Übergänge (bspw. S_1 und T_1) energetisch absenken, wohingegen -M- oder -I-Substituenten das π -Orbital stabilisieren und somit eine energetische Anhebung der $\pi\pi^*$ -Übergänge bewirken. In beiden Fällen wird erwartet, dass der $^3n\pi^*$ -Zustand (T_n) nahezu unbeeinflusst bleibt.

Eine Derivatisierung von TX oder AC an Position 2 sollte es daher ermöglichen, die Photophysik des jeweiligen aromatischen Carbonyls gezielt zu verändern (vgl. Abbildung 7.3, unten). Donierende Gruppen könnten den S_1 - gegenüber dem T_2 -Zustand absenken. Dadurch sollte das ISC zwischen diesen Zuständen benachteiligt und die Besetzung der Triplettzustände vermieden werden. In der Folge müsste ein Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute erreicht werden können. Weiterhin würde so eine Rotverschiebung verursacht.

Aus diesem Grund wurden bevorzugt Thioxanthon- oder Acridonderivate mit donierenden Substituenten an Position 2 auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht. Teilweise wurde die Symmetrie der Verbindungen ausgenutzt und sowohl an Position 2 als auch an der gegenüberliegenden Position 7 substituiert. Da diese Positionen bezüglich der Elektronendichteverteilung äquivalent sind, sollten sich die Effekte durch beidseitige Funktionalisierungen weiter verstärken lassen.

Grundsätzlich wurden aber auch an anderen Positionen substituierte aromatische Carbonyle oder mit -M- bzw. -I-Gruppen funktionalisierte Derivate in das Screening aufgenommen.⁵ Abbildung 7.4 zeigt die Strukturen der im Rahmen des Screenings spektroskopierten Substanzen. Deren Langnamen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

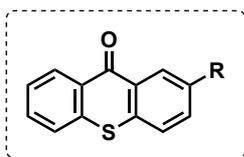
⁵ Die Auswahl solcher Derivate erfolgte lediglich auf Basis der kommerziellen Verfügbarkeit.

7.3 Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Derivate

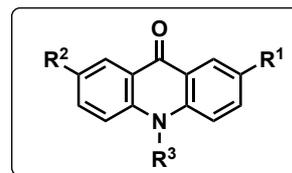
Einige der in diesem Kapitel dargestellten Daten (bspw. Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren) wurden von S. Djalali, T. Förster, A. Mohabbat und F. Wieser im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation aufgezeichnet. Die Fluoreszenzquantenausbeuten vieler Verbindungen wurden von F. Bergstein bestimmt.

Im Folgenden werden die mittels UV/Vis-Spektroskopie in Methanol ermittelten photophysikalischen Eigenschaften der getesteten Thioxanthon- und Acridonderivate dargelegt. Die Beschreibung erfolgt dabei zunächst anhand ihrer Absorptions- und Emissionspektren. Neben den direkt beobachtbaren Größen (Absorptionskoeffizienten, Emissionsmaxima, etc.) wurden auch Stokes-Shifts $\tilde{\nu}_{Stokes}$ sowie 0-0-Übergangsenergien E_{00} berechnet. Diese Daten sind zum direkten Vergleich in Tabelle 7.2 aufgelistet. Einen graphischen Überblick sollen Abbildungen 7.12 und 7.13 bieten. Fluoreszenzquantenausbeu-

Abbildung 7.4: Strukturformeln, Abkürzungen und Farbcode der untersuchten aromatischen Carbonyle. Spektren von Thioxanthonen sind im Folgenden als gestrichelte, Spektren von Acridonen als durchgezogene Linien abgebildet.



TX:	R = H
TX-Me:	R = Me
TX-iPr:	R = iPr
TX-OMe:	R = OMe
TX-NH₂:	R = NH ₂
TX-Br:	R = Br
TX-Cl:	R = Cl
TX-CF₃:	R = CF ₃



AC:	R ¹ = H	R ² = H	R ³ = H
AC-Me:	R ¹ = Me	R ² = H	R ³ = H
AC-dMe:	R ¹ = Me	R ² = Me	R ³ = H
AC-OMe:	R ¹ = OMe	R ² = H	R ³ = H
AC-NH₂:	R ¹ = NH ₂	R ² = H	R ³ = H
NMA:	R ¹ = H	R ² = H	R ³ = Me
AC-AcOH:	R ¹ = H	R ² = H	R ³ = COOH
AC-Ph:	R ¹ = H	R ² = H	R ³ = Ph
AC-dMePh:	R ¹ = Me	R ² = Me	R ³ = Ph
AC-PhBr:	R ¹ = H	R ² = H	R ³ = Ph-Br
AC-dF:	R ¹ = F	R ² = F	R ³ = H
NMA-dF:	R ¹ = F	R ² = F	R ³ = Me

ten wurden sowohl in Luft- (Φ_{Air}) als auch Argonatmosphäre (Φ_{Ar}) bestimmt. Diese sind zusammen mit den Fluoreszenzlebensdauern⁶ τ_{fl} in Tabelle 7.3 aufgeführt und werden in Kapitel 7.4 ausführlich diskutiert.

Die Untersuchungen erfolgten zunächst ausschließlich in Methanol. Ausführungen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Lösungsumgebungen folgen in Kapitel 7.4.6.

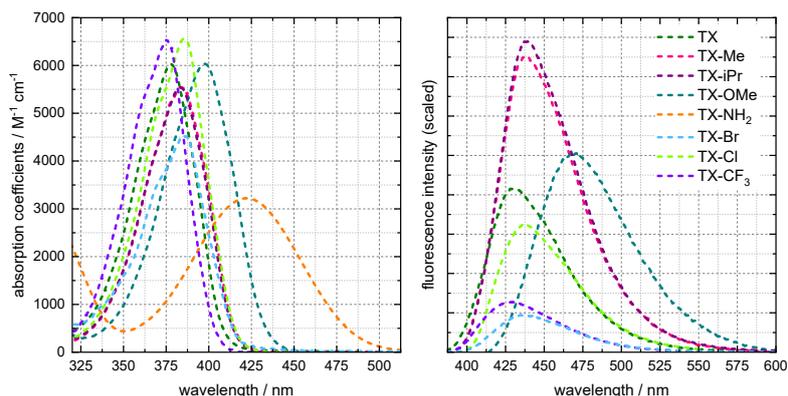
7.3.1 Thioxanthone vs. Acridone: Einfluss des Heteroatoms

Die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Thioxanthonderivate liegen – mit Ausnahme des Aminoderivats – zwischen 375 nm und 400 nm mit Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{max} \approx 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 7.5). Die Fluoreszenzemission erfolgt im Bereich von 400 nm bis 525 nm mit Maxima bei $\approx 440 \text{ nm}$. Somit beträgt der Stokes-Shift von Thioxanthonverbindungen mehrere Tausend cm^{-1} . Fluoreszenzquantenausbeuten sind mit maximal 0,25 (TX-iPr) generell gering. Da die Lebensdauern der Fluoreszenzemission nur im Bereich von $\mathcal{O}(1 \text{ ns})$ liegen, ist die Sauerstoffflöschung der Fluoreszenz vernachlässigbar. Ausnahmen hiervon können nur bei TX-OMe und TX-NH₂ beobachtet werden (s. u.). Dabei weicht TX-NH₂ bezüglich aller untersuchten photophysikalischen Eigenschaften stark von den übrigen Derivaten ab.

AC und dessen Derivate zeigen im Gegensatz zu den Thioxanthonen eine deutliche Schwingungsprogression. Für Letztere kann eine solche nur in unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Cyclohexan beobachtet werden.^[69] In Methanol lassen sich lediglich Schultern erahnen. Die Absorption der Acridone ist gegenüber Thioxanthonen leicht rotverschoben. Die Emission ist hingegen blauver-

⁶ Fluoreszenzlebensdauern wurden via TCSPC bestimmt. Abgesehen von TX-NH₂ konnten die beobachteten Zerfälle aller Verbindungen monoexponentiell angepasst werden und sind deshalb nicht abgebildet.

Abbildung 7.5: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten Thioxanthonderivate in MeOH. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.



⁷ Der Stokes-Shift sei im Fall der Acridone die Verschiebung zwischen der längstwelligen Absorptions- und der kürztwelligen Emissionsprogression.

⁸ Allerdings wurden auch deutlich mehr Acridon- als Thioxanthonderivate getestet.

schohen, sodass der Stokes-Shift von Acridonderivaten mit $\tilde{\nu}_{Stokes} \lesssim 1000 \text{ cm}^{-1}$ deutlich kleiner ist.⁷ Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{Ar} sind im Allgemeinen deutlich erhöht und stets größer 0,5. Für manche Acridonderivate kann sogar eine Quantenausbeute nahe eins beobachtet werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die strahlenden Zustände mit Fluoreszenzlebensdauern von ungefähr 10 ns bereits stark anfällig für eine Löschung durch molekularen Sauerstoff sind. Die in Luftatmosphäre gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{Air} unterscheiden sich – anders als im Falle der Thioxanthone – deshalb signifikant von jenen unter Sauerstoffausschluss. Insgesamt kann unter den untersuchten Acridonderivaten eine größere Variation der photophysikalischen Eigenschaften beobachtet werden,⁸ wobei auch hier die Derivate AC-OMe und AC-NH₂ die deutlichsten Veränderungen gegenüber der Mutterverbindung zeigen.

7.3.2 Funktionalisierung mit Alkyl-Substituenten

Die Substitution von TX und AC mit Alkyl-Gruppen verursacht eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren (Abbildungen 7.5 und 7.6). Diese Verschiebung ist für Ersteres weniger stark ausgeprägt und resultiert daher in einem vergrößerten Stokes-Shift. Fluoreszenzlebensdauern und -quantenausbeuten sind bei TX-Me und TX-iPr mit 5 ns respektive 0,25 nahezu doppelt so groß wie jene von TX. Die 0-0-Übergangsenergie ist auf 3,02 eV verringert. Insgesamt ist der Unterschied zwischen TX-Me und TX-iPr nur sehr schwach ausgeprägt. Tendenziell sind die Unterschiede der Derivate zur Mutterverbindung bei TX-iPr jedoch geringfügig größer.

Qualitativ weist AC-Me die gleichen Veränderungen auf wie das entsprechende Thioxanthonderivat. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist auf 0,73 erhöht; dabei beträgt die Triplettquantenausbeute $\approx 0,14$. Durch eine beidseitige Substitution (AC-dMe) wird die Fluoreszenz weiter rotverschoben und die Fluoreszenzquantenausbeute auf 0,80 gesteigert. Die adiabatische Anregungsenergie verhält sich bezüglich der doppelten Substitution additiv: Für AC-Me ist E_{00} um 0,05 eV gegenüber AC erniedrigt; für das bi-substituierte Derivat AC-dMe um 0,10 eV.

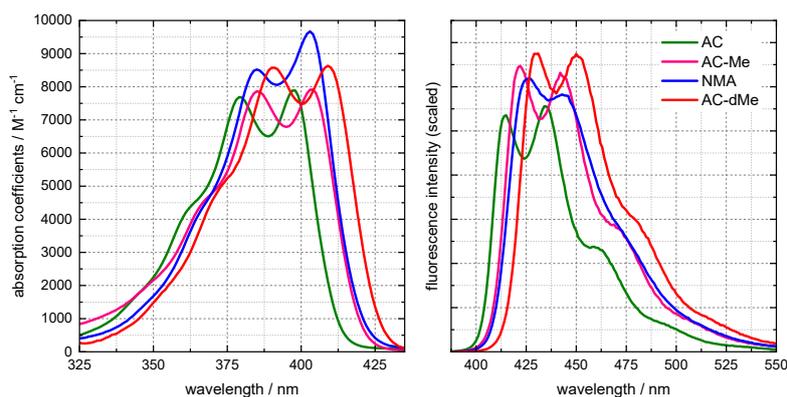


Abbildung 7.6: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten Alkylderivate des Acridon in MeOH: AC (grün), AC-Me (pink), NMA (blau), AC-dMe (rot). Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

7.3.3 Acridone: Substitution am Stickstoff

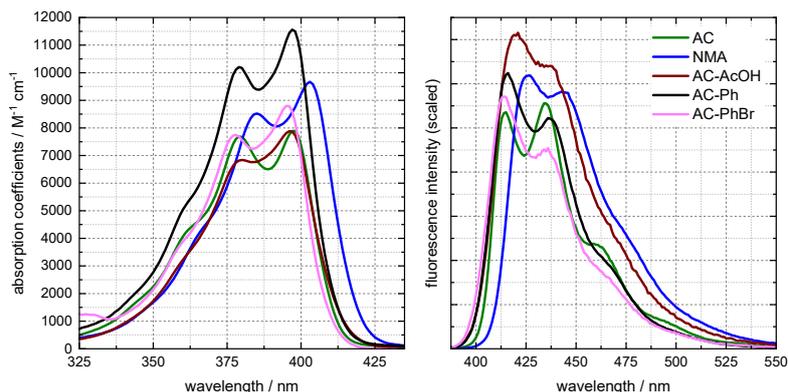
Im Gegensatz zu Thioxanthon verfügt Acridon über ein Heteroatom, welches funktionalisiert werden kann. Gemäß der Ausführungen des vorangegangenen Kapitels würde eine dortige Substitution sowohl das π - als auch das π^* -Orbital beeinflussen, da in beiden eine nicht-verschwindene Elektron-Loch-Dichte am N-Atom lokalisiert ist (vgl. Abbildung 7.3). Nichtsdestotrotz kann eine Substitution am Stickstoff sinnvoll sein, beispielsweise wenn eine Protonierung verhindert werden soll.

Eine Methylierung am Stickstoff führt zu fast identischen Veränderungen der Eigenschaften von AC wie eine Methylierung an Position 2 (Abbildung 7.6). So sind die Positionen der Absorptionsmaxima von NMA und AC-Me tatsächlich identisch. Die Maxima der Fluoreszenzbande von NMA sind gegenüber AC noch weiter rotverschoben und liegen bei 426 nm bzw. 444 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute von NMA ist mit 0,73 ebenso groß wie jene von AC-Me.⁹ Gleichzeitig ist die Fluoreszenzlebensdauer nur um 0,2 ns verlängert. Auch die Triplettquantenausbeute ist mit 0,18 im Rahmen der Fehlertoleranz identisch zu jener von AC-Me. Einzig bei Betrachtung der Absorptionskoeffizienten kann ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Methyl-Derivaten beobachtet werden. Im Fall von NMA sind diese gegenüber AC-Me (und AC) auf nahezu $10\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ erhöht.

Die Erhöhung der Absorptionskoeffizienten kann auch bei am Stickstoffatom eingebrachten Phenyl-Substituenten beobachtet werden (Abbildungen 7.7 und 7.8): Die Derivate AC-Ph, AC-PhBr und AC-dMePh weisen zusammen mit NMA und NMA-dF die größten gemessenen Absorptionskoeffizienten von bis zu $13\,300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (AC-dMePh) auf. Die Phenylsubstitution verursacht – anders als die Methylierung – allerdings keine wesentliche Verschiebung der Absorptions- oder Emissionsbanden. Infolgedessen sind auch Stokes-Shift und E_{00} kaum verändert. Die Erweiterung des Phenylrings um ein ortho-ständiges Halogenatom verursacht sogar eine leichte Blauverschiebung. AC-PhBr ist damit das einzige Acridonderivat dieses

⁹ Siegmund und Bendig veröffentlichten einst einen größeren Wert.^[71] Für eine Diskussion dieser Diskrepanz siehe Kapitel 7.4.4.

Abbildung 7.7: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten N-substituierten Derivate des Acridon in MeOH: AC-AcOH (braun), AC-Ph (schwarz) und AC-PhBr (hellrosa). Spektren von AC und NMA sind zum Vergleich erneut abgebildet. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

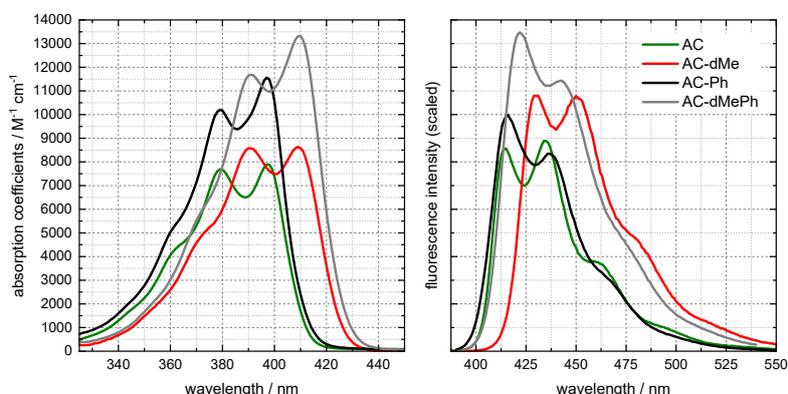


¹⁰ Im Kontext dieser Promotion wurde auch ein stark modifiziertes Acridonderivat (RLD111) untersucht, welches AC-Ph ähnelt, dessen Phenylgruppe jedoch fixiert ist. Daten zu dieser Verbindung finden sich in Kapitel A.5 (Abbildung A.10 und Tabelle A.3).

Screenings, welches eine erhöhte 0-0-Übergangsenergie aufweist. Mit ungefähr 7 ns erfolgt die Fluoreszenz der Derivate AC-Ph und AC-PhBr schneller als die der Mutterverbindung AC. Im Fall von AC-Ph wird dies durch die stark erhöhte strahlende Ratenkonstante k_{rad} kompensiert und die Fluoreszenzquantenausbeute ist im Vergleich zu AC unverändert; bei AC-PhBr hingegen erniedrigt.¹⁰

Eine am Heteroatom befindliche Carbonsäuregruppe führt im direkten Vergleich zur Stammverbindung AC kaum zu Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften. Die Maxima der Progressionsbanden liegen in AC-AcOH jedoch näher zusammen. Die Verschiebung beträgt für Absorption bzw. Fluoreszenz nur $\tilde{\nu}_{vib,abs} = 1058 \text{ cm}^{-1}$ respektive $\tilde{\nu}_{vib,fl} = 914 \text{ cm}^{-1}$. Der aus den Maxima berechnete Stokes-Shift scheint daher für diese Verbindung besonders groß zu sein. Bei Betrachtung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren lässt sich allerdings erkennen, dass die Banden die gleiche spektrale Breite aufweisen wie für AC (vgl. Abbildung 7.7). Auch die 0-0-Übergangsenergie ist nur geringfügig verringert. Anders als bei AC-Ph sind Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer gegenüber NMA etwas erhöht.

Abbildung 7.8: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten Phenylderivate des Acridon in MeOH: AC-Ph (schwarz) und AC-dMePh (grau). Spektren von AC und AC-dMe sind zum Vergleich erneut abgebildet. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.



Die Auswirkungen der Kombination von Phenyl-Substitution des Stickstoffs mit einer beidseitigen Methylierung an Position 2 und 7

konnte mithilfe des Derivats AC-dMePh untersucht werden. Dieses zeigt in erster Näherung die spektralen Eigenschaften des Derivats AC-dMe (vgl. Abbildung 7.8). Da die Unterschiede zwischen AC-Ph und AC nur schwach ausgeprägt sind, führt die zusätzliche Alkylierung zu keinen Verbesserungen im Vergleich zur Alkylierung der Stammverbindung. Tatsächlich müssen die geringen Einflüsse der Phenylgruppe – z. B. Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer – durch die Methylgruppen kompensiert werden, sodass die Lebensdauer der Fluoreszenz von AC-dMePh wieder jener der Mutterverbindung AC entspricht.

7.3.4 Halogenierung

Die Halogenierung von TX oder AC führt nicht nur zu einer Rotverschiebung der Emission, sondern auch in relativ großem Ausmaß zur Rotverschiebung der Absorption (Abbildung 7.9). Dabei wird der Stokes-Shift gegenüber den Stammverbindungen gesenkt. Für AC-dF beträgt dieser nur noch 680 cm^{-1} . Die Fluoreszenzquantenausbeuten sind für TX-Br und TX-Cl verringert und erreichen mit 0,03 bei TX-Br den kleinsten Wert. Eine Ausnahme bildet das beidseitig fluorierte Acridonderivat AC-dF. Dessen Fluoreszenzquantenausbeute ist im Vergleich zur Stammverbindung sogar deutlich erhöht (0,88). Die 0-0-Übergangsenergien sind in Folge der Halogenierung unabhängig vom jeweiligen Element (Br, Cl oder F) um etwa 0,05 eV erniedrigt.¹¹

¹¹ Der Einfluss der Monofluorierung wurde aus E_{00} für AC-dF abgeschätzt.

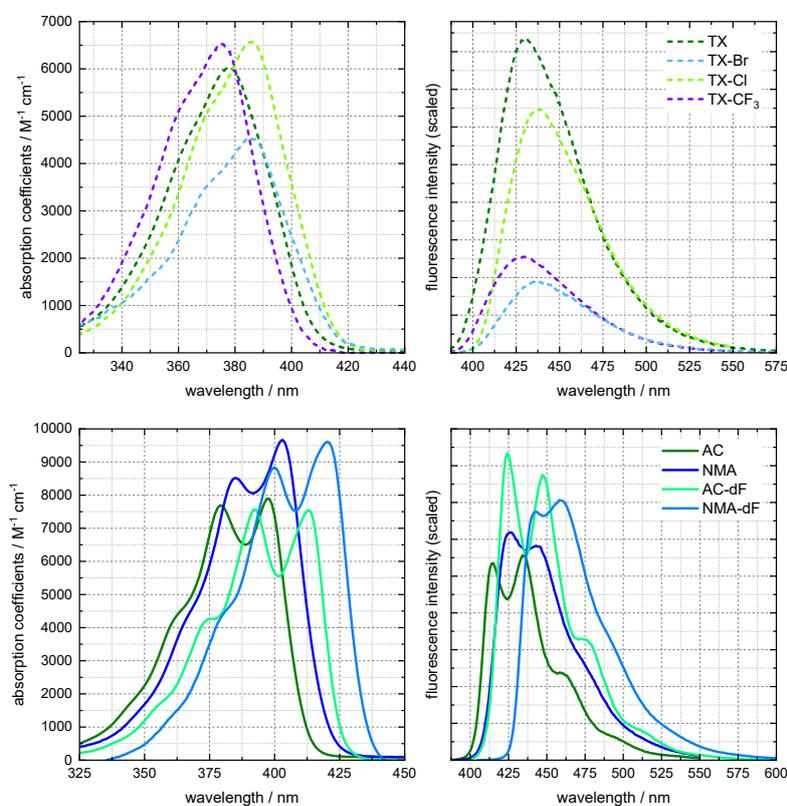


Abbildung 7.9: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten Halogenderivate in MeOH. Oben: TX-Br (pastellblau), TX-Cl (limettengrün) und TX-CF₃ (violett). Unten: AC-dF (hellgrün) und NMA-dF (hellblau). Spektren von TX, AC und NMA sind zum Vergleich erneut abgebildet. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

Das Derivat NMA-dF stellt chemisch die Kombination aus Bisubstitution mit Fluor und Methylierung am Stickstoffatom dar und zeigt auch aus spektroskopischer Sicht Eigenschaften beider Funktionalisierungen. Die Absorptionskoeffizienten entsprechen jener der unfluorierten Verbindung (NMA), während die Fluoreszenzquantenausbeute ähnlich wie jene von AC-dF nahe am theoretischen Limit liegt. Dabei zeigt die Struktur der Fluoreszenzbande eine ähnlich schwache Ausprägung wie schon bei NMA, wobei die Methylierung die für AC-dF beobachtete geringe Rotverschiebung wieder ausgleicht.¹² Dadurch ist auch die 0-0-Übergangsenergie weiter verringert. Waren jene von NMA und AC-dF noch 0,06 eV respektive 0,1 eV niedriger im Vergleich zu AC, sind es bei NMA-dF 0,13 eV, sodass E_{00} auf 2,87 eV absinkt. Die Fluoreszenzlebensdauer ist auf 12,3 ns verlängert. Die Triplettquantenausbeute von NMA-dF wurde zu ungefähr 0,11 bestimmt (vgl. Kapitel 8.2). Damit addieren sich Φ_{fl} und Φ_T im Rahmen des Fehlers zu eins auf.

Erfolgt die Halogenierung nicht unmittelbar am π -System, sondern in Form einer Trifluormethylierung, kommt es zu einer Blauverschiebung von Absorption und Emission. Entsprechend weist das Derivat TX-CF₃ eine erhöhte 0-0-Übergangsenergie von 3,11 eV auf. Die Fluoreszenzlebensdauer ist mit 1,2 ns die kürzeste beobachtete Lebensdauer. Auch die Fluoreszenzquantenausbeute fällt auf ein Drittel des Ausgangswertes der Stammverbindung ab.

7.3.5 Einfluss von Amino-Substituenten

Substitution von TX oder AC mit einer Amino-Gruppe verursacht die größten Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften.¹³ Die Absorptionsmaxima liegen bei 422 nm (TX-NH₂) bzw. 425 nm (AC-NH₂), während die Emission zwischen 450 nm und 700 nm erfolgt. Somit handelt es sich bei beiden Farbstoffen um grüne Emittoren. Sowohl Absorption als auch Emission sind schwach ausgeprägt. Der Absorptionskoeffizient von TX-NH₂ beträgt 3200 M⁻¹ cm⁻¹ und ist damit der geringste Wert für ϵ_{max} ; die Fluoreszenzquantenausbeute von AC-NH₂ beträgt in Luftatmosphäre nur 38%.¹⁴ Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt 12,8 ns und stellt damit die am längsten beobachtbare Fluoreszenzemission dar. Das zu erwartende Ausmaß einer Sauerstofflöschung ist entsprechend groß. AC-NH₂ ist das einzige Acridonderivat, welches keine Schwingungsprogression aufweist.

Das Fluoreszenzmaximum des Derivats AC-NH₂ liegt bei 530 nm und ist unabhängig von der Anregungswellenlänge (Abbildung 7.10, unten). Für TX-NH₂ wird hingegen eine Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Anregung beobachtet. Erfolgt die Anregung im Absorptionsmaximum (422 nm) tritt das Fluoreszenzmaximum bei 590 nm mit einer Schulter um 490 nm auf (Abbildung 7.10, oben rechts). Werden stattdessen niedrigere Wellenlängen für die Anregung gewählt, liegt die umgekehrte Situation vor, mit einem deutlichen Maximum bei 490 nm und einer nur noch als Schulter zu erkennenden Bande bei 590 nm. Anregungen oberhalb des Absorptionsmaximums re-

¹² Der nominelle Stokes-Shift ist mit 1180 cm⁻¹ sogar vergleichsweise groß. Hier tritt allerdings ein Effekt auf, welcher auch bei AC-AcOH beobachtet wurde. Durch die schwache Schwingungsprogression sind die Abstände der Maxima in NMA, AC-AcOH und NMA-dF sehr klein (vgl. hierzu Abbildung 7.12). Stokes-Shifts für diese Derivate sollten nur eingeschränkt mit jenen der anderen Verbindungen verglichen werden.

¹³ Absorptionsspektren von TX-NH₂ und AC-NH₂ sind in Abbildung A.7 dargestellt.

¹⁴ Da TX-NH₂ von der Anregungswellenlänge abhängige Emissionseigenschaften zeigt (s. u.), wurde für dieses Derivat keine Quantenausbeute bestimmt.

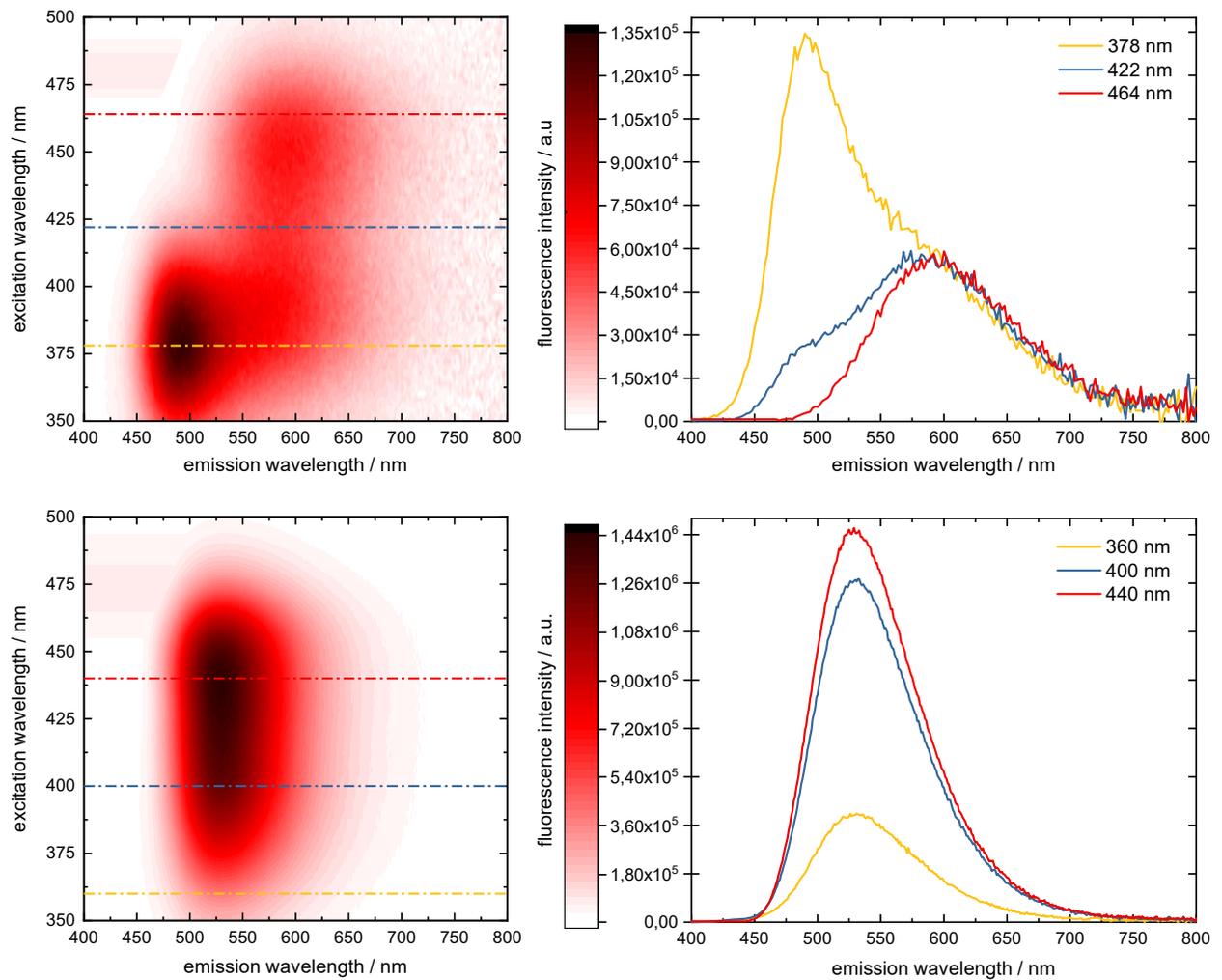


Abbildung 7.10: Fluoreszenzspektren von TX-NH₂ (oben) und AC-NH₂ (unten) in MeOH. Die linken Konturdarstellungen geben einen Eindruck etwaiger Verschiebungen der Fluoreszenzemission in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Fluoreszenzspektren für ausgewählte Anregungswellenlängen sind rechts dargestellt.

sultieren in einem Fluoreszenzspektrum, welches ausschließlich das Maximum um 590 nm zeigt.

Mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen wurden die Lebensdauern der Fluoreszenzemission für beide Maxima bzw. Schultern ($\lambda_{det} = 490$ nm und 590 nm) bestimmt. Eine multiexponentielle Anpassung erfordert stets drei Zeitkonstanten (Tabelle 7.1). Die Anregung von TX-NH₂ im Absorptionsmaximum ($\lambda_{exc} = 422$ nm) liefert für das längerwellige Emissionsmaximum Zeitkonstanten von ungefähr 1 ns, 3 ns and 5 ns. Für $\lambda_{exc} = 464$ nm wird für das dann exklusiv auftretende Fluoreszenzmaximum die gleiche Zerfallscharakteristik beobachtet (vgl. Abbildung A.8). Dies gilt sowohl für die ermittelten Zeitkonstanten als auch deren relative Amplituden. Der Vergleich des bei 490 nm detektierten Fluoreszenzsignals bei Anregung im Absorptionsmaximum und bei niedrigeren Wellenlängen liefert zwar ebenfalls identische Zeitkonstanten (≈ 1 ns, 4 ns and 12 ns), allerdings unterscheiden sich deren Amplituden. Während für die Anregung bei 422 nm alle Zeitkonstanten annähernd gleichermaßen beitragen, dominiert bei hohen Anregungsenergien ($\lambda_{exc} = 378$ nm) die kürzeste Zeitkonstante (0,7 ns) mit 97%.

Tabelle 7.1: Zerfallszeiten der Fluoreszenz von TX-NH₂ bei $\lambda_{det} = 490$ nm und 590 nm für $\lambda_{exc} = 378$ nm, 422 nm und 464 nm. Aufgeführt sind die Zeitkonstanten eines triexponentiellen Fits sowie deren relativen Amplituden (in Klammern).

λ_{exc}	378 nm	422 nm	422 nm	464 nm
λ_{det}	490 nm		590 nm	
τ_1 / ns	0,7 (0,97)	1,0 (0,42)	1,1 (0,70)	1,1 (0,73)
τ_2 / ns	4,4 (0,01)	4,3 (0,33)	3,2 (0,20)	3,0 (0,16)
τ_3 / ns	12,4 (0,02)	11,7 (0,25)	5,8 (0,10)	5,4 (0,11)

7.3.6 Funktionalisierung mit Methoxy-Gruppen

Methoxy-Substituenten verursachen sowohl bei Thioxanthon als auch bei Acridon eine besonders starke Rotverschiebung (Abbildung 7.11). Das Maximum der Fluoreszenzbande von TX-OMe liegt bei 469 nm und damit genau im gewünschten Spektralbereich. Ähnliches gilt für AC-OMe, dessen (progressionsbehaftete) Emission um ca. 470 nm zentriert ist. Entsprechend sind die Stokes-Verschiebungen beider Verbindungen groß (4360 cm⁻¹ respektive 1980 cm⁻¹), während die 0-0-Übergangsenergie auf unter 2,9 eV abgesenkt ist. Die Fluoreszenzlebensdauern sind gegenüber den Mutterverbindungen verlängert und betragen in beiden Fällen ca. 11 ns – 12 ns. Damit ist τ_{fl} für TX-OMe viermal so lang wie für TX.

Die Absorptionskoeffizienten sind gegenüber den Stammverbindungen nahezu unverändert. Bei TX-OMe gilt dies auch für die Fluoreszenzquantenausbeute. Jene des Acridonderivats ist gegenüber AC jedoch deutlich erhöht. Φ_{Ar} beträgt hier ungefähr 0,9 und ist damit ähnlich groß wie die Quantenausbeute der fluorierten Derivate.

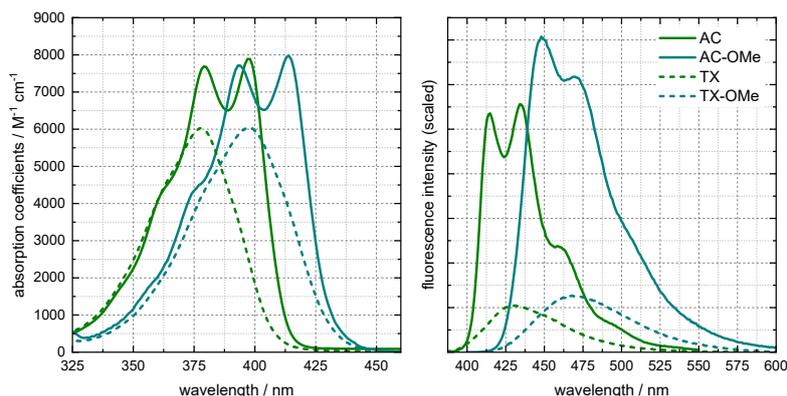


Abbildung 7.11: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten Methoxyderivate TX-OMe (türkis, gestrichelt) und AC-OMe (türkis, durchgezogen) in MeOH. Spektren von TX und AC sind zum Vergleich erneut abgebildet. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

Am Beispiel der Funktionalisierung von AC mit einer Methoxygruppe konnte der eingangs postulierte Einfluss der Substitutionsposition überprüft werden. Die für AC-OMe beobachtete starke Rotverschiebung entspricht qualitativ den Erwartungen für +M-Gruppen an Position 2. Das an Position 4 funktionalisierte Derivat AC-4OMe weist diese Rotverschiebung nicht auf (vgl. Abbildung A.6 und Tabelle A.2). Auch eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber der Stammverbindung AC liegt nicht vor.

7.3.7 Zusammenfassung der spektroskopischen Eigenschaften

Die soeben beschriebenen und nachfolgend diskutierten spektroskopischen Daten aller untersuchten Thioxanthon- und Acridonderivate in Methanol sind in den folgenden Tabellen 7.2 und 7.3 gegenübergestellt und in den Abbildungen 7.12 und 7.13 grafisch zusammengefasst.

Abbildung 7.12: Graphische Zusammenfassung der stationären Absorptions- und Emissionsspektren. Dargestellt sind die Maxima der Absorption und Emission (links), im Falle der Acridone als Bereiche zwischen den Maxima der Schwingungsprogression. Die aus der Progression ermittelten Verschiebungen (\circ , Δ) sind zusammen mit dem Stokes-Shift (\blacksquare) auf der rechten Seite aufgetragen. Die stark verschobenen und progressionsfreien Aminoderivate sind nicht aufgeführt.

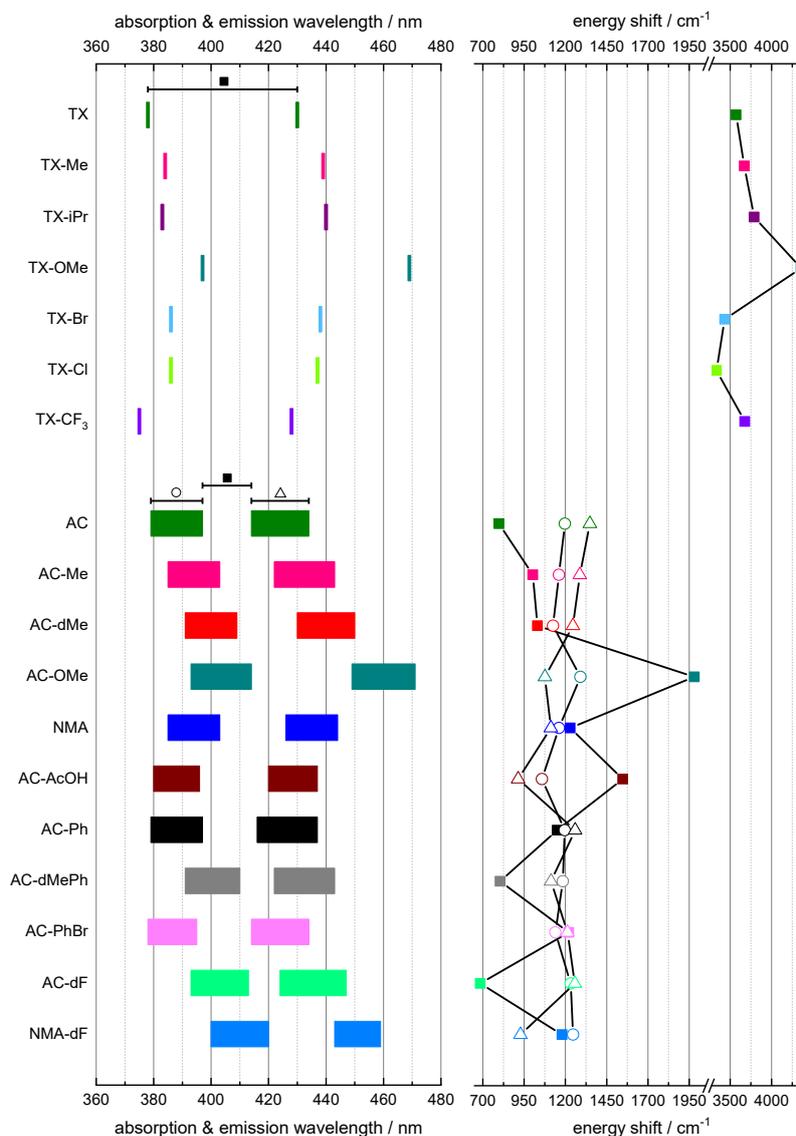


Tabelle 7.2: Übersicht über die experimentell ermittelten photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten aromatischen Carbone. Absorptions- (λ_{abs}) und Emissionsmaxima (λ_{fl}) beziehen sich auf Messungen mit konstanter Wellenlängenaufösung. Für Acridonderivate sind jeweils beide Maxima der Schwingungsprogression angegeben; Absorptionskoeffizienten (ϵ_{max}) nur für den tatsächlich höheren Wert. In Wellenzahlen angegebene Verschiebungen ($\tilde{\nu}_{vib,abs}$, $\tilde{\nu}_{vib,fl}$ sowie $\tilde{\nu}_{Stokes}$) wurden auf ihre Frequenzabhängigkeit korrigiert. Selbiges gilt für die 0-0-Übergangsennergien, welche in cm^{-1} und eV angegeben sind.

Substanz	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\epsilon_{max} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{vib,abs} / \text{cm}^{-1}$	λ_{fl} / nm	$\tilde{\nu}_{vib,fl} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{Stokes} / \text{cm}^{-1}$	E_{00} / eV	E_{00} / cm^{-1}
TX	378	6000	-	430	-	3570	3,08	24 880
TX-Me	384	5500	-	439	-	3670	3,02	24 390
TX-iPr	383	5500	-	440	-	3790	3,02	24 330
TX-OMe	397	6000	-	469	-	4360	2,89	23 310
TX-NH ₂	422	3200	-	-	-	-	-	-
TX-Br	386	4500	-	438	-	3440	3,02	24 390
TX-Cl	386	6600	-	437	-	3330	3,03	24 400
TX-CF ₃	375	6500	-	428	-	3680	3,11	25 080
AC	379 397	7900	1200	414 434	1350	790	3,06	24 690
AC-Me	385 403	7900	1160	422 443	1290	1000	3,01	24 270
AC-dMe	391 409	8600	1130	430 450	1250	1030	2,96	23 900
AC-OMe	393 414	8000	1290	449 471	1080	1980	2,88	23 250
AC-NH ₂	425	5800	-	530	-	5270	2,59	20 860
NMA	385 403	9700	1160	426 444	1110	1230	3,00	24 210
AC-AcOH	380 396	7900	1060	420 437	910	1550	3,04	24 510
AC-Ph	379 397	11 600	1200	416 437	1260	1150	3,05	24 600
AC-dMePh	391 410	13 300	1190	422 443	1110	800	2,98	24 040
AC-PhBr	378 395	8800	1140	414 434	1210	1220	3,07	24 720
AC-dF	393 413	7500	1230	424 447	1260	680	2,96	23 850
NMA-dF	400 420	9600	1250	443 459	930	1180	2,87	23 150

Abbildung 7.13: 0-0-Übergangsenergien der untersuchten aromatischen Carbonyle. Die stark verschobenen Amino-derivate sind nicht aufgeführt.

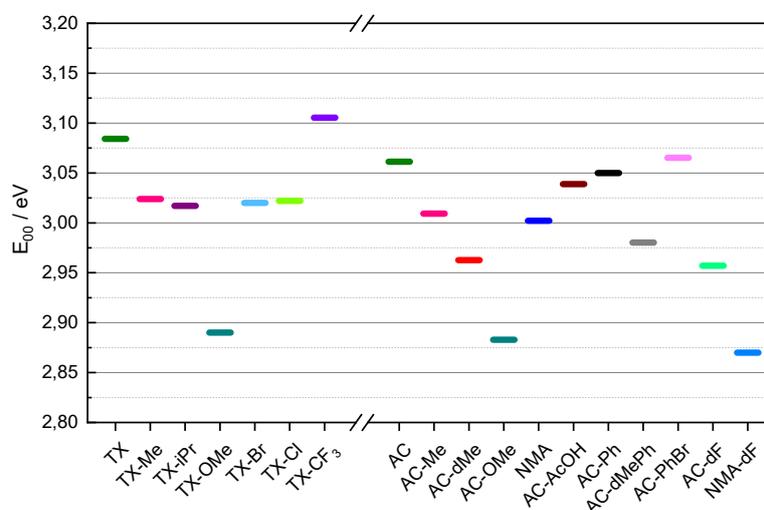


Tabelle 7.3: Übersicht über die Fluoreszenzeigenschaften der untersuchten aromatischen Carbonyle. Φ_{Ar} , Φ_{Air} und τ_{fl} wurden unmittelbar experimentell bestimmt (Werte in Klammern wurden mittels Stern-Volmer abgeschätzt). Die strahlende Ratenkonstante k_{rad} wurde aus Φ_{Air} und τ_{fl} berechnet; aus dieser wiederum Φ_{SV} unter Berücksichtigung der diffusiven Löschung durch Sauerstoff. Auf Basis einer Strickler-Berg-Auswertung wurde k_{rad}^{SB} abgeschätzt und mittels τ_{fl} eine zu erwartende Quantenausbeute Φ_{SB} berechnet. Direkt miteinander lassen sich Φ_{Air} , Φ_{SV} und Φ_{SB} vergleichen; ebenso k_{rad} und k_{rad}^{SB} .

Substanz	Φ_{Ar}	Φ_{Air}	τ_{fl} / ns	$k_{rad} / 10^7 \cdot \text{s}^{-1}$	Φ_{SV}	$k_{rad}^{SB} / 10^7 \cdot \text{s}^{-1}$	Φ_{SB}
TX	(0,13)	0,12	2,6	4,6		4,1	0,11
TX-Me	(0,24)	0,21	5,3	4,0		3,7	0,19
TX-iPr	(0,25)	0,22	4,8	4,6		3,6	0,17
TX-OMe	(0,19)	0,14	11,2	1,3		3,5	0,39
TX-NH ₂							
TX-Br	(0,03)	0,03	1,3	2,3		3,1	0,04
TX-Cl	(0,10)	0,09	2,9	3,1		4,2	0,12
TX-CF ₃	(0,04)	0,04	1,2	3,3		4,4	0,05
AC	0,57	0,43	10,4	4,1	0,43	5,9	0,61
AC-Me	0,73	0,51	10,9	4,7	0,53	6,1	0,66
AC-dMe	0,80	0,54	11,5	4,7	0,57	6,2	0,71
AC-OMe	0,93	0,60	11,7	5,1	0,65	4,9	0,57
AC-NH ₂	(0,55)	0,38	12,8	3,0		2,7	0,34
NMA	0,73	0,51	11,1	4,6	0,53	6,4	0,71
AC-AcOH	0,81	0,67	10,2	6,6	0,62	5,4	0,55
AC-Ph	0,62	0,44	7,5	5,9	0,49	8,1	0,61
AC-dMePh	0,93	0,67	10,3	7,4	0,71	10,0	1,03
AC-PhBr	0,56	0,48	6,6	7,3	0,47	5,9	0,39
AC-dF	0,88	0,67	11,0	6,1	0,65	5,1	0,56
NMA-dF	0,87	0,66	12,3	5,4	0,62	5,4	0,66

7.4 Diskussion

7.4.1 Bedeutung der Substitutionsposition

Die eingangs beschriebenen Überlegungen zur Wahl der Substitutionsposition konnten experimentell bestätigt werden. Derivate mit donierenden Substituenten an einer der symmetrie-äquivalenten Positionen 2 oder 7 zeigen die erwartete Absenkung der 0-0-Übergangsenergie und damit einhergehende Rotverschiebung der Emission. Die beobachteten Steigerungen der Fluoreszenzquantenausbeuten belegen, dass der strahlende $^1\pi\pi^*$ -Zustand energetisch abgesenkt wird, während der für die Triplettpopulation entscheidende, obere $^3n\pi^*$ -Zustand unbeeinflusst bleibt. Über den direkten Vergleich der Derivate AC-OMe und AC-4OMe zeigt sich, dass entsprechende Effekte stark abgeschwächt werden oder völlig ausbleiben, wenn eine Substitutionsposition gewählt wird, die sowohl das π - als auch das π^* -Orbital beeinflusst.

Die Gruppe um Quintavalla^[167] untersuchte bereits 2016 ein an verschiedenen Positionen fluoriertes Acridonderivat.¹⁵ Sie beobachteten eine Versechsfachung der Fluoreszenzquantenausbeute, wenn die Fluorierung an den Positionen 2 und 7 erfolgte, aber nur ein Zehntel des Ausgangswertes bei einer Fluorierung an den Positionen 3 und 6. Die Substitution an Position 1 und 6 führte sogar zu Quantenausbeuten von $\mathcal{O}(10^{-3})$. Interessant ist in diesem Zusammenhang das von Quintavalla et al. untersuchte 2,3,6,7-Tetrafluor-Derivat. Die an Positionen 2 und 7 eingebrachten Fluoratome befinden sich an den Knoten des π^* -Orbitals und destabilisieren das π -Orbital, wohingegen die Halogenatome an Position 3 und 6 an den Knoten des π -Orbitals liegen und nur das π^* -Orbital zu destabilisieren vermögen. Entsprechend heben sich diese parallelen Effekte vollständig auf und die Fluoreszenzquantenausbeute dieses Derivats ist gegenüber der Ausgangsverbindung unverändert.^[167] Die von den Autoren der Studie als „unerwartet und faszinierend“ bezeichnete Bedeutung der Substitutionsposition lässt sich durch die hier erfolgten störungstheoretischen Überlegungen hervorragend erklären.

¹⁵ Hierbei handelte es sich um eine Ethylesthervariante mit $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ am Stickstoffatom des Acridons.

In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurden an Position 2 oder 3 funktionalisierte Methoxy- und Fluorderivate des Thioxanthon untersucht.^[168] Zu diesen liegen allerdings nur in Acetonitril gemessene Absorptionsmaxima λ_{abs} und Triplettenergien E_T vor. Letztere beziehen sich auf den T_1 -Zustand, welcher $^3\pi\pi^*$ -Charakter aufweist, und können daher ähnliche Informationen liefern wie die auf den Singulett bezogene Energie E_{00} . Sie bestätigen die hier gemachten Beobachtungen bezüglich sinkender Werte von λ_{abs} und E_T bei Substitution an Position 2 sowie ansteigender Werte von λ_{abs} und E_T bei Substitution an Position 3.

Interessant sind die Auswirkungen der Substitution am Stickstoffatom. Wie in Kapitel 7.3.3 erwähnt, sind diese Auswirkungen aufgrund der gleichzeitigen Beeinflussung von π - und π^* -Orbital schwer vorauszusagen. Die Berechnungen legen aber eine größere Elektro-

nendichte im π -Orbital und damit einen stärkeren Einfluss auf dasselbe nahe (vgl. Abbildung 7.3). Die experimentell ermittelten 0-0-Übergangsenergien für NMA, NMA-dF, AC-AcOH, AC-Ph und AC-dMePh (Abbildung 7.13) weisen eine Verringerung des ($\pi - \pi^*$)-Abstands und damit tatsächlich die stärkere Destabilisierung des π -Orbitals nach. Grundsätzlich sind die Veränderungen in Folge der Substitution am Stickstoff aber nur moderat. Für AC-Ph werden praktisch keine Änderungen im Vergleich zu AC beobachtet. Eine Funktionalisierung an dieser Position ist daher vor allem geeignet, Protonierungen o. Ä. zu vermeiden, und sollte mit anderen Maßnahmen kombiniert werden.

7.4.2 Qualitativer Einfluss der Substituenten

Allgemein entsprechen die durch Substitution an Position 2 oder 7 erzielten Veränderungen der photophysikalischen Eigenschaften von TX und AC qualitativ den Erwartungen. Der donierende Einfluss der +I- oder +M-Substituenten verursacht wie erwünscht eine Rotverschiebung der Emission und damit einhergehend eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute. Die Fluoreszenzlebensdauern und Ratenkonstanten der Emission sind bei Acridonen grundsätzlich höher und legen eine Nutzung solcher Substanzen als Fluoreszenzfarbstoffe nahe. Thioxanthonderivate können diesbezüglich auch nach Substitution nicht mit den Acridonen konkurrieren und empfehlen sich daher für eine Verwendung als Sensibilisatoren.

Alkylsubstituenten sind geeignet, die 0-0-Übergangsenergie zu senken (Tabelle 7.4) und damit eine Rotverschiebung der Emission herbeizuführen, deren Größe ist dafür aber nicht relevant. Es kann sich daher auf Methylgruppen beschränkt werden. Die Substitution mit Halogenatomen verursacht ebenfalls eine Absenkung der 0-0-Übergangsenergie. Üblicherweise wird angenommen, dass die große Elektronegativität der Halogenatome den allgemein stärker wiegenden mesomeren Effekt überkompensiert.^[169] Die hier vorgestellten Messungen legen jedoch den Schluss nahe, dass der +M-Effekt weiterhin den -I-Effekt überwiegt. Hierzu müsste die Energiedifferenz zwischen p_z -Orbital des Fluoratoms und dem ungestörten π -Orbital des aromatischen Systems ausreichend klein sein.^[170] Ähnliche Beobachtungen für fluoriierte Derivate des Flavins lassen dies plausibel erscheinen.^[140] Erst wenn durch die Nutzung einer $-\text{CF}_3$ -Gruppe die Konjugation unterbrochen ist, verursacht die stark elektronenziehende Wirkung der drei Fluoratome eine Stabilisierung des π -Orbitals. Dies begründet die Blauverschiebung von TX- CF_3 . Die Absenkung von E_{00} durch direkte Halogenierung am aromatischen System führt nur für Fluoratome zum erwünschten Nebeneffekt einer gesteigerten Fluoreszenzquantenausbeute; bei Chlor- und Bromatomen ist diese deutlich verringert. Eigentlich war durch Absenken des S_1 -Zustandes eine Verstärkung der strahlenden Relaxation erhofft worden (vgl. Abbildung 7.3). Möglicherweise wird die energie-

Tabelle 7.4: Übersicht über induktive (I) und mesomere (M) Effekte verschiedener funktioneller Gruppen sowie die für diese beobachteten Änderungen der 0-0-Übergangsenergien ΔE_{00} .

Rest	M	I	$\Delta E_{00} / \text{meV}$
-Me		+	-60, ^a -50, ^b -50 ^{b,d}
-iPr		+	-60 ^a
-OMe	+	-	-190, ^a -180 ^b
-F	+	-	-50 ^{b,d}
-Cl	+	-	-50 ^a
-Br	+	-	-60 ^a
-CF ₃		-	+30 ^a
-Ph	+	-	-10 ^{b,c}
-COOH	-	-	-20 ^{b,c}
-NH ₂	+	-	-480 ^b

^a Thioxanthonderivat, ^b Acridonderivat, ^c Substitution am N-Atom, ^d der aufgeführte Wert entspricht der halben ΔE_{00} eines bisubstituierten Derivats

tische Bevorzugung des S_1 durch ein verstärktes ISC in den T_1 überkompensiert. Der Schweratomeffekt würde begründen, warum dies für Chlor und besonders Brom, nicht aber Fluor beobachtet wird.¹⁶

Bezüglich der 0-0-Übergangsenergie scheinen sich die Effekte der einzelnen funktionellen Gruppen additiv zu verhalten. Dies steht im Einklang mit einer neueren Studie zur Fluorierung des Flavin-Chromophors: Quantenchemische Rechnungen legen dort ebenfalls nahe, dass sich die Veränderung von E_{00} bei einer Mehrfachsubstitution aus der Summe der Verschiebungen der Monofluorierungen berechnen lässt.^[171] Für die Substitution aromatischer Carbonyle lassen sich so auf Basis der Werte in Tabelle 7.2 die 0-0-Übergangsenergien neuer Derivate voraussagen.

Für die Stammverbindungen TX und AC sowie die Derivate AC-Me und NMA wurde über Belichtungsexperimente deren Photostabilität nachgewiesen.^[161] Einige der untersuchten Derivate weisen aber Substituenten auf, bei denen die Photostabilität fraglich erscheint. Konkret sind dies die halogenierten Derivate (insb. TX-Br) und AC-AcOH. Einer Nutzung solcher Derivate für photochemische oder photophysikalische Anwendungen – dies schließt die Verwendung als OLED-Emitter ein – sollte eine Überprüfung der Stabilität deshalb vorausgehen.

7.4.3 Schwingungsprogression

Für alle Thioxanthonderivate zeigen die Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Methanol zwar Schultern, aber keine besonders stark ausgeprägte Strukturierung. Wie in Kapitel 2 erläutert ist dies auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Bei Acridon und dessen Derivaten führt diese Wechselwirkung scheinbar zu keiner ausreichenden Bandenverbreiterung, sodass die durch Schwingungsprogressionen hervorgerufene Struktur weiterhin erkennbar ist.

Innerhalb der Acridone lassen sich kaum Trends und damit Rückschlüsse auf die genaue Ursache der starken Progressionsbanden ablesen. Einzig die N-substituierten Derivate (NMA, NMA-dF, AC-AcOH und weniger deutlich AC-Ph) zeigen eine Gemeinsamkeit. Die Maxima sind bei diesen Substanzen relativ nahe beieinander ($\tilde{\nu}_{vib,fl} \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) und unterscheiden sich nur wenig in ihrer Amplitude. Die Unterschiede in den FC-Faktoren zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus werden also geringer. Im Gegenzug weist das Derivat AC-dF eine besonders starke Schwingungsprogression mit stark variierenden FC-Faktoren innerhalb von 1260 cm^{-1} auf.

Auffällig sind die Unterschiede zwischen den Progressionsbanden von Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Dabei sind die Effekte seitens der Fluoreszenz stets stärker ausgeprägt.¹⁷ Die Bild-Spiegelbild-Beziehung gilt daher nur eingeschränkt, obwohl sich Anregungsspektren auch bezüglich der Progressionsbanden sehr gut mit Absorptionsspektren decken.¹⁸

¹⁶ Diese Theorie sollte sich durch Bestimmung der Triplettquantenausbeute mittels nsTA-Experiment bestätigen lassen.

¹⁷ D. h. beim stark strukturierten AC-dF ist die Schwingungsprogression hier stärker, bei den schwach strukturierten Derivaten NMA, AC-AcOH, etc. schwächer.

¹⁸ Stellvertretend wurde dies an den Derivaten TX-Br, AC und AC-dMePh überprüft.

7.4.4 Fluoreszenzquantenausbeuten und Diskrepanz der Strickler-Berg-Abschätzungen

In Kapitel 3.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass für eine präzise Ermittlung von Fluoreszenzquantenausbeuten sehr viele Bedingungen erfüllt sein müssen. Ihre Bestimmung ist deshalb nicht trivial und systematische oder konzeptionelle Fehler bleiben leicht unentdeckt. Auch die im Zuge dieses Screenings berechneten Werte streuen – je nach Derivat – teilweise stark. Darüber hinaus gibt es deutliche Abweichungen zu bereits publizierten Literaturwerten. Aus diesem Grund wurde die Plausibilität der ermittelten Quantenausbeuten über mehrere Verfahren überprüft.

Zunächst wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten der Acridone sowohl in Anwesenheit als auch unter Ausschluss von Sauerstoff gemessen.¹⁹ Die so erhaltenen Ausbeuten Φ_{Air} und Φ_{Ar} stehen gemäß Stern-Volmer-Beziehung (Gleichung 2.24) über die strahlende Ratenkonstante k_{rad} in Bezug. k_{rad} lässt sich nicht direkt messen, jedoch aus der mittels TCSPC ermittelten Lebensdauer τ_{fl} berechnen. Da diese Lebensdauern in Luftatmosphäre gemessen wurden, ist k_{rad} über den Quotienten Φ_{Air}/τ_{fl} gegeben. Gleichung 2.24 erlaubt es dann aus der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Ar} eine Quantenausbeute Φ_{SV} zu berechnen, die zusätzlich die Anwesenheit von Sauerstoff als Quencher berücksichtigt.²⁰ Sie weicht niemals um mehr als fünf Prozentpunkte von Φ_{Air} ab (vgl. Tabelle 7.3). Demnach sind alle drei unmittelbar gemessenen Werte (Φ_{Ar} , Φ_{Air} und τ_{fl}) in guter Übereinstimmung.²¹ Eine verzögerte Fluoreszenz, welche Abweichungen zwischen Φ_{SV} und Φ_{Air} verursachen würde, findet in Methanol somit aller Wahrscheinlichkeit nach nicht statt.

Weiterhin wurden von einigen Verbindungen die Tripletquantenausbeuten Φ_T bestimmt. Besonders interessant ist dies für das Derivat NMA, dessen Quantenausbeute laut Siegmund und Bendig 0,99 betragen soll.^[71] Hier wurde durch mehrfache Bestimmung $\Phi_T \approx 0,18$ erhalten. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Ar} könnte deshalb maximal $1 - \Phi_T = 0,82$ betragen. Der tatsächlich gemessene Werte von 0,73 kann somit als plausibel gelten, wohingegen eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,99 definitiv ausgeschlossen ist. Siegmund und Bendig verwendeten für ihre Untersuchungen 9,10-Diphenylanthracen in Hexan als Referenz. Dabei gingen sie von $\Phi_{Ref} = 0,83$ aus und zitierten eine Veröffentlichung von Heinrich, Schoof und Gusten. Diese Autoren führen jedoch viele verschiedene Werte auf und schlussfolgern, dass 9,10-Diphenylanthracen infolge seiner starken Temperaturabhängigkeit als Fluoreszenzstandard ungeeignet ist. Die von Siegmund und Bendig in 34 verschiedenen Lösungsmitteln bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten von NMA unterliegen somit alle einem systematischen Fehler – Lösungsmitteltrends sollten diese Werte nichtsdestotrotz sehr gut wiedergeben (siehe Kapitel 7.4.6).

Eine dritte Möglichkeit die Fluoreszenzquantenausbeuten einer Gegenprüfung zu unterziehen, besteht im Vergleich mit der Methode

¹⁹ Die Bestimmung erfolgte stets relativ gegen Coumarin 102 ($\Phi_{Ref} = 0,8$ in EtOH),^[106,172] zur Gegenprüfung teilweise gegen POPOP ($\Phi_{Ref} = 0,89$ in EtOH);^[107] für die Aminoderivate gegen Coumarin 153 ($\Phi_{Ref} = 0,55$ in EtOH).^[106]

²⁰ Mit $k_q = k_{diff}$ und $[Q] = c(O_2)$.

²¹ Für Thioxanone wurde auf eine Bestimmung von Φ_{Ar} verzichtet, da die sehr viel kürzeren Lebensdauern einen nur sehr geringen Einfluss von Sauerstoff erwarten lassen.

nach Strickler und Berg (vgl. Kapitel 2.1.1). Diese liefert zunächst eine Abschätzung der strahlenden Ratenkonstanten k_{rad}^{SB} , welche sich mit der über TCSPC und Fluoreszenzquantenausbeute berechneten Ratenkonstante k_{rad} vergleichen lässt. Ebenso kann aus k_{rad}^{SB} und Lebensdauer eine Quantenausbeute Φ_{SB} berechnet werden, welche mit Φ_{Air} bzw. Φ_{SV} vergleichbar ist. Dabei wird eine deutliche Diskrepanz zwischen den gemessenen und Strickler-Berg-Werten deutlich. Insbesondere gilt dies für die Acridonderivate; für Thioxanthone stimmen Strickler-Berg-Abschätzung und Messwert meist besser überein.

Bei Molekülen mit photophysikalischen Besonderheiten treten solche Abweichungen häufiger auf.^[158,173,174] Im Fall der aromatischen Carbonyle könnte die photophysikalische Besonderheit im (möglichen) Gleichgewicht zwischen strahlendem S_1 - und oberem Triplettzustand T_n liegen. Deren energetischer Abstand ΔE beträgt in TX nur 0,01 eV, in dessen Derivaten nur maximal 0,08 eV.²² Für eine solche isoenergetische Lage stimmen die Fluoreszenzquantenausbeuten nach Strickler-Berg wider Erwarten gut mit den Gemessenen überein. Einzige Ausnahme ist das Derivat TX-OMe. Dessen 0-0-Übergangsenergie ist gegenüber der Mutterverbindung TX so stark abgesenkt, dass hier eine deutliche Energiedifferenz zwischen S_1 und T_n von 0,20 eV vorliegt. TX-OMe gehört damit tendenziell in die Gruppe der Acridone, deren S_1 -Zustand energetisch deutlich unterhalb des T_n liegt ($\Delta E \approx 0,3$ eV). Bei diesen ist die Abweichung der Strickler-Berg-Abschätzung von den gemessenen Quantenausbeuten groß, obwohl der Einfluss des T_n - auf die Prozesse nach Anregung des S_1 -Zustandes infolge der großen Energiedifferenz gering ausfallen sollte. Erst bei solchen Derivaten, deren 0-0-Übergangsenergien so stark gegenüber AC abgesenkt sind, dass $\Delta E > 0,50$ eV, stimmt Φ_{SB} wieder mit Φ_{Air} überein. Dies betrifft die Derivate AC-OMe, AC-NH₂ und NMA-dF.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Originalveröffentlichung von Strickler und Berg,^[77] in der sie ihre hergeleitete Beziehung unter anderem auch an Acridon testeten. Dabei erhielten sie eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,81. Auf Basis der von Meluhish publizierten Fluoreszenzquantenausbeute von AC in EtOH (0,83) schlussfolgerten sie daraus auf eine sehr gute Übereinstimmung ihrer Beziehung mit dem Experiment. Geht man stattdessen von dem hier berichteten Wert von 0,57 (AC in MeOH) aus, wird die tatsächlich vorliegende Abweichung deutlich.

Trotzdem gilt, dass die hier tabellierten Fluoreszenzquantenausbeuten ebenfalls einer gewissen Unsicherheit unterliegen.²³ Erwähnt sei hier besonders das Derivat AC-dMePh. Für dieses wird über Strickler-Berg eine Fluoreszenzquantenausbeute in Luftatmosphäre von $\Phi_{SB} = 1,03$ vorhergesagt. Zwar liegt die tatsächlich gemessene Quantenausbeute Φ_{Air} deutlich niedriger, in Argon wurden jedoch tatsächlich zwei Mal Werte über 100% berechnet.²⁴ Für die Identifikation optimierter aromatischer Carbonyle mit – je nach Anwendung – gesteigerter oder erniedrigter Fluoreszenzquantenausbeute

²² Die Energiedifferenz ΔE wurde für die Stammverbindung TX aus den quantenchemisch berechneten Energien $E_{T_n}^{TX}$ und $E_{S_1}^{TX}$ berechnet. Für ein Derivat TX' wurde angenommen, dass bei der Substitution die Energie des T_n unverändert bleibt ($E_{T_n}^{TX} = E_{T_n}^{TX'}$). Es wurde nur die Verschiebung des S_1 durch die Veränderung der 0-0-Übergangsenergien berücksichtigt:

$$\Delta E^{TX'} = E_{T_n}^{TX} - (E_{S_1}^{TX} - \Delta E_{00}^{TX'})$$

mit $\Delta E_{00}^{TX'} = E_{00}^{TX} - E_{00}^{TX'}$. Für Acridonderivate erfolgte die Berechnung analog.

²³ Schätzungsweise liegt diese bei etwa $\pm 5\%$.

²⁴ Der in Tabelle 7.3 aufgeführte Wert ist das arithmetische Mittel von zehn unabhängigen Messungen. Drei weitere Messungen wurden als Ausreißer nicht berücksichtigt.

sind die Werte daher ausreichend genau. Als Referenzen für die Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten anderer Substanzen sollten sie aber nicht verwendet werden.

7.4.5 Besonderheit des Amino-Substituenten

Die Aminoderivate TX-NH₂ und AC-NH₂ weisen zwei Besonderheiten auf: Einerseits sind die photophysikalischen Eigenschaften gegenüber allen anderen untersuchten Derivaten stark verändert; insbesondere erfolgt die Emission im grünen Spektralbereich. Andererseits unterscheiden sich das Thioxanthon- und Acridonderivat trotz gleicher Substitution auch untereinander.

Die für TX-NH₂ beobachtete Abhängigkeit der Fluoreszenzemission von der Anregungswellenlänge sowie die auch von AC-NH₂ verletzte *mirror image rule* deuten auf eine Beteiligung weiterer angeregter Zustände hin. Für Farbstoffe, deren aromatisches System über eine Einfachbindung mit einer Aminogruppe kovalent verknüpft ist, sind sogenannte TICT-Zustände (*twisted intramolecular charge transfer*) bekannt.^[15,175] Diese zeichnen sich dadurch aus, dass nach Anregung ein Elektronentransfer vom π -System auf die als Akzeptor fungierende Aminogruppe erfolgt. Damit einher geht eine Verdrehung dieser Gruppe an der C–N-Einfachbindung relativ zum π -System. Die Rotation führt zu einem Energieverlust, sodass die stahlende Relaxation TICT \rightarrow S₀ bathochrom verschoben ist. Der verdrillte TICT-Zustand steht jedoch in einem Gleichgewicht zum planaren, lokal angeregtem ¹LE-Zustand. In Molekülen mit TICT-Zuständen kann es daher zu einer dualen Emission kommen, wie sie für TX-NH₂ tatsächlich beobachtet wurde. Aus den Maxima der Emissionsbanden lässt sich für die gegebenen Bedingungen eine Energiedifferenz von 0,4 eV (3200 cm⁻¹) abschätzen.

Das Gleichgewicht zwischen TICT- und ¹LE-Zustand ist von sehr vielen Faktoren abhängig. Unter anderem unterliegt es einer starken Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit.^[175] Auch die bereits im Grundzustand vorliegende Struktur beeinflusst das genaue Verhalten. Für das mit dem Acridon strukturverwandte Acridin wurde beispielsweise keine duale Fluoreszenz beobachtet, da Aminogruppe und aromatisches System bereits im Grundzustand verdreht vorliegen.^[175] Die bei AC-NH₂ beobachtete wellenlängenunabhängige Fluoreszenz – welche in guter Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen^[176] ist – ließe sich vielleicht ebenfalls so erklären.

Die leichte Beeinflussbarkeit der Emission von Molekülen mit TICT-Zuständen lässt sich grundsätzlich sehr gut ausnutzen. So kann mit geeigneten Veränderungen an der Sterik des Moleküls die duale Emission gezielt gefördert oder verhindert werden. Auch werden solche Substanzen aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Temperatur und Polarität oft als Sensoren verwendet.^[177] Wegen der konzeptionellen Ähnlichkeit zu TADF-Emittern, wird selbst die Verwendung als OLED-Emitter diskutiert.^[178]

7.4.6 Implikationen der Ergebnisse bezüglich Solvens- und Temperaturabhängigkeit

In diesem Kapitel wurden die spektroskopischen Eigenschaften der aromatischen Carbonyle ausschließlich in Methanol untersucht. Dieses Lösungsmittel ist vor dem Hintergrund von OLED-Anwendungen jedoch kein gutes Modellsystem. In den Emissionsschichten von OLEDs ist der Farbstoff in einer Feststoffmatrix eingebettet. Die aktuell häufig verwendeten Materialien sind tendenziell eher unpolar, mindestens aber aprotisch.^[20] Dennoch können die hier zusammengestellten Daten als Vorlage für andere Solvensumgebungen dienen. Da die Substitution eine permanente Verschiebung der Orbitalniveaus bewirkt, sind die Effekte hinsichtlich Rotverschiebung, Fluoreszenzquantenausbeute, etc. qualitativ unabhängig vom Lösungsmittel. Frühere Arbeiten von T. Villnow an TX^[69] und Siegmund und Bendig an NMA^[71] liefern außerdem gute Anhaltspunkte, die eine ungefähre Quantifizierung der Veränderung durch Lösungsmittelumgebungen ermöglichen sollten.

Konkret wurde in diesem Screening das Derivat TX-OMe infolge einer sehr starken Rotverschiebung als *deep-blue*-Emitter identifiziert. Auch in unpolaren Lösungsmitteln ist weiterhin eine Rotverschiebung gegenüber der Mutterverbindung zu erwarten, selbst wenn diese dann keine Emission um 470 nm verursacht. Für solche Umgebungen müsste nach Derivaten gesucht werden, die in Methanol eine Emission oberhalb des blauen Spektralbereichs aufweisen. Das Derivat AC-NH₂ mit einem Fluoreszenzmaximum von 530 nm könnte sich in unpolaren Lösungsmitteln als *deep-blue*-Emitter eignen.

Bezüglich möglicher Temperaturabhängigkeiten muss der Einfluss des Lösungsmittels als sehr groß angesehen werden. Wenn S₁- und T_n-Zustand nahezu isoenergetisch sind (z. B. TX in MeOH), ist keine Temperaturabhängigkeit des ISC- bzw. rISC-Prozesses zwischen diesen Zuständen zu erwarten; damit sollte auch die Fluoreszenzquantenausbeute temperaturunabhängig sein.²⁵ Sind die beiden Zustände jedoch energetisch separiert, könnte die Fluoreszenzquantenausbeute mit steigender Temperatur sinken. Die entsprechende Studie von Siegmund und Bendig weist tatsächlich für NMA in protischen Lösungsmitteln eine starke Abhängigkeit nach, während in unpolaren Lösungsmitteln nur geringe Änderungen beobachtet wurden. Da die Zugänglichkeit des oberen Triplettzustandes durch die Substitution lösungsmittelunabhängig verändert wird, ist es denkbar, dass AC in MeCN zwar keine wesentliche Temperaturabhängigkeit aufweist, stattdessen aber Derivate mit niedrigerer 0-0-Übergangsenergie wie bspw. AC-dMe.

²⁵ Diese Überlegung beschränkt sich auf die Betrachtung der Energiedifferenzen und vernachlässigt mögliche Aktivierungsbarrieren des (r)ISC oder des IC-Prozesses T_n → T₁.

7.4.7 Vom Screening zur gezielten Optimierung

Zusammenfassend lassen sich für die Entwicklung aromatischer Carbonyle hinsichtlich einer *deep-blue*-Emission mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Als Grundstruktur sollte jene des Acridon verwendet werden.
2. Zum Erreichen der geforderten Eigenschaften ist die Kombination mehrerer Substituenten nötig.
3. Eine Verschiebung der Emission in den *deep-blue*-Bereich lässt sich besonders gut durch Methoxysubstituenten bewirken; in geringerem Maße auch durch Alkylsubstituenten. Dabei sind Methylgruppen vermutlich ausreichend. Eine signifikant darüber hinausgehende Verbesserung durch größere Alkylreste wird nicht erwartet.
4. Die Maximierung der Fluoreszenzquantenausbeute erfordert die Funktionalisierung mit Fluor- oder Alkylresten.
5. Funktionalisierungen des Stickstoffatoms mit Methylgruppen bewirken qualitativ die gewünschten spektroskopischen Veränderungen und könnten einen Schutz vor unerwünschten Nebenreaktionen bieten. Da die Methylierung am Stickstoffatom leicht nachträglich möglich ist,^[55,179] sollte eine solche stets durchgeführt werden.

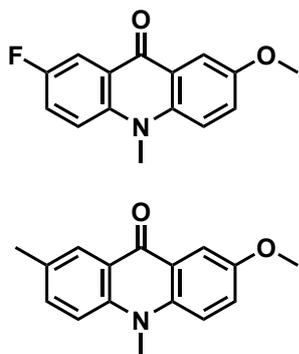


Abbildung 7.14: Vorschläge für Strukturen optimierter OLED-Farbstoffe auf Basis aromatischer Carbonyle: NMA-OMeF (oben) und NMA-MeOMe (unten).

Daraus ergäben sich als aromatische Carbonyle mit potentiell idealen Eigenschaften die nebenstehenden Verbindungen 2-Methoxy-7-Fluor-*N*-Methylacridon (NMA-OMeF) und 2-Methoxy-7-Methyl-*N*-Methylacridon (NMA-MeOMe). Deren 0-0-Übergangsenergie sollte bei ca. 2,77 eV liegen. Die Rotverschiebung des 2,7-Dimethoxy-*N*-Methylacridons wäre – zumindest in MeOH – mit $E_{00} \approx 2,64$ eV bereits so stark ausgeprägt, sodass die Emission ähnlich wie bei AC-NH₂ im grünen Spektralbereich erfolgen wird. In aprotischen Umgebungen könnte dieses Derivat aber möglicherweise einen *deep-blue*-Emitter darstellen.

8 Untersuchungen zum Potential aromatischer Carbonyle als HIGHrISC- Emitter mittels direkter Anregung

»Scientia potentia est.«
FRANCIS BACON

Eine endgültige Aussage zur Eignung von aromatischen Carbonylen als potentielle HIGHrISC-Emitter lässt sich nur mithilfe verschiedener experimenteller Verfahren treffen. Hierzu zählt insbesondere ein auf der sensibilisierten Anregung beruhendes Experiment, welches zentraler Gegenstand des nachfolgenden Kapitels sein wird. Teilweise können aber auch durch zeitaufgelöste Experimente mit direkter Anregung erste Rückschlüsse bezüglich des Potentials aromatischer Carbonyle als OLED-Emitter gezogen werden. Bei diesen vorbereitenden Experimenten wurde nur noch auf solche aromatische Carbonyle zurückgegriffen, die im Screening des vorherigen Kapitels als vielversprechend identifiziert wurden.

8.1 Nachweis des Gleichgewichts zwischen S_1 und T_n

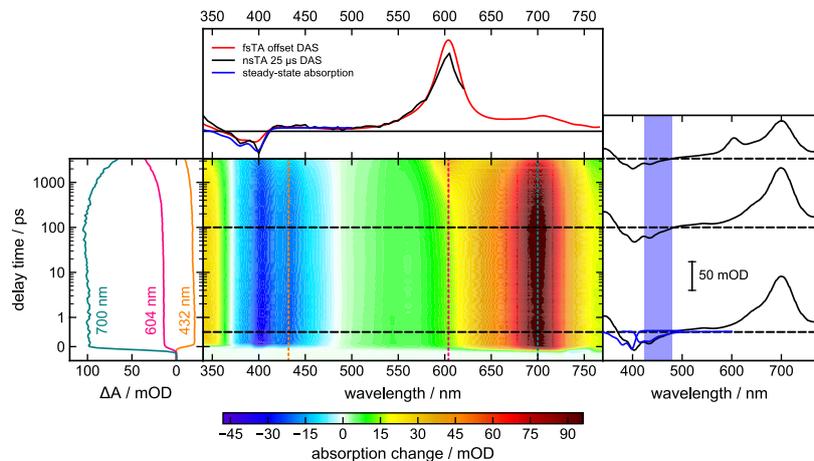
Der Nachweis eines sich schnell einstellenden Populationsgleichgewichts zwischen strahlendem S_1 und einem oberen Triplettzustand kann als erstes Indiz für ein HIGHrISC-Verhalten angesehen werden. Nur wenn dieses vorliegt, könnte es überhaupt zu einer indirekten Emission der Triplettbesetzung kommen.

Für die Stammverbindungen TX in MeOH und AC in MeCN, für die quantenchemisch eine isoenergetische Lage der betreffenden Zustände berechnet wurde,^[72,165] konnte die Einstellung des Gleichgewichts mittels fsTA-Experimenten zeitlich verfolgt werden.^[69,73] Im Sinne der in dieser Arbeit durchgeführten Optimierungen sollten die stark fluoreszierenden aromatischen Carbonyle jedoch eine deutliche energetische Separierung von S_1 und T_n aufweisen. Die Bestimmung dieses Energieunterschieds und der daraus resultierenden Gleichgewichtslage soll im Folgenden erstmals für zwei optimierte Derivate erfolgen.

8.1.1 NMA in Acetonitril

Nach der Anregung von NMA in Acetonitril bei 400 nm zeigt sich eine negative Differenzabsorption zwischen 375 nm und 480 nm sowie eine transiente Absorption mit einem Maximum bei ca. 700 nm (Abbildung 8.1). Der Bereich der negativen Differenzabsorption deckt sich spektral mit den stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren, sodass es sich hier sowohl um Grundzustandsausbleichen als auch stimulierte Emission handelt. Die spektralen Charakteristika bleiben zunächst für längere Zeit bestehen, bevor ab ca. 1 ns ein Abfall der transienten Absorption bei 700 nm auftritt. Dieser geht einher mit dem Anstieg eines neuen, positiven Signals um 604 nm.

Abbildung 8.1: fsTA-Experiment an NMA in MeCN. Die Anregung erfolgte bei 400 nm. In der zentralen Konturdarstellung ist die Differenzabsorption farbkodiert. Zeitspuren für 432 nm (gelb), 604 nm (pink) und 700 nm (türkis) sind links abgebildet. Transiente Spektren für ausgewählte Verzögerungszeiten sind rechts dargestellt. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in die Beiträge von GSB und SE einskaliert. Der Überlappungsfreie Bereich der SE ist blau hervorgehoben. Das aus den Daten gewonnene Offset-DAS sowie jenes des T_1 -Zustandes (rot) sind oben abgebildet.



¹ Diese beträgt 6,4 ns in Luft- und 8,2 ns in Argon-Atmosphäre.

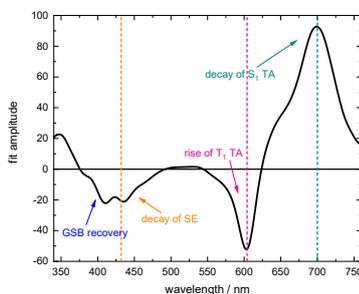


Abbildung 8.2: Decay associated spectrum für τ_4 des fsTA-Experiments an NMA in MeCN. Wesentliche Signaturen sind farblich markiert.

Eine multiexponentielle Datenanpassung liefert (neben der Parametrisierung spektraler Verschiebungen auf kurzen Zeitskalen) eine Zeitkonstante von $\tau_4 = 6,5$ ns sowie ein Offset-Spektrum. Da die ermittelte Zeitkonstante sehr gut mit der über TCSPC bestimmten Fluoreszenzlebensdauer übereinstimmt,¹ können die bis zu wenigen Nanosekunden beobachteten Signaturen dem S_1 -Zustand von NMA zugeordnet werden. Die im Offsetspektrum bei 604 nm beobachtete Bande deckt sich mit der im nsTA-Experiment erhaltenen Signatur und wird daher dem T_1 zugeschrieben. Bei Betrachtung der negativen Signalbeiträge lässt sich bereits erkennen, dass die stimulierte Emission synchron zur TA bei 700 nm zerfällt (vgl. Zeitspur für 432 nm), während das Grundzustandsausbleichen bei kürzeren Wellenlängen durchgehend bestehen bleibt. Das DAS für τ_4 (Abbildung 8.2) zeigt eine negative Amplitude für den Bereich der SE, entsprechend einer Erholung des negativen Signalbeitrags. Im Spektralbereich der Grundzustandsabsorption findet deshalb ebenfalls eine Signaländerung mit τ_4 statt. Die negative Bande um 604 nm sowie die positive Bande bei 700 nm berücksichtigen die Entstehung des T_1 - bzw. den Zerfall des S_1 -Zustandes mit der Zeitkonstanten τ_4 .

Zum Nachweis des Gleichgewichts zwischen S_1 - und T_1 -Zustand wurde der Bereich der stimulierten Emission (425 nm – 480 nm) spektral integriert und in Abbildung 8.3 als Funktion der Verzögerungs-

zeit aufgetragen. Innerhalb der ersten 100 ps zeigt sich eine Zunahme des integrierten Signals I . Da die SE einen negativen Signalbeitrag leistet, entspricht die Zunahme von I einer Abnahme der stimulierten Emission. Ein monoexponentieller Fit liefert hierfür eine Zeitkonstante von $\tau_{eq} = 8$ ps. Danach ist die Gleichgewichtssituation eingestellt und das Integral der SE vorerst konstant. Anschließend verschwindet die stimulierte Emission innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer von 6,5 ns. Aus den Signalniveaus unmittelbar nach Anregung (I_0) und nach Einstellung des Gleichgewichts (I_{eq}) lässt sich die Gleichgewichtskonstante K bestimmen:^[67]

$$K = \frac{[{}^3n\pi^*]}{[{}^1\pi\pi^*]} = \frac{k_{ISC}}{k_{rISC}} = \frac{I_0 - I_{eq}}{I_{eq}} \quad (8.1)$$

Erhalten wird eine Gleichgewichtskonstante von $K = 0,12$. Das Gleichgewicht liegt also deutlich auf Seiten des ${}^1\pi\pi^*$ -Zustandes. Die Einstellung der Gleichgewichtslage erfolgt mit $\tau_{eq} = (k_{ISC} + k_{rISC})^{-1} = 8$ ps und ist mehr als doppelt so schnell gegenüber AC in MeCN (17 ps). Die aus der Gleichgewichtslage bestimmte Energiedifferenz $\Delta E(T_n - S_1)$ zwischen den beiden beteiligten Zuständen beträgt nach

$$K = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (8.2)$$

bei Raumtemperatur (und unter Vernachlässigung der Entropie) ca. 54 meV. Für AC in MeCN wurde ein geringfügig größerer Wert für K und somit eine niedrigere Energiedifferenz ermittelt.² Dies steht im Einklang mit der durch die Derivatisierung beabsichtigten Erniedrigung der 0-0-Übergangsenergie. Die dadurch veränderte Gleichgewichtslage lässt sich demnach nicht nur indirekt über eine gesteigerte Fluoreszenzquantenausbeute, sondern auch unmittelbar nachweisen.

Der Beweis, dass die beobachtete Zerfallskinetik der stimulierten Emission und damit des S₁-Zustandes durch die Kopplung mit einem Triplettzustand herrührt, lässt sich durch Zugabe von 1-Methylnaphthalen (1MN) führen. Die Energie des S₁ von 1MN liegt mit 3,9 eV sehr viel höher als jene der aromatischen Carbonyle.^[97] Direkte Singulett-Singulett-Energieübertragungen sind daher ausgeschlossen. Der T₁-Zustand von 1MN ist mit 2,6 eV hingegen in energetischer Nähe.^[97] Somit lässt sich mithilfe von 1MN als Triplettlöcher auf die Anwesenheit von Zuständen mit Triplettmultiplizität schließen.^[180]

Das fsTA-Experiment zeigt deutliche Unterschiede in den beobachteten Lebensdauern nach der Zugabe von 1MN (Abbildung 8.4). Die Lebensdauer des S₁-Zustandes, welche durch die TA bei 510 nm verfolgt werden kann, ist in Anwesenheit von 1MN verkürzt. Des Weiteren erfolgt die ursprünglich bei 604 nm beobachtete Besetzung des T₁-Zustandes nicht mehr. Die über das Offset-Spektrum beschriebenen Signalbeiträge zum Ende des experimentellen Zeitfensters zeigen stattdessen nun die Triplettsignatur von 1MN bei 420 nm.^[181,182]

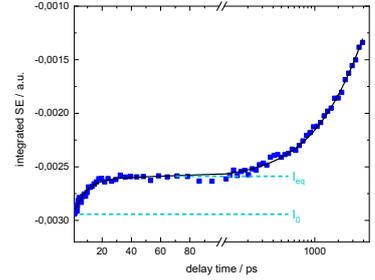
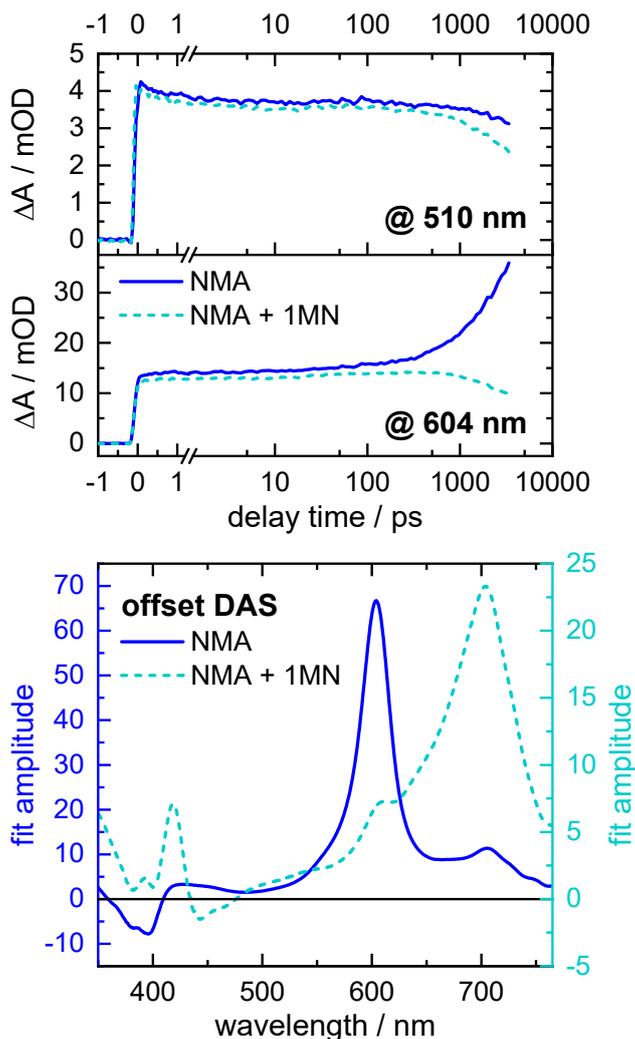


Abbildung 8.3: Stimulierte Emission von NMA in MeCN. Aufgetragen ist die über den überlappungsfreien Bereich spektral integrierte stimulierte Emission gegen die Verzögerungszeit (blau) sowie ein biexponentieller Fit (schwarz). Die für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K benötigten integrierten Signale I_0 und I_{eq} sind ebenfalls markiert.

² Für AC in MeCN wurden in zwei unabhängigen Messungen $K = 0,15$ und $0,17$ erhalten. Torres Ziegenbein gibt hingegen einen Wert von $0,1$ an.^[73] Bezüglich τ_{eq} gibt es jedoch keine Abweichungen.

Abbildung 8.4: fsTA-Experiment an NMA in MeCN (3 mM) in Abwesenheit (blau) und Anwesenheit (cyan) von 1MN (1 M). Oben: Zeitspuren bei 510 nm und 604 nm beschreiben die Population des S_1 - bzw. T_1 -Zustandes von NMA. In Anwesenheit von 1MN kommt es zu einer deutlichen Verkürzung der Lebensdauer. Unten: Aus den Fits der Daten erhaltene Offset-DAS. Die für Lösungen von NMA beobachtete Triplettssignatur bei 604 nm verschwindet nach Zugabe von 1MN zugunsten einer Bande bei 420 nm.



Da die apparente Löschung des Singulettzustandes bereits nach einigen Hundert Pikosekunden erfolgt und der T_1 -Zustand zu diesem Zeitpunkt noch nicht besetzt ist, muss ein oberer Triplettzustand für den Energietransfer zu 1MN verantwortlich sein. Durch dessen Gleichgewicht mit dem S_1 kommt es zu einem Entzug der Population aus beiden Zuständen und der beobachteten Signalabnahme bei 510 nm. Dass im Offsetspektrum weiterhin eine Signatur von NMA bei 700 nm beobachtet werden kann, ist durch das hier beschriebene kinetische Modell nicht ohne Weiteres zu erklären. Da die Löschung unter Beteiligung des oberen Triplettzustandes jedoch eindeutig nachgewiesen ist, wurden weitere Untersuchungen hierzu nicht durchgeführt.

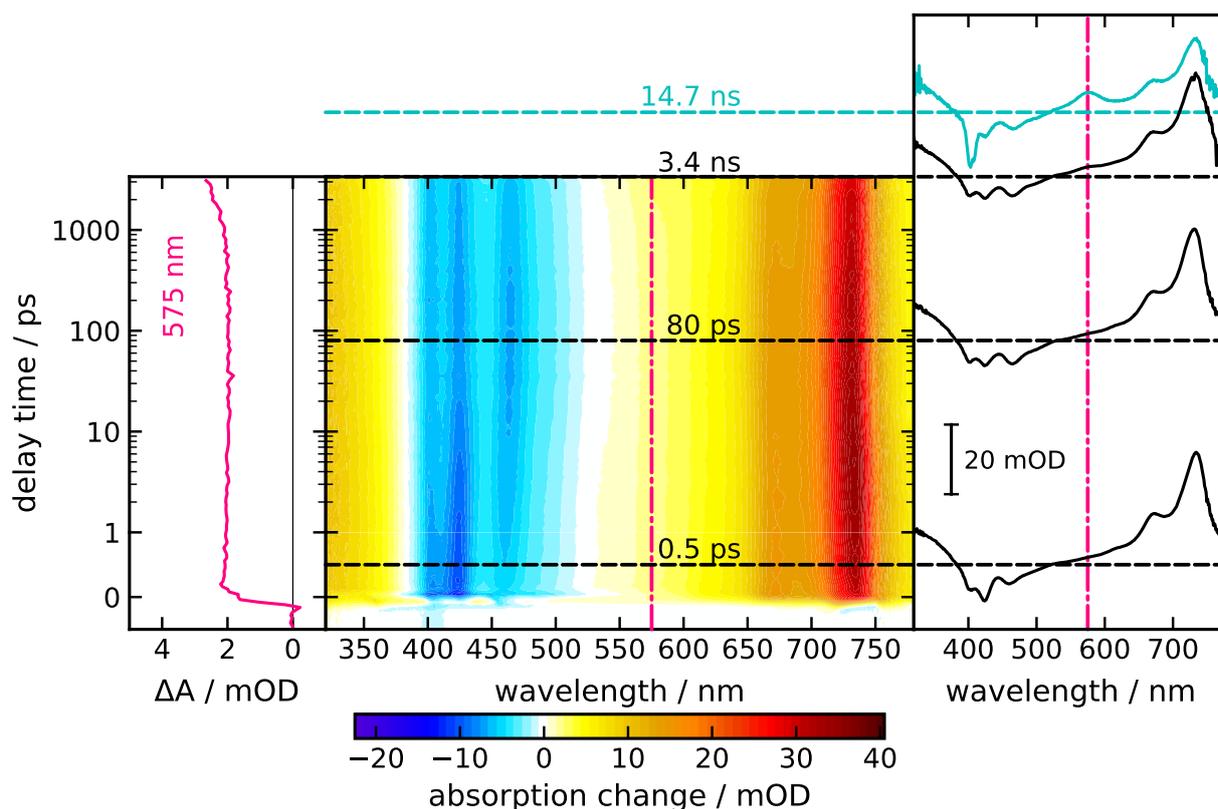
8.1.2 NMA-dF in Methanol

Im Fall des stark fluoreszierenden Derivats NMA-dF wird in Methanol gemäß der sehr hohen Fluoreszenzquantenausbeute und niedrigen 0-0-Übergangsenergie ein fast ausschließlich auf Seiten des Sin-

gulettzustands liegendes Gleichgewicht erwartet. Mittels Femtosekunderspektroskopie (Abbildung 8.5) wurde versucht, auch diesen Extremfall nachzuweisen.

NMA-dF zeigt in Methanol im Bereich von 375 nm bis 525 nm eine negative Differenzabsorption, welche spektral einer Kombination aus GSB und SE zugeordnet werden kann. Im übrigen Wellenlängenbereich ist die Differenzabsorption positiv; ein deutliches Maximum tritt bei 730 nm auf. Da die Fluoreszenzlebensdauer von NMA-dF mit 12,3 ns deutlich länger ist als der Beobachtungszeitraum des fsTA-Experiments, kann der Zerfall des initial angeregten Singulettzustandes nicht verfolgt werden – weder über den Zerfall von dessen Signaturen (TA und SE) noch über die simultane Entstehung des untersten Triplettzustandes. Deshalb wurde das fsTA-Experiment derartig erweitert, dass zusätzlich ein einzelnes Differenzabsorptionsspektrum nach 14,7 ns aufgezeichnet werden kann (vgl. Kapitel 4.2.1). Dieses zeigt eine leichte Abschwächung der TA bei 730 nm und im Vergleich zum Spektrum nach 3,4 ns eine deutlich hervortretende Absorptionsbande bei 575 nm. Über ein Nanosekunden-Absorptionsexperiment (Abbildung 8.7) lässt sich diese dem T_1 -Zustand zuweisen.

Abbildung 8.5: fsTA-Experiment an NMA-dF in MeOH. In der zentralen Konturdarstellung ist die Differenzabsorption farbkodiert. Transiente Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten sind rechts dargestellt. Dabei wurde das Spektrum nach 14,7 ns (cyan) vergrößert abgebildet. Für 575 nm (pink) ist links zusätzlich der zeitliche Verlauf dargestellt.



Qualitativ entspricht das spektral-zeitliche Verhalten von NMA-dF auf der Femto- bis Nanosekunderskala also jenem, wie es bereits von anderen aromatischen Carbonylen bekannt ist. Durch die lange Singulettlebensdauer ist eine durchgehende Beobachtung des Zerfalls des S_1 nicht möglich; die meiste Zeit wird ein unverändertes Signal-

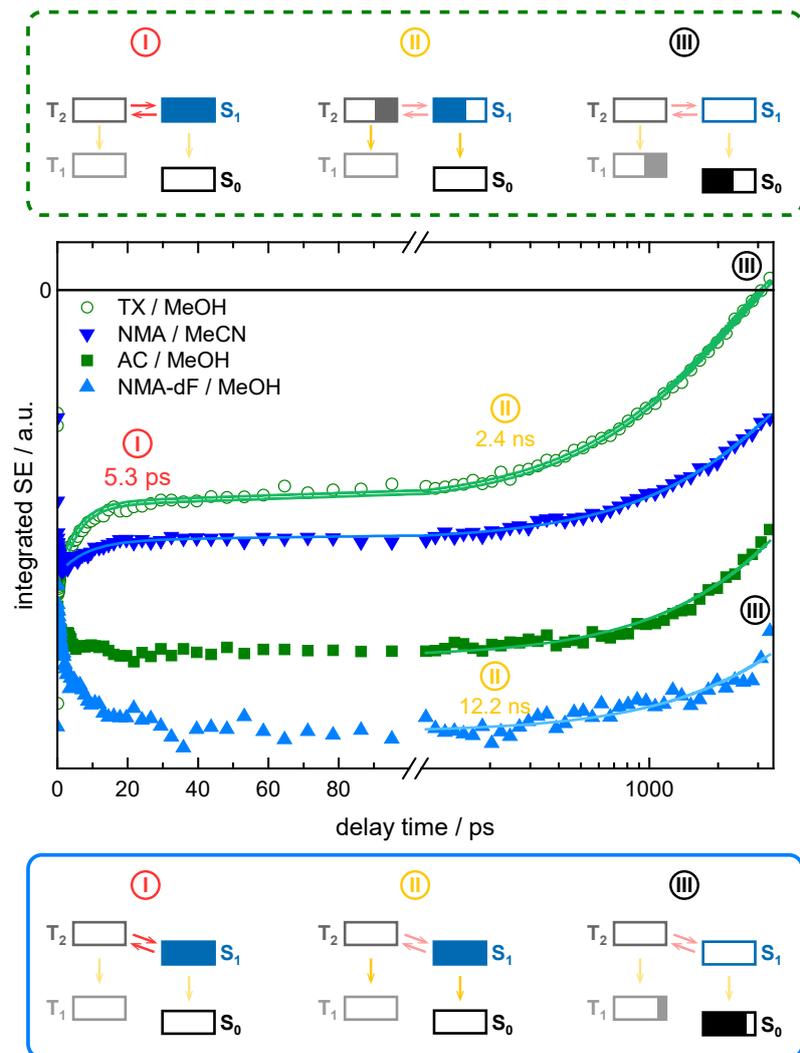
³ Die Abnahme des Signals bei sehr kurzen Zeiten ist mutmaßlich eine Folge der dielektrischen Relaxation.^[82]

Die Messung von AC in MeOH wurde in Zusammenarbeit mit O. Nolden durchgeführt.

Abbildung 8.6: Stimulierte Emission verschiedener aromatischer Carbonyle als Funktion der Zeit. Aufgetragen wurde die über den überlappungsfreien Bereich spektral integrierte SE von TX in MeOH (grün, offen), NMA in MeCN (blau), AC in MeOH (grün, gefüllt) und NMA-dF (hellblau) gegen die Verzögerungszeit. Daten für NMA in MeCN entsprechen jenen aus Abb. 8.3. Die Verläufe der verschiedenen Substanzen wurden auf eine gemeinsame Nulllinie skaliert. Linien kennzeichnen bi- oder monoexponentielle Fits. Schematisch dargestellt ist die relative Besetzung der Zustände von TX in MeOH (obere Box) und NMA-dF in MeOH (untere Box): Nach der Anregung kommt es zur Einstellung der Gleichgewichtssituation ① innerhalb weniger Pikosekunden. Anschließend erfolgt der Zerfall der besetzten Zustände ② im Bereich von Nanosekunden. Danach sind nur noch unterste Zustände besetzt ③. Adaptiert nach Ref. [55].

niveau detektiert. Über die neu etablierte Verzögerungsstrecke lässt sich aber nunmehr auch unter solchen Bedingungen die späte Bildung eines Triplettzustandes qualitativ bestätigen.

Zur Untersuchung des Gleichgewichts zwischen S_1 und oberem Triplettzustand wurde analog zu den vorherigen Untersuchungen über den überlappungsfreien Bereich der stimulierten Emission spektral integriert (Abbildung 8.6, mitte). Eine biexponentielle Erholung der SE wird nicht beobachtet.³ Zu späten Verzögerungszeiten zeigt sich lediglich eine leichte Zunahme des integrierten Signals infolge des langsamen Singulettzerfalls. Ein ähnlicher Verlauf wird auch für AC in Methanol erhalten. Dort tritt die Abnahme der SE bei späteren Zeiten wegen der kürzeren Lebensdauer deutlicher hervor, die Einstellung eines Gleichgewichts wie es bei TX in MeOH oder NMA in MeCN beobachtet werden kann, lässt sich aber ebenfalls nicht erkennen. Dies kann zwei Ursachen haben: Entweder findet der postulierte Populationsausgleich nicht statt oder erfolgt so schnell, dass eine experimentelle Beobachtung nicht möglich ist.



Quantenchemische Rechnungen sagen für AC in MeOH eine Energiedifferenz zwischen S_1 und T_n von 0,34 eV voraus.^[72] Daraus ergäbe sich nach Gleichung 8.2 eine Gleichgewichtskonstante von $K = 2 \cdot 10^{-6}$. Für NMA-dF konnte eine zusätzliche Absenkung des strahlenden Singulettts um 0,19 eV erreicht werden (vgl. Tabelle 7.2). Als Gleichgewichtskonstante lässt sich damit ein Wert im Bereich von $\mathcal{O}(10^{-9})$ abschätzen. Im fsTA-Experiment sind infolge des Rauschniveaus vermutlich nur Gleichgewichtslagen bis $K \geq 1,5 \cdot 10^{-2}$ detektierbar. Aufgrund dieser Überlegungen bezüglich der (gezielt eingestellten) Zustandsenergien wird für das Fehlen der Equilibrierung im Experiment die thermodynamische Begründung bevorzugt.

Damit ergibt sich folgende Interpretation der gemessenen Signalverläufe: In Systemen mit energetisch relativ nahe beieinander liegenden Zuständen – z. B. TX in MeOH oder NMA in MeCN (Abbildung 8.6, oben) – kommt es unmittelbar nach der Anregung zur Verteilung der Population auf den $^1\pi\pi^*$ - und den $^3n\pi^*$ -Zustand ①. Dies erfolgt innerhalb einiger Pikosekunden und zeigt sich experimentell durch einen Intensitätsverlust der SE. Das dann vorliegende Gleichgewicht besteht für viele Nanosekunden, bis beide gekoppelten Zustände im Rahmen der Fluoreszenzlebensdauer⁴ entvölkert werden ②. Für den oberen Triplettzustand ist das bspw. die Entvölkering via IC in den T_1 ; für den Singulettzustand die Rückbildung des elektronischen Grundzustandes. Im Experiment wird dies insbesondere durch das vollständige Verschwinden der SE oder auch die Bildung einer Signatur des T_1 -Zustandes beobachtet. Danach befindet sich keine Population mehr in einem der beiden Zustände ③.

⁴ Da es sich nach dieser Interpretation um eine gemeinsame Lebensdauer beider Zustände handelt, ist der Begriff „Singulettlebensdauer“ nicht ganz zutreffend.

In Systemen, in denen die relevanten Zustände energetisch separiert vorliegen – bspw. NMA-dF in MeOH oder AC in MeOH (Abbildung 8.6, unten) – ist die Gleichgewichtslage so stark zugunsten des Singulettzustandes verschoben, dass bei direkter Anregung eben dieses Zustandes kein *messbarer* Übergang von Population in den oberen $^3n\pi^*$ -Zustand erfolgt. Die Population verbleibt fast ausschließlich im S_1 , welcher mit seiner Fluoreszenzlebensdauer zerfällt ①. Abschließend befindet sich die Population in den Endzuständen der entsprechenden Zerfallskanäle (insb. S_0).

8.2 Ausschluss einer IC zwischen S_1 und S_0

Bei Farbstoffen, die für die Verwendung in OLEDs vorgesehen sind, sollte die strahlende Relaxation des S_1 -Zustandes den dominierenden Desaktivierungsprozess darstellen. Entsprechend wurde im vorangegangenen Screening nach Derivaten mit größtmöglicher Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} gesucht. Grundsätzlich kommen aber noch mindestens zwei weitere Desaktivierungskanäle in Betracht: Einerseits eine strahlungslose IC in den elektronischen Grundzustand und andererseits Populationsverluste an den untersten Triplettzustand. Letzteres lässt sich in HIGHrISC-Emittern infolge der (erwünschten) Beteiligung von oberen Triplettzuständen vermutlich

niemals vollständig ausschließen. Die IC zwischen den Singulettzuständen ist hingegen ein Prozess, der im Sinne der Effizienzsteigerung vermieden werden sollte. Davon ausgehend, dass keine weiteren Desaktivierungskanäle vorliegen, gilt

$$\Phi_{fl} + \Phi_T + \Phi_{IC} = 1. \quad (8.3)$$

Die Quantifizierung des IC-Prozesses $S_1 \rightarrow S_0$ (Φ_{IC}) erfordert daher Wissen über die Triplettausbeute Φ_T .

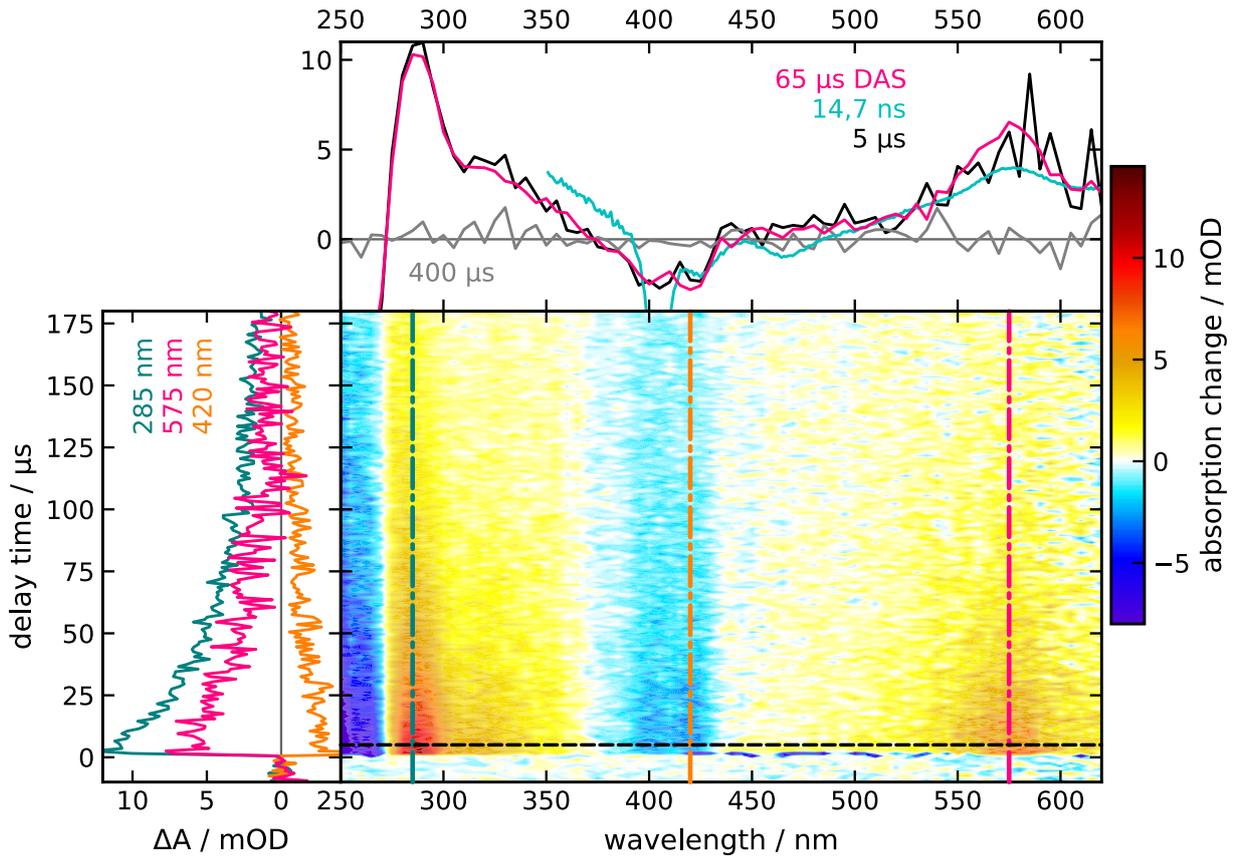


Abbildung 8.7: nsTA-Experiment an NMA-dF in MeOH. In der zentralen Konturdarstellung ist die Differenzabsorption farbkodiert. Transiente Spektren nach $5 \mu\text{s}$ (schwarz) und $400 \mu\text{s}$ (grau) sind oben dargestellt. Dabei wurde das mittels fsTA erhaltene Spektrum nach $14,7 \text{ ns}$ (cyan) zum Vergleich erneut abgebildet. Das aus dem Fit erhaltene DAS für eine Zeitkonstante von $65 \mu\text{s}$ (pink) ist ebenfalls dargestellt. Zeitspuren für 285 nm (türkis), 420 nm (gelb) und 575 nm (pink) sind links abgebildet.

Mithilfe eines nsTA-Experiments wurden deshalb die photophysikalischen Eigenschaften des untersten Triplettzustandes von NMA-dF untersucht (Abbildung 8.7). Dessen Spektrum weist im betrachteten Spektralbereich zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 285 nm und 575 nm auf. Letztere ist in guter Übereinstimmung mit der im fsTA-Experiment über die zusätzliche Verzögerungsstrecke bei $14,7 \text{ ns}$ beobachtete Signatur. Zwischen 375 nm und 430 nm sowie unterhalb von 270 nm treten Grundzustandsausbleichen auf. Der Zerfall des T_1 -Zustandes lässt sich über eine GLA monoexponentiell anpassen. Für die im Experiment vorliegende Konzentration ergab sich eine Zeitkonstante von $65 \mu\text{s}$. Wie auch schon für andere aromatische Carbonyle wurde eine Selbstlöschung des Triplettzustandes beobachtet. Über eine Konzentrationsreihe wurde diese zu $k_{self} = 8,1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Der intrinsische Zerfall beläuft sich auf $k_0 = 1,3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$,

entsprechend einer Lebensdauer von 74 μs . Gegenüber den Stammverbindungen TX oder NMA ist die Lebensdauer des T_1 von NMA-dF mehr als verdoppelt.

Auf Basis des in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Verfahrens wurden die Differenzabsorptionskoeffizienten berechnet. Für das Maximum der TA bei 575 nm beträgt dieser $\Delta\epsilon \approx 20\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Durch den Vergleich mit TX in MeOH als Referenz ($\Phi_T = 0,6$; $\Delta\epsilon(600\text{ nm}) \approx 26\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)^[67,183] wurde die Triplettquantenausbeute Φ_T von NMA-dF in MeOH zu $0,11 \pm 0,03$ bestimmt.

Im Rahmen des Fehlers addieren sich Φ_{fl} (0,87) und Φ_T zu eins auf. Eine Desaktivierung des strahlenden Singulettzustandes über eine strahlungslose IC kann damit ausgeschlossen werden. Im Vergleich zu anderen aromatischen Carbonylen, insb. Thioxanthon, stellt dies eine deutliche Verbesserung dar (vgl. Abbildung 8.8).

8.3 Emissionseigenschaften in Feststoffmatrizen

Die im Rahmen des Screenings untersuchten Emissionseigenschaften beziehen sich auf polar-protische Lösungsmittel wie Methanol. In OLEDs liegen Emittler jedoch in einer Feststoffmatrix vor. Als Vorbereitung für etwaige Experimente in OLEDs wurden für einige Acridonderivate die Emission in solchen Matrizen untersucht. Dabei wurde sowohl auf Polymere (PMMA und Zeonex) als auch etablierte OLED-Matrixmaterialien (DPEPO, mCP, CBP) zurückgegriffen.⁵ Diese wurden zusammen mit dem Farbstoff in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und mittels eines improvisierten Spin-Coaters auf einen Objektträger aufgebracht (vgl. Kapitel A.6). Nach Evaporation des Lösungsmittels verblieb eine dünne Schicht von Matrix und Farbstoff.

Im Zuge dieser Untersuchungen stellte insbesondere die quantitative Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ein großes Problem dar. Qualitativ wurde entsprechend der eher unpolaren Natur der Materialien eine Blauverschiebung der Fluoreszenz gegenüber Methanol beobachtet. Diese erfolgte scheinbar mit deutlich geringerer Ausbeute. Unterschiedliche experimentelle Herangehensweisen zur Bestimmung der Quantenausbeute lieferten Werte von $\mathcal{O}(10^{-2})$.

Aufnahmen unter einem Fluoreszenzmikroskop⁶ zeigen, dass die hergestellten Emittler/Matrix-Schichten in manchen Bereichen eine gleichmäßig verteilte Emission aufweisen (Abbildung 8.9, **A**). An einzelnen Stellen kommt es jedoch zur lokalen Häufung des Emitters innerhalb der Matrix (**B**, **C**). In den meisten Fällen sind diese Cluster rundlich oder ellipsoid geformt, mit Radien von $\mathcal{O}(1\ \mu\text{m})$; teilweise nehmen sie aber auch komplexere Formen an, die an Parabeln, Voids^[184] oder Arbok^[185] (**D** – **F**) erinnern. Die Ausdehnung dieser Strukturen entlang einer Achse liegt im Bereich von $\mathcal{O}(100\ \mu\text{m})$.

In den untersuchten Schichten ist der Emittler demnach nicht homogen in der Matrix verteilt. Stattdessen kommt es zur Bildung von Clustern. Diese sind mutmaßlich Ursache der festgestellten Inkon-

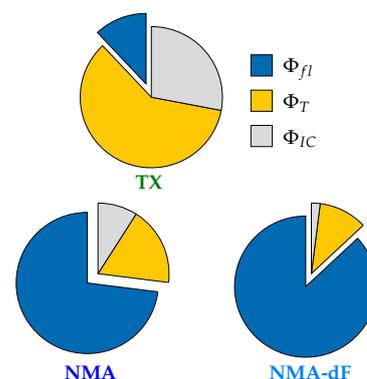


Abbildung 8.8: Veranschaulichung der relativen Beiträge von Fluoreszenz, ISC und IC zur Desaktivierung des S_1 .

Stationäre Messungen an NMA in Feststoffmatrizen und die Herstellung aller Proben-träger wurden von A. Mohabbat, B. Bendel und A. Prüfer im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation vorgenommen.

⁵ Für Informationen zu diesen Materialien (insb. Strukturformeln, Orbital- und Zustandsenergien) sei auf Ref. [20] verwiesen.

⁶ Für Details siehe Kapitel A.6.

Messungen am Fluoreszenzmikroskop (einschließlich TCSPC) wurden von A. Prüfer im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.

Abbildung 8.9: Fluoreszenzmikroskopie an NMA in DPEPO. In weiten Bereichen liegt eine gleichmäßige Verteilung des Farbstoffes vor (A), während es lokal zur Clusterbildung kommt (B, C). Die Farbstoff-Aggregationen sind zuweilen rundlich oder ellipsoid, weisen teilweise aber auch komplexere Formen auf (D, E, F). Die untersuchten Proben wurden mittels spin-coating aus Lösungen von NMA und DPEPO in Chloroform hergestellt.

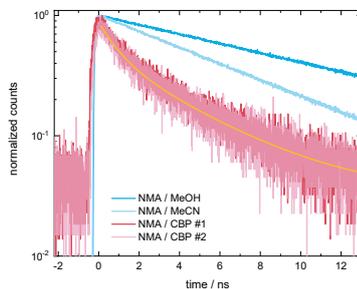
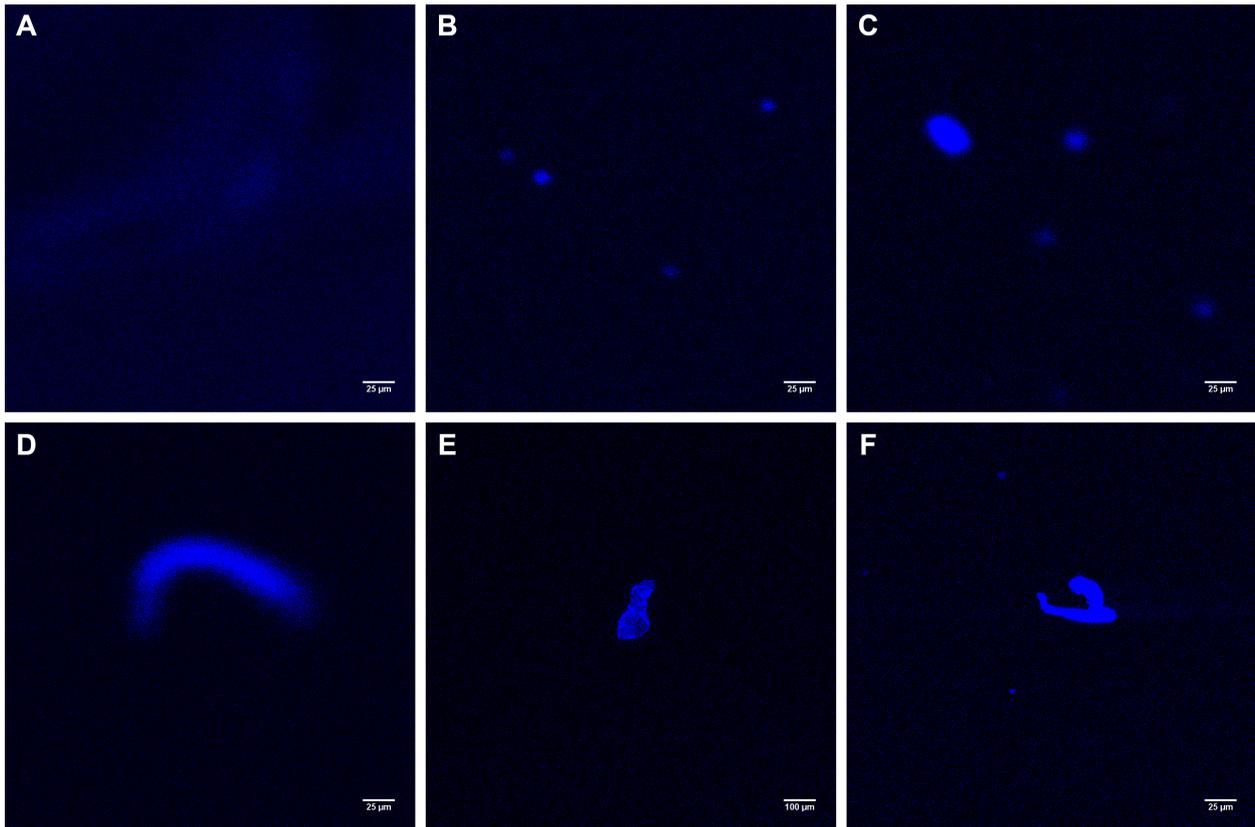


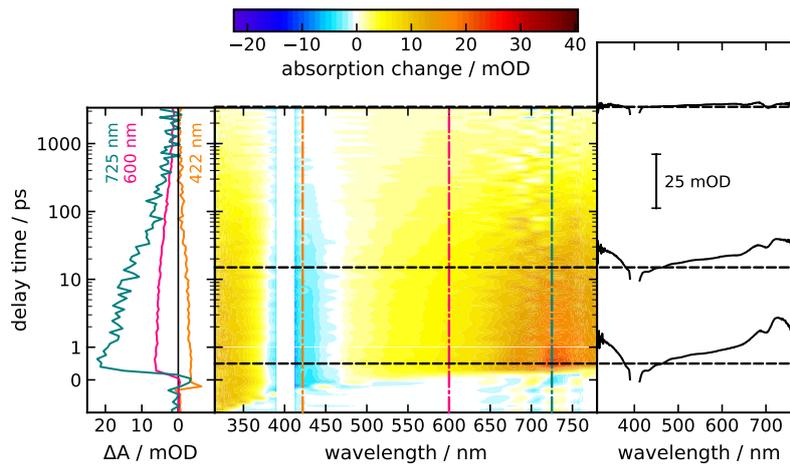
Abbildung 8.10: Fluoreszenzverlauf von NMA in einer CBP-Matrix. Dargestellt sind für zwei verschiedene Cluster gemessene Zeitspuren (Rottöne) sowie ein biexponentieller Fit für NMA/CBP #2 (Melonengelb). Zum Vergleich sind die Fluoreszenzverläufe von NMA in MeOH und MeCN (Blautöne) ebenfalls dargestellt. Alle Zeitspuren wurden normiert und zeitlich auf das Maximum der jeweiligen IRF verschoben.

sistenzen seitens der spektroskopischen Messergebnisse. Die hier betrachteten aromatischen Carbonyle unterscheiden sich von den verwendeten Matrixmaterialien bezüglich Polarität und Planarität. Dies äußert sich auch darin, dass die Löslichkeit der Carbonyle in Lösungsmitteln wie Chloroform deutlich schlechter ist als die Löslichkeit der Matrixmaterialien. Bei der Evaporation des Lösungsmittels verschlechtert sich möglicherweise die Durchmischung beider Stoffe. Es kommt so zur Aggregation und einer inhomogenen Verteilung des Emitters in der Matrix.

Weiterhin konnte eine deutliche Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer von NMA in DPEPO und CBP nachgewiesen werden. Messungen an einem Fluoreszenzmikroskop, welches mit einer TCSPC-Einheit gekoppelt ist, ermöglichten die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer für zwei verschiedene in CBP-Matrizen gefundene Emitter-Cluster nach Anregung bei 440 nm (Abbildung 8.10). Im Gegensatz zur Fluoreszenz in Methanol oder Acetonitril erfordert der Fluoreszenzverlauf in beiden Fällen eine biexponentielle Beschreibung mit $\tau_1 \lesssim 1$ ns und $\tau_2 \approx 4$ ns. Die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 tragen mit gleicher Amplitude zu den Fits bei.

Erstmals wurden die photophysikalischen Prozesse nach elektronischer Anregung auch mittels fsTA-Experiment (Abbildung 8.11) untersucht. Dazu wurde eine Schicht von NMA in DPEPO bei 400 nm angeregt. Die spektralen Signaturen ähneln jenen in Lösung (vgl. z. B.

Abbildung 8.1). Zwischen 380 nm und 500 nm ist die Differenzabsorption infolge der Beiträge von GSB und SE negativ. Im Bereich um 700 nm–750 nm liegt das Maximum einer breiten transienten Absorption. Im Unterschied zu allen in polaren Lösungsmitteln vorgenommenen Experimenten bestehen die detektierten Signale nur für wenige Hundert Pikosekunden. Am Ende des experimentellen Zeitfensters (3,4 ns) liegt kein Signal mehr vor. Der initial angeregte Singulettzustand wird also sehr effizient desaktiviert. Dies steht im Einklang zu den stark verminderten Fluoreszenzquantenausbeuten.



Das fsTA-Experiment an NMA in DPEPO wurde in Zusammenarbeit mit O. Nolden durchgeführt.

Abbildung 8.11: fsTA-Experiment an NMA in einer DPEPO-Matrix. Mittels spin-coating wurde eine dünne Schicht NMA in DPEPO auf einen Quarzglasobjektträger aufgebracht und bei 400 nm angeregt. Die abgebildeten Daten wurden über $2 \times 15 \times \langle \circ \bullet \rangle_{100}$ Mittelungen erhalten; eine Zeitnullpunktkorrektur wurde nicht durchgeführt. In der zentralen Konturdarstellung ist die Differenzabsorption farbkodiert. Ein Bereich von ± 10 nm um die Anregungswellenlänge ist wegen sehr starkem Streulichts nicht dargestellt. Zeitspuren für 422 nm (gelb), 600 nm (pink) und 700 nm (türkis) sind links abgebildet. Transiente Spektren für ausgewählte Verzögerungszeiten sind rechts dargestellt.

Weil im fsTA-Experiment zu späten Zeiten keine Signaturen vorliegen, welche auf eine Bevölkung des T_1 -Zustandes hinweisen würden, könnte die Desaktivierung des S_1 einerseits direkt in den elektronischen Grundzustand erfolgen. Andererseits legt der Verlauf der stimulierten Emission (Abbildung 8.12) nahe, dass NMA in DPEPO analog zur Situation in Acetonitril ein Gleichgewicht zwischen oberem T_n - und S_1 -Zustand ausbildet. Bedingt durch die geringe Qualität der Messdaten weist eine biexponentielle Anpassung der Zeitspur bei 422 nm große Unsicherheiten auf ($\tau_{eq} = 1,6 \text{ ps} \pm 1,2 \text{ ps}$, $\tau_{fl} = 55 \text{ ps} \pm 10 \text{ ps}$). Sollte der kurzzeitig unveränderte Verlauf der SE aber tatsächlich die Folge einer Equilibrierung mit einem T_n -Zustand sein, wäre von diesem ausgehend ein Energietransfer in den untersten Triplettzustand von DPEPO möglich. Dieser liegt bei 3,00 eV und ist einer der energetisch höchst liegenden Triplettzustände gängiger Matrixmaterialien.^[20] Ein solcher Energietransfer würde in Analogie zum Quenchingexperiment mit 1MN eine Löschung des Singulettzustandes bewirken. Allerdings wären dann Signaturen des Triplettzustandes von DPEPO zu erwarten. Da solche nicht beobachtet werden, stellt die Löschung durch nicht-angeregte NMA-Moleküle innerhalb der Aggregate die wahrscheinlichere Ursache dar.

Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf den technologischen Aspekten der OLED-Entwicklung liegt, wurden hinsichtlich der Eigenschaften in Feststoffmatrizen keine weiteren Untersuchungen vorgenom-

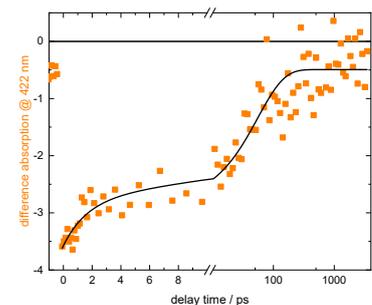


Abbildung 8.12: Stimulierte Emission von NMA in DPEPO. Aufgetragen ist die bei 422 nm detektierte stimulierte Emission gegen die Verzögerungszeit (gelb) sowie ein biexponentieller Fit (schwarz). Der stark negative Messpunkt bei 0 ps wurde aus diesem Datensatz entfernt.

men. Es kann allerdings festgehalten werden, dass für die Verwendung von aromatischen Carbonylen in OLEDs die Homogenität der Emitter/Matrix-Schichten deutlich verbessert werden muss. Dies könnte über alternative Herstellungsverfahren erfolgen. Sofern Unterschiede in der Polarität und damit Löslichkeit ursächlich für die Aggregation des Emitters sind, ließe sich mittels *vapour deposition*⁷ möglicherweise eine homogenere Verteilung erreichen.

⁷Bei dieser Methode werden Emitter und Matrixmaterial gemeinsam im Vakuum auf einen Träger aufgedampft.

9 Untersuchungen zur Eignung aromatischer Carbonyle als HIGHrISC-Emitter mittels sensibilisierter Anregung

»Nur eine Theorie, die nicht alles erklärt, erlaubt nützliche Vorhersagen.«

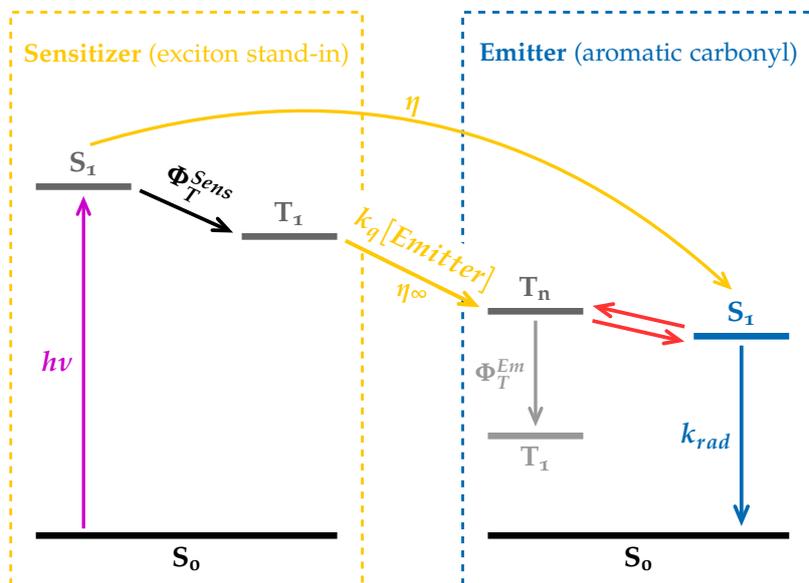
WOLFRAM ZEUNER

Ziel bei der Suche nach effizienten OLED-Emittern ist es, Farbstoffe zu finden, die Anregungen mit Triplettmultiplizität direkt oder indirekt strahlend desaktivieren. Die Besetzung der Tripletzzustände erfolgt in einer OLED elektrisch und unabhängig von der Besetzung der Singulettzustände.^[28] Experimente unter solchen Bedingungen erfordern die aufwendige Fertigung eines funktionierenden Prototyps und verhindern gleichzeitig die alleinige Untersuchung des Farbstoffes. Andererseits ist eine direkte optische Anregung des Farbstoffes in den Tripletzzustand gemäß quantenmechanischer Auswahlregeln verboten.^[25] Aus diesen Gründen wurde in vorherigen Studien ein Sensibilisierungsexperiment entworfen, welches die Besetzung der Tripletzzustände des Emitters ermöglichen soll.^[39,186] Dieses soll nun erneut genutzt und so die generelle Eignung aromatischer Carbonyle über die Stammverbindung TX hinaus demonstriert werden.

9.1 Idee des Sensibilisierungsexperiments

Im Rahmen des Sensibilisierungsexperiments (Abbildung 9.1) wird der Emitterlösung ein Triplettsensibilisator zugeben. Dieser wird optisch in seinen untersten Singulettzustand S_1^{Sens} angeregt. Anschließend erfolgt die Besetzung des tiefsten Tripletzzustandes T_1^{Sens} mit einer Triplettausbeute von Φ_T^{Sens} . Der Sensibilisator fungiert nun als Energiedonor, während der zu untersuchende Farbstoff als Akzeptor auftritt. Es kommt zu einem Energietransfer, infolgedessen die Anregung des Sensibilisators vom Farbstoff gelöscht wird. Letzterer liegt nun in einem angeregten Tripletzzustand T_n^{Em} vor. So wurde die normalerweise von Triplettexzitonen gebildete Triplettpopulati-

Abbildung 9.1: Funktionsprinzip des Sensibilisierungsexperiments. Nach optischer Anregung des Sensibilisators in dessen S_1 erfolgt die Besetzung des T_1 mit Φ_T^{Sens} . Anschließend kann es zu einem diffusiven Triplett-Triplett-Energietransfer in einen oberen Triplettzustand des Emitters kommen. Die dortige Population wird teilweise über das Gleichgewicht zu Seiten des S_1 verschoben und kann von dort als beobachtbare Fluoreszenz relaxiert werden. Der Energietransfer erfolgt mit einer Ratenkonstante $k_q[Emitter]$. η_∞ beschreibt jenen Anteil, der in den gekoppelten und zu einer Emission führenden Zustand gelangt. Die Gesamttransfereffizienz η hingegen beschreibt nominell den Transfer zwischen den Singulettzuständen und ist daher von $[Emitter]$ abhängig.



¹ Sofern dieses Gleichgewicht vorliegt.

² Hierbei wird angenommen, dass die Zustände T_n^{Em} und S_1^{Em} tatsächlich in einem Gleichgewicht stehen und dieses schnell genug ist, einen ständigen Populationsausgleich zu bewirken.

Der TET zwischen Sensibilisator und Farbstoff muss in jenen oberen Triplettzustand erfolgen, der im Gleichgewicht mit dem strahlenden S_1 -Zustand steht.¹ Ein Energietransfer in den T_1 des Farbstoffes würde hingegen keine Aussagen über ein HIGHrISC-Verhalten liefern können. Die Ausbeute η_∞ , mit welcher der TET schließlich im S_1^{Em} endet, sollte möglichst groß sein, damit in den Experimenten eine Emission des Farbstoffes unzweifelhaft erkannt werden kann. Sie ist allerdings durch die Triplettausbeute des Farbstoffes limitiert, da selbst bei einem vollständig in den T_n^{Em} -Zustand erfolgenden Energietransfer nur $1 - \Phi_T^{Em}$ der Bevölkerung im S_1^{Em} vorliegt und für eine Fluoreszenzemission zur Verfügung stünde.²

Die Ausbeute η_∞ des Triplettenergie transfers in den T_n^{Em} ist experimentell nicht unmittelbar zugänglich, da hierzu der obere Triplett des Emitters spektroskopisch beobachtet werden müsste. Stattdessen wird zunächst der S_1 des Sensibilisators optisch angeregt und schlussendlich die Fluoreszenz des Emitters aus dessen S_1 -Zustand detektiert. Die Bestimmung der Transfereffizienz η_∞ erfolgt daher indirekt über den Gesamtprozess $S_1^{Sens} \rightsquigarrow S_1^{Em}$. Dessen Effizienz η ergibt sich aus der Betrachtung aller Teilprozesse:

$$\eta = \Phi_T^{Sens} \cdot \frac{k_q[Emitter]}{k_0 + k_q[Emitter]} \cdot \eta_\infty \quad (9.1)$$

Ausgehend vom S_1 des Sensibilisators erfolgt die Bevölkerung des T_1 mit Φ_T^{Sens} . Dieser kann entsprechend seiner intrinsischen Zerfalls-

kinetik mit k_0 deaktiviert werden oder über den erhofften Energietransfer zu einer Besetzung der Triplettzustände des Emitters führen. Letzteres geschieht mit einer Ratenkonstante $k_q[Emitter]$, wobei k_q die diffusionslimitierte Quenchkonstante zweiter Ordnung und $[Emitter]$ die Konzentration des Quenchers (hier der Emitter) darstellt. η_∞ beschreibt dann denjenigen Anteil der transferierten Energie, der zu einer Bevölkung des emittierten Zustandes führt.³ Die (Gesamt-)Transfereffizienz η hängt im Gegensatz dazu von der Konzentration $[Emitter]$ ab.

Beide hier definierten Transfereffizienzen beschreiben lediglich die Effizienz der Sensibilisierung und damit – vereinfacht ausgedrückt – die Stärke, mit der die vom Emitter erhoffte Fluoreszenz nach Besetzung seines Triplettzustandes experimentell beobachtet werden kann. Da der Sensibilisator nur als Ersatz für Exzitonen dient und in einer OLED nicht benötigt würde, stehen η und η_∞ in keinem Zusammenhang mit der technologischen Effizienz EQE . Das Sensibilisierungsexperiment liefert deshalb zunächst nur eine qualitative Aussage zur Eignung eines Farbstoffs als HIGHrISC-Emitter. Die Optimierung der Transfereffizienz dient lediglich dem Zweck, den experimentell beobachteten Effekt deutlicher hervortreten zu lassen.

³ Die Bezeichnung η_∞ wurde gewählt, weil dies die Effizienz für den Übergang zwischen T_1^{Sens} und S_1^{Em} für den Grenzfall unendlich hoher Emitterkonzentration darstellt.

9.1.1 Bestimmung der Transfereffizienz

Im Idealfall könnte der Nachweis des Energietransfers und die Bestimmung von dessen Effizienz erfolgen, indem nur der Sensibilisator optisch angeregt und anschließend eine Emission des Emitters spektroskopisch erfasst wird. Aus der geforderten hohen Triplettenergie des Sensibilisators folgt aber eine Absorption im UV-Bereich. Es kommt daher stets zu einer Überlappung der Absorptionsspektren von Sensibilisator und Emitter. Eine Anregung des Emitters ist somit nicht zu vermeiden und eine Emission auch bei $\eta = 0$ zu erwarten. Die Intensität des spektral integrierten Fluoreszenzsignals φ_{fl}^{obs} lässt sich daher aus der Summe zweier Beiträge ausdrücken: dem Fluoreszenzsignal infolge der direkten Anregung des Emitters und dem aus der Sensibilisierung des Emitters zusätzlich erhaltenen Signal (Gleichung 9.2).

$$\varphi_{fl}^{obs} = \underbrace{\frac{A^{Em}}{A^{Em} + A^{Sens}} \cdot \varphi_{fl}^{Em}}_{\text{direkt}} + \underbrace{\frac{A^{Sens}}{A^{Em} + A^{Sens}} \cdot \eta \cdot \varphi_{fl}^{Em}}_{\text{sensibilisiert}} \quad (9.2)$$

Darin sind A^{Em} und A^{Sens} die Absorptionen von Emitter respektive Sensibilisator und φ_{fl}^{Em} die apparente Fluoreszenzintensität des reinen Emitters.

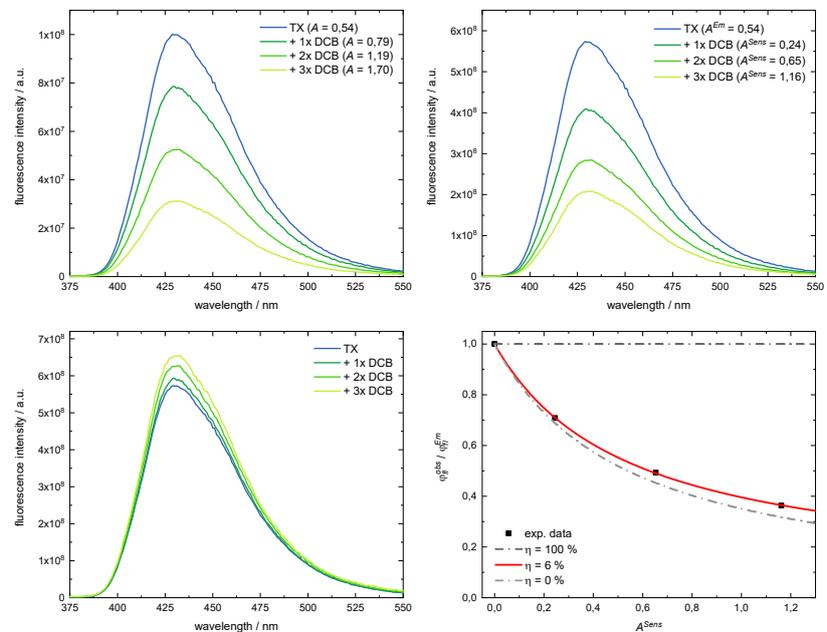
In stationären Experimenten wird zunächst die Fluoreszenz einer reinen Emitter-Lösung ($A^{Sens} = 0$) vermessen und daraus φ_{fl}^{Em} erhalten. Anschließend erfolgt die (schrittweise) Zugabe des Sensibilisators. Da der Anteil des vom Emitter absorbierten Lichts $A^{Em}/A^{Em} + A^{Sens}$ dadurch unter 1 sinkt, kommt es zu einer Abnahme des aus der direkten Anregung entspringenden Fluoreszenzsignals. Gleichzeitig

kommt es zu einem sensibilisierten Beitrag. Für den Idealfall, dass $\eta = 1$, würde sämtliches Anregungslicht, welches nicht mehr vom Emitter sondern vom Sensibilisator absorbiert wurde, auf den Emitter übertragen, sodass der Verlust der direkten Fluoreszenz durch die sensibilisierte Fluoreszenz kompensiert würde. Die beobachtete Gesamtfluoreszenz φ_{fl}^{obs} ist dann unabhängig von der Absorption des Sensibilisators. Ist $\eta < 1$, der Energietransfer also unvollständig, kommt es hingegen zu einer Abnahme von φ_{fl}^{obs} .

Experimentell wird tatsächlich eine Abnahme des Fluoreszenzsignals mit steigendem Anteil des Sensibilisators in der Probenlösung beobachtet (Abbildung 9.2, oben links). Dies ist aber zunächst eine Folge des inneren Filtereffekts, da mit Zugabe des Sensibilisators auch die Gesamtabsorption der Lösung steigt. Gemäß der Ausführungen in Kapitel 6 muss daher eine Korrektur der Spektren nach Gleichung 6.5 erfolgen.⁴ Nach dieser Korrektur liegt weiterhin eine Abnahme der Fluoreszenzintensität vor (Abbildung 9.2, oben rechts), welche wie oben beschrieben eine Folge der Absorption des Sensibilisators und dessen unvollständigem Energietransfer ist. Es handelt sich also um eine Form des durch eine andere Spezies hervorgerufenen Filtereffekts (vgl. Kapitel 6.4). Prinzipiell ließe sich dieser über Gleichung 6.7 korrigieren. In der Folge werden Fluoreszenzspektren erhalten, die eine Zunahme des Signals zeigen, welche das Maß der durch die Sensibilisierung erfolgten Fluoreszenz zeigen (Abbildung 9.2, unten links). Da eine solche Korrektur für die Berechnung der Transfereffizienz (s. u.) nicht notwendig ist, wird im Weiteren auf diese Form der Darstellung verzichtet.

⁴ Alle im weiteren Verlauf dargestellten Fluoreszenzspektren sind bereits entsprechend korrigiert worden.

Abbildung 9.2: Bestimmung der Transfereffizienz über stationäre Sensibilisierungsexperimente am Beispiel des Systems TX + DCB in MeOH. Fluoreszenzspektren einer reinen Emitterlösung (TX) sind blau, solche nach aufeinanderfolgenden Zugaben des Sensibilisators (DCB) in Grüntönen abgebildet. Spektren sind unkorrigiert (oben links), nach Gleichung 6.5 auf die Detektionsgeometrie korrigiert (oben rechts) sowie zusätzlich nach Gleichung 6.7 auf die Absorption des Sensibilisators korrigiert (unten links) dargestellt. Unten rechts: Auftragung des relativen Fluoreszenzsignals gegen die Absorption des Sensibilisators. Die rote Linie kennzeichnet einen Fit nach Gleichung 9.3; gestrichelte Linien Simulationen für die Grenzfälle $\eta = 1$ (schwarz) und $\eta = 0$ (grau).



Zur quantitativen Bestimmung der Transfereffizienz wird φ_{fl}^{obs} in Abhängigkeit der Absorption des Sensibilisators A^{Sens} bestimmt. Da die Konzentration des Emitters und damit A^{Em} ebenso wie φ_{fl}^{Em} kon-

stant bleiben, lässt sich η über das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten mit und ohne Sensibilisator ermitteln:

$$\frac{\varphi_{fl}^{obs}}{\varphi_{fl}^{Em}} = \frac{A^{Em}}{A^{Em} + A^{Sens}} + \frac{A^{Sens}}{A^{Em} + A^{Sens}} \cdot \eta \quad (9.3)$$

Ein Fit nach Gleichung 9.3 liefert dann die Transfereffizienz als einzigen Parameter (Abbildung 9.2, unten rechts).

Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente ermöglichen die direkte Bestimmung des sensibilisierten Fluoreszenzbeitrags, da dieser zeitlich vom direkten Beitrag getrennt werden kann.⁵ Die mit einer entsprechenden Zeitverzögerung beobachtete Fluoreszenz $\varphi_{fl}^{sensitized}$ ermöglicht dann die Bestimmung der Transfereffizienz gemäß

$$\varphi_{fl}^{sensitized} = \frac{A^{Sens}}{A^{Em} + A^{Sens}} \cdot \eta \cdot \varphi_{fl}^{prompt}, \quad (9.4)$$

wobei φ_{fl}^{prompt} das von der direkten Anregung des Emitters stammende Fluoreszenzsignal beschreibt. Die Bestimmung von $\varphi_{fl}^{sensitized}$ wird in der Praxis jedoch durch eine ebenfalls vorliegende Triplet-Triplett-Annihilation erschwert. Das genaue Verfahren zum Erhalt der Transfereffizienz aus zeitaufgelösten Datensätzen wird deshalb später zusammen mit der Diskussion der Daten beschrieben.

9.1.2 Auswahl des Sensibilisators und des Lösungsmittels

An den Erfolg des Sensibilisierungsexperiments sind mehrere Bedingungen geknüpft. Erstens muss der Tripletzustand des Sensibilisators energetisch über dem T_n^{Em} des Emitters liegen. Für TX in MeOH bedeutet dies eine Tripletenergie E_T von mindestens 3,20 eV; für AC in MeOH müsste $E_T > 3,56$ eV sein (vgl. Abbildung 9.3). Zweitens sollte die Tripletquantenausbeute des Sensibilisators entsprechend seiner Funktion maximal sein. Weiterhin muss ein Energietransfer zwischen den Singulettzuständen (bspw. im Sinne eines FRET) durch eine möglichst kleine Fluoreszenzquantenausbeute und kurze Singulettlebensdauer des Sensibilisators verhindert werden.

In einer früheren Untersuchung wurde 1,4-Dichlorbenzol (DCB) mit einer Tripletenergie von 3,47 eV^[97] in polaren Lösungsmitteln und einer Tripletquantenausbeute von ca. 0,95^[187] als geeigneter Sensibilisator für TX in protischen Medien identifiziert.^[186] AC weist in Methanol jedoch eine gegenüber TX gesteigerte Energie des $^3n\pi^*$ -Zustandes auf, sodass ein Energietransfer zu diesem von DCB ausgehend unwahrscheinlich wäre. Aus diesem Grund wurden diverse andere Sensibilisatoren getestet. Fluorbenzol (FB) stellte sich dabei zunächst als vielversprechend heraus ($E_T = 3,66$ eV, $\Phi_T = 0,8$),^[188,189] allerdings zeigten erste Sensibilisierungsexperimente widersprüchliche Ergebnisse.^[73,161] Diese wurden der relativ großen Fluoreszenzquantenausbeute bzw. langen Singulettlebensdauer von Fluorbenzol zugeschrieben.⁶ Ein zumindest teilweiser Singulett-Singulett-Energietransfer ist daher wahrscheinlich und Experimente mit FB als Sensibilisator sind daher nur eingeschränkt aussagekräftig.

⁵ Aus diesem Grund bringt eine wiederholte Zugabe des Sensibilisators in zeitaufgelösten Experimenten keinen Vorteil; es erfolgte somit nur je eine Messung in Ab- und Anwesenheit des Sensibilisators.

⁶ In Ethanol betragen diese $\Phi_{fl} = 0,11$ und $\tau_{fl} = 9,2$ ns.^[190]

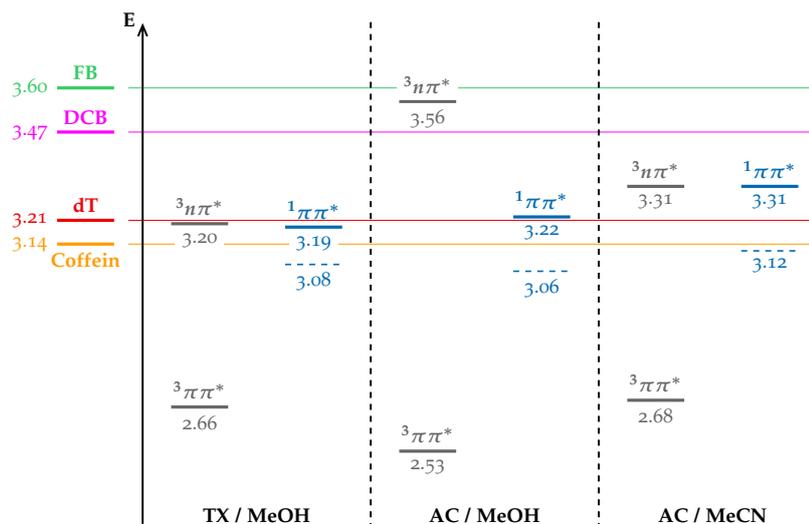


Abbildung 9.3: Maßstabgerechte Darstellung der adiabatischen Energien der untersten angeregten Zustände von TX in MeOH, AC in MeOH und AC in MeCN. Angegeben sind die von Rai-Constapel et al. berechneten Energien^[72,165] sowie die selbst ermittelten 0-0-Übergangenergien (gestrichelt). Die Triplettenergien der hier verwendeten Sensibilisatoren FB (hellgrün), DCB (magenta), dT (rot) und Coffein (melone) sind links und als durchgehende Linien dargestellt.

⁷ Die hohen geforderten Werte für E_T können fast nur noch bei halogenierten Benzolderivaten gefunden werden. Vgl. hierzu Ref. [97].

Die Auswahl anderer Sensibilisatoren mit hoher Triplettenergie und vernachlässigbarer Fluoreszenz ist äußerst gering.⁷ 1,3,5-Trifluorbenzol verfügt zwar über die geforderten Eigenschaften ($\Phi_T = 0,8$, $E_T = 3,70$ eV, $\Phi_{fl} = 0,018$),^[97,189,190] absorbiert aber nur oberhalb von 266 nm und kann daher mit dem zur Verfügung stehenden Lasersystem nicht angeregt werden. Aus diesem Grund wurden weiterhin Experimente mit DCB angestellt. Dabei muss bedacht werden, dass sowohl die tabellierten Triplettenergien der Sensibilisatoren^[97] als auch die quantenchemisch berechneten Energien der Emitter einer gewissen Unsicherheit unterliegen. Für Letztere zeigt sich dies beispielsweise im Vergleich der berechneten adiabatischen Anregungsenergie des S_1 mit der experimentell bestimmten 0-0-Übergangsenergie (vgl. Abbildung 9.3). Experimentelle Werte sind zum Teil 0,2 eV geringer. Wird dies als systematischer Fehler der Rechnungen angenommen, wäre der $^3n\pi^*$ -Zustand von AC sogar in Methanol für den T_1 -Zustand von DCB energetisch zugänglich.

Als Lösungsmittel wurde zunächst auf Methanol zurückgegriffen, da die untersuchten aromatischen Carbonyle in diesem die besten Fluoreszenzeigenschaften aufweisen. Dies ist zum Teil durch die unter protischen Bedingungen am stärksten ausgeprägte Separierung von S_1 und T_n und damit die günstige Gleichgewichtssituation bedingt. In den Emitterschichten von OLEDs liegen aber primär aprotische – teilweise unpolare – Bedingungen vor. Aus diesem Grund wurden ebenso Experimente in Acetonitril durchgeführt.

9.2 Eigenschaften von Dichlorbenzol

1,4-Dichlorbenzol weist in Methanol eine deutlich strukturierte Absorptionsbande zwischen 240 nm und 290 nm auf (Abbildung 9.4). Der Absorptionskoeffizient bei 266 nm beträgt $258 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ist damit ungefähr einen Faktor 100 niedriger als bei den meisten aromatischen Carbonylen. Die Fluoreszenz liegt im Bereich von 275 nm

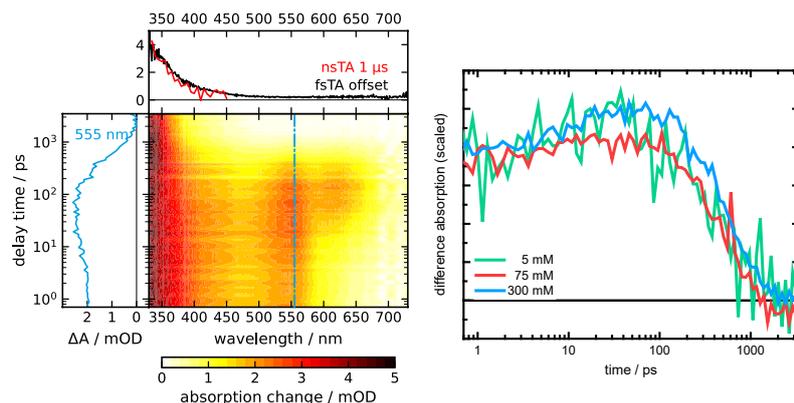
Die Fluoreszenzeigenschaften (Spektrum und Quantenausbeute) von DCB wurden von Dr. Anna Reiffers bestimmt.

bis 380 nm mit einem Maximum bei 304 nm. Eine Überlappung mit der Emission eines der hier untersuchten aromatischen Carbonyle ist ausgeschlossen. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde zu $4 \cdot 10^{-3}$ bestimmt.

Der unterste Triplettzustand von DCB zeigt eine um 295 nm zentrierte transiente Absorption und zerfällt mit einer Ratenkonstante von $k_0 = 4,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.^[73] Die intrinsische Lebensdauer beträgt demnach 2,1 μs .

Damit es im Laufe des Sensibilisierungsexperiments zu einem Energietransfer in messbarem Ausmaß kommen kann, muss der Sensibilisator einen ausreichend großen Anteil des Anregungslichts absorbieren. Die Absorption des Sensibilisators sollte im Vergleich zu jener des Farbstoffs mindestens ähnlich groß oder sogar größer sein. Infolge des deutlich niedrigeren Absorptionskoeffizienten erfordert dies um mindestens einen Faktor 100 größere Konzentrationen des Sensibilisators. Desaktivierungen im Rahmen einer Selbstlöschung sind deshalb nicht unwahrscheinlich. Dass eine solche die Lebensdauer des T_1 verkürzt, schloss Torres Ziegenbein bereits aus.^[73] Allerdings könnte auch der Singulettzustand einer Selbstlöschung unterliegen. Dies hätte eine deutliche Minderung der Triplettausbeute und damit der Transfereffizienz zur Folge.

Zum Ausschluss einer Selbstlöschung seitens des initial angeregten Singulettzustandes wurden fsTA-Experimente bei sehr hohen Konzentrationen durchgeführt (Abbildung 9.5). Dabei zeigen sich die gleichen spektralen Signaturen wie sie bereits in der Literatur^[39] beschrieben wurden: Einerseits die Absorption des Triplettzustandes um 295 nm und andererseits die transiente Absorption des S_1 -Zustandes mit einem Maximum bei 555 nm.



Der unmittelbare Vergleich von Zeitspuren für 555 nm, die bei verschiedenen Konzentrationen⁸ unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, zeigt keine Unterschiede bezüglich der Zerfallzeiten. Diese betragen stets 540 ps. Eine Selbstlöschung kann daher ebenfalls für den S_1 -Zustand ausgeschlossen werden. Ferner bedeutet dessen kurze Lebensdauer, dass in zeitaufgelösten Experi-

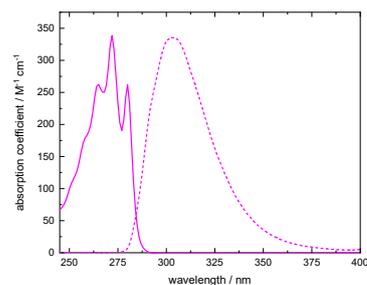


Abbildung 9.4: Absorption und Fluoreszenz von DCB in MeOH. Aufgetragen sind die Absorptionskoeffizienten (durchgezogen) sowie das normierte Fluoreszenzspektrum (gestrichelt).

Abbildung 9.5: Transiente Absorption von DCB in Methanol. Links: Konturdarstellung des fsTA-Experiments bei hohen Konzentrationen ($\approx 300 \text{ mM}$). Die Anregung erfolgte bei 266 nm. In der zentralen Darstellung ist die Differenzabsorption farblich kodiert. Rechts: Zeitspuren für 555 nm bei hoher (blau), mittlerer (rot) und kleiner DCB-Konzentration (grün). Die Zeitspur für 300 mM entspricht jener aus der linken Abbildung; die anderen Zeitspuren wurden auf diese skaliert.

⁸ Die gewählten Konzentrationen sind repräsentativ für die Bedingungen in stationären ($\mathcal{O}(1 \text{ mM})$) und zeitaufgelösten Experimenten ($\mathcal{O}(100 \text{ mM})$).

menten ein Singulett-Singulett-Energietransfer von einem Triplett-Triplett-Energietransfer leicht zu unterscheiden und darüber hinaus unwahrscheinlich ist.

Für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Eigenschaften von DCB (insb. E_T und Φ_T) wird wegen dessen hoher Symmetrie keine signifikante Abhängigkeit vom Lösungsmittel erwartet. Tatsächlich sind die in Acetonitril gemessenen Signaturen des T_1 -Zustandes in spektraler Deckung zu jenen in Methanol. Auch die Lebensdauer ist mit $2,2 \mu\text{s}$ nahezu identisch. Auf die erneute Bestimmung der übrigen Eigenschaften in Acetonitril wurde deshalb verzichtet.

9.3 Sensibilisierungsexperimente

Im Laufe dieser Arbeit wurde das oben beschriebene Sensibilisierungsexperiment mit vielen verschiedenen Kombinationen aus Emitter, Sensibilisator und Lösungsmittel durchgeführt. Einige davon sind im Folgenden aufgeführt. Unabhängig von der Natur des Experiments (stationär oder zeitaufgelöst, Emission oder Absorption) erfolgten alle Experimente wegen der Beteiligung von langlebigen Triplettzuständen unter Ausschluss von Sauerstoff (vgl. Kapitel 4.4).

9.3.1 Sensibilisierung von NMA-dF in MeOH

Für das im Screening vielversprechend erscheinende Derivat NMA-dF wurden zum Nachweis des postulierten HIGHrISC-Verhaltens zeitaufgelöste und stationäre Emissionsexperimente durchgeführt und dabei gleichzeitig Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit vorgenommen.

nsFI-Experiment zum Nachweis des TET

Zunächst wurde eine reine Emitterlösung mit Laserimpulsen der Wellenlänge 266 nm angeregt und die Emission zeitaufgelöst detektiert. Zu jeder Verzögerungszeit sind die detektierten Emissionsbanden spektral identisch (Abbildung 9.6). Ursache ist also stets der gleiche elektronische Zustand. Nach spektraler Integration wird eine Zeitspur erhalten, die den Fluoreszenzzerfall von NMA-dF in Methanol beschreibt (Abbildung 9.7). Bis etwa 100 ns nach der Anregung folgt die Abnahme des Fluoreszenzzerfalls einem monoexponentiellen Verhalten mit einer Zeitkonstante von 16 ns . Die mittels TCSPC in Argon-Atmosphäre ermittelte Fluoreszenzlebensdauer beträgt $15,0 \text{ ns}$. Diese Zeitkonstante kann daher der prompten Fluoreszenz infolge der direkten Singulettanregung des Emitters zugeordnet werden. Ab einigen Hundert Nanosekunden wird ein weiterer exponentieller Abfall der Fluoreszenzintensität beobachtet. Ein monoexponentieller Fit liefert eine Zeitkonstante von $12,4 \mu\text{s}$ und eine gegenüber der prompten Fluoreszenz um ca. vier Größenordnungen geringere Amplitude. Früheren Ergebnissen zu Thioxanthon folgend, sollte es sich hierbei um eine Triplett-Triplett-Annihilation

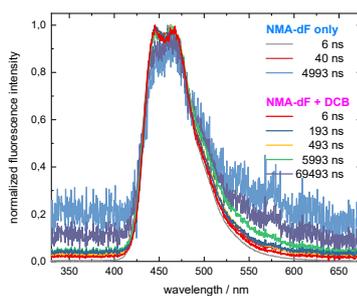


Abbildung 9.6: Normierte Emissionsspektren der Lösung von NMA-dF mit und ohne DCB zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

handeln.^[73,191] Eine solche TTA würde mit ungefähr der halben Triplettlebensdauer stattfinden (vgl. Kapitel 2.2.3). Die Konzentration von NMA-dF im betrachteten Experiment betrug 0,24 mM. Die zuvor nachgewiesene Selbstlöschung berücksichtigend (Kapitel 8.2), weist der T_1 -Zustand unter diesen Bedingungen eine Lebensdauer von 30,5 μs auf, sodass die zweite Zerfallszeit eindeutig einer TTA zuzuweisen ist.

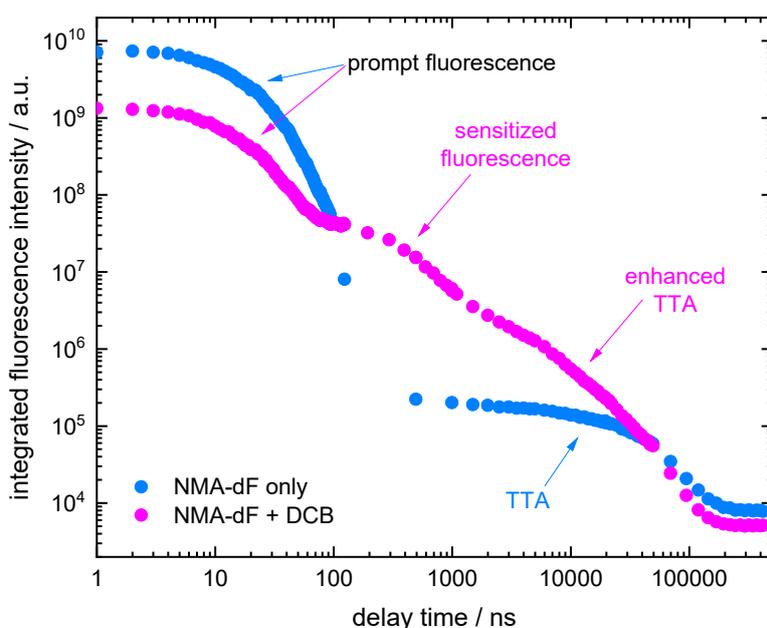


Abbildung 9.7: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA-dF + DCB in MeOH zum Nachweis eines Triplett-Triplett-Energietransfers. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von NMA-dF gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Eine Lösung von NMA-dF (0,24 mM) wurde vor (hellblau) und nach Zugabe von 0,3 M DCB (magenta) bei 266 nm angeregt.

Nach der Zugabe des Sensibilisators DCB zur Emitterlösung wird auf kurzen Zeitskalen ebenfalls ein Zerfall mit 16 ns detektiert. Hierbei handelt es sich erneut um die prompte Fluoreszenz des Emitters. Die Menge des Sensibilisators wurde so gewählt, dass dieser im Vergleich zum Emitter etwa das Zehnfache des Anregungslichts absorbiert. Die Amplitude der prompten Fluoreszenz nimmt deshalb gemäß $A^{Em}/A^{Sens} = 0,9$ auf 10 % ab. Etwa 90 ns nach Anregung kommt es im Vergleich zur Messung ohne Sensibilisator zu einer erhöhten Fluoreszenzemission. Bis ungefähr 20 μs bleibt das detektierte Fluoreszenzsignal größer als jenes in Abwesenheit, bevor sich beide Signale wieder angleichen und annähernd synchron bis zum Unterschreiten der Detektionsschwelle abnehmen. Der späte Verlauf (ab ca. 3 μs) der NMA+DCB-Mischung lässt sich aufgrund seiner Zerfallszeit erneut einer TTA zuordnen. Diese ist gegenüber der alleinigen NMA-dF-Lösung deutlich verstärkt; der T_1 -Zustand wird also stärker bevölkert. Wie am Ende dieses Kapitels diskutiert werden wird, kommen hierfür zwei mögliche Ursachen in Betracht.

Die Beschreibung der gesteigerten Emission nach einigen Hundert Nanosekunden erfordert eine dritte Zeitkonstante von 390 ns. Da die Singulettlebensdauer von DCB um ein Vielfaches kürzer ist, kann eine Beteiligung dieses Zustandes ausgeschlossen werden. Stattdessen

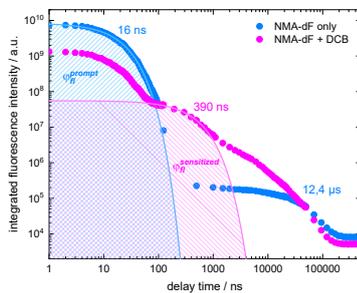


Abbildung 9.8: Erneute Darstellung des zeitaufgelösten Emissionsexperiments an NMA-dF + DCB in MeOH. Experimentell erhaltene Zeitspuren sind als Punkte, monoexponentielle Fits als Linien dargestellt. Schraffierte Flächen kennzeichnen die aus den Amplituden und Zeitkonstanten der Fits berechneten Integrale φ_{fl}^{prompt} und $\varphi_{fl}^{sensitized}$ zur Berechnung der Transfereffizienz η . Adaptiert nach Ref. [55].

Die stationären Sensibilisierungsexperimente an NMA-dF wurden von F. Wieser und K. Diestelhorst im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation vorgenommen.

muss der T_1 -Zustand von DCB involviert sein. Für die in diesem Experiment vorliegenden Konzentrationen wird gemäß Gleichung 2.22 für einen diffusionskontrollierten Energietransfer ($k_q = k_{diff} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) eine Zeitkonstante von 360 ns erwartet. Die hier etwas größer beobachtete Zeit legt für den Energietransfer eine Ratenkonstante von $k_q = 8,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nahe.

Im Zusammenhang mit der spektralen Charakteristik der zusätzlichen Fluoreszenzemission (vgl. Abbildung 9.6) kann eindeutig geschlossen werden, dass für NMA-dF in Methanol mithilfe von DCB eine sensibilisierte Fluoreszenz infolge der Besetzung von Triplettzuständen erreicht werden kann. Aufgrund der energetisch tiefen Lage des T_1 -Zustandes von NMA-dF muss dabei ein oberer Triplettzustand beteiligt sein.

Das für die Berechnung der Transfereffizienz nach Gleichung 9.4 benötigte Integral der prompten Fluoreszenz φ_{fl}^{prompt} kann direkt als Fläche unter der Zeitspur der reinen NMA-dF-Lösung für die erste Zerfallskomponente (0 ns – 90 ns) erhalten werden (vgl. Abbildung 9.8). Die Bestimmung der Fluoreszenzintensität der sensibilisierten Komponente $\varphi_{fl}^{sensitized}$ wäre analog dazu über die Fläche unter der Zeitspur der NMA-dF+DCB-Mischung im Bereich 90 ns – 3000 ns gegeben. Jedoch zeigt einerseits der Verlauf der Messung von NMA-dF ohne DCB bereits eine leichte TTA, andererseits wird nach Zugabe von DCB diese zusätzlich verstärkt. Eine geeignete Subtraktion dieser Beiträge über die Flächen unter den Kurvenverläufen ist nur schwer möglich. Aus diesem Grund wird ausgenutzt, dass die Fluoreszenzquantenausbeute über das Produkt von Lebensdauer und Ratenkonstante ausgedrückt werden kann. In diesem Experiment wird anstatt der Ratenkonstante eine dazu proportionale Amplitude A erhalten. $A \cdot \tau$ ist deshalb proportional zur apparenten Fluoreszenz φ_{fl} . Mithilfe der aus den Fits erhaltenen Zeitkonstanten τ^{prompt} und $\tau^{sensitized}$ sowie deren Amplituden A^{prompt} und $A^{sensitized}$ wird über Gleichung 9.4 eine Transfereffizienz von $\eta = 0,17$ erhalten. Es wurden also 17% der eingangs von DCB absorbierten Energie – über einen Triplett-Triplett-Energietransfer – auf den strahlenden S_1 von NMA-dF übertragen und stehen dort für eine Fluoreszenzemission zur Verfügung. Über Gleichung 9.1 lässt sich daraus die Teileffizienz η_∞ zu 25% berechnen.

Einfluss der Emitterkonzentration

Die Existenz des Energietransfers zwischen DCB und NMA-dF lässt sich wie in Kapitel 9.1.1 erläutert auch mittels stationärer Fluoreszenzspektroskopie bestätigen. Wird zu einer 24 μM Lösung von NMA-dF schrittweise DCB zugegeben, kann der zu erwartende Abfall der Fluoreszenzintensität beobachtet werden (Abbildung 9.9, oben links). Dieser Abfall ist weniger stark ausgeprägt, als es der durch die Absorption des Sensibilisators hervorgerufene Filtereffekt nahelegen würde (Abbildung 9.9, unten mitte). Es muss demnach zu einem Energietransfer gekommen sein, der die Abnahme der Fluoreszenz

von NMA-dF teilweise ausgeht. Die Auftragung des relativen Fluoreszenzintegrals gegen die Absorption von DCB (Abbildung 9.9, oben rechts) verdeutlicht diesen Effekt für alle Zugaben des Sensibilisators. Stets ist die gemessene Fluoreszenzintensität größer als es im Falle eines nicht stattfindenden Energietransfers ($\eta = 0$) zu erwarten wäre. Ein Fit der Daten nach Gleichung 9.3 resultiert in einer Transfereffizienz von $\eta = 0,06$.

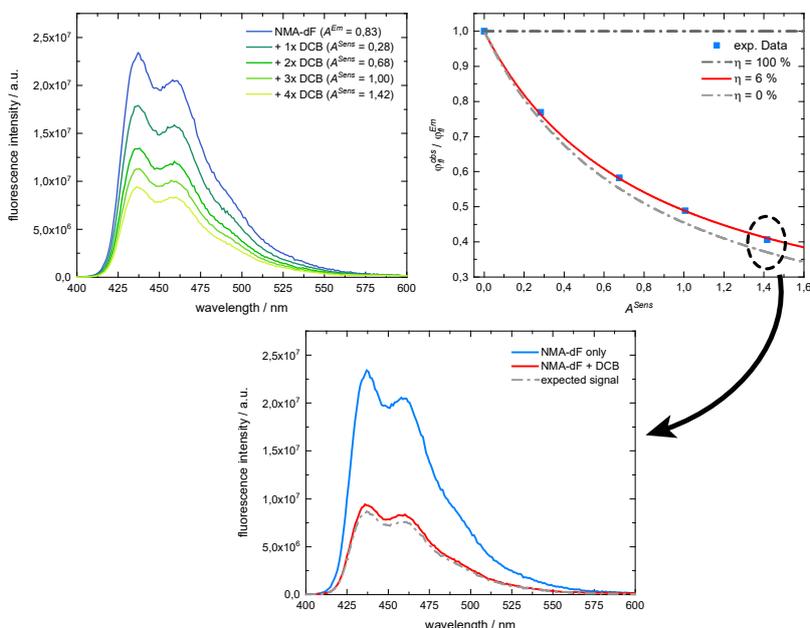


Abbildung 9.9: Bestimmung der Transfereffizienz von NMA-dF + DCB in MeOH. Oben links: Geometriekorrigierte Fluoreszenzspektren von NMA-dF vor und nach Zugabe von DCB. Oben rechts: Relatives Fluoreszenzintegral gegen die Absorption von DCB. Punkte kennzeichnen die experimentell erhaltenen Datenpunkte; Linien Fits bzw. Simulationen für $\eta = 6\%$ (rot), 100% (schwarz) und 0% (grau). Unten mitte: Fluoreszenzspektren des Datenpunkts für $A^{Sens} = 1,43$. Das graue Spektrum ist gemäß Gleichung 6.7 auf den Filtereffekt des Sensibilisators korrigiert worden und berücksichtigt keinen Energietransfer ($\eta = 0\%$). Das rot dargestellte Spektrum entspricht dem tatsächlich gemessenen und erfordert eine Transfereffizienz von 6% . Das hellblau abgebildete Spektrum ist jenes in Abwesenheit von DCB und wäre auch für $\eta = 100\%$ zu erwarten gewesen.

Dieses stationäre Experiment weist zwar einen Energietransfer vom Sensibilisator auf den Farbstoff nach, trifft jedoch keine Aussage über die photophysikalische Ursache. Dies kann nur über obiges nsFl-Experiment geschehen. Da in diesem der TET als Ursache der gesteigerten Fluoreszenz zweifelsfrei nachgewiesen wurde, kann auch für die stationären Experimente von einem solchen ausgegangen werden.⁹ Die Transfereffizienz η ist als Resultat eines diffusiven Energietransfers von der Konzentration des Quenchers (hier NMA-dF) abhängig. Zum Nachweis dieser Konzentrationsabhängigkeit wurde die Transfereffizienz unter Ausnutzung verschiedener Küvettengeometrien bestimmt (vgl. hierzu Kapitel 6). Die Durchführung des Sensibilisierungsexperiments wurde so für Konzentrationen von $20\ \mu\text{M}$ bis $300\ \mu\text{M}$ ermöglicht (Abbildung 9.10). Hierbei lässt sich erkennen, dass die Transfereffizienz mit zunehmender Konzentration von NMA-dF ansteigt. Für die im stationären Experiment vorliegenden, geringen Konzentrationen wird aber keine Annäherung an einen Grenzwert deutlich. Ein solches Verhalten wäre nach Gleichung 9.1 zu erwarten, da mit zunehmender Emitterkonzentration der mit $k_q[Emitter]$ ablaufende Energietransfer den intrinsischen Zerfall k_0 deutlich überwiegt. Der T_1 -Zustand des Sensibilisators würde dann vollständig durch den Emittler deaktiviert werden und die Transfereffizienz gegen $\lim_{[Emitter] \rightarrow \infty} \eta = \Phi_T^{Sens} \cdot \eta_\infty$ konvergieren. Ei-

⁹ Zumal in den stationären Sensibilisierungsexperimenten die vorliegenden Konzentrationen von Emittler und Sensibilisator deutlich niedriger sind. Somit sind andere Ursachen, wie bspw. TTA oder FRET, definitiv ausgeschlossen.

ne weitere Erhöhung der Emittierkonzentration vermag dann keine weitere Steigerung der Effizienz zu bewirken.

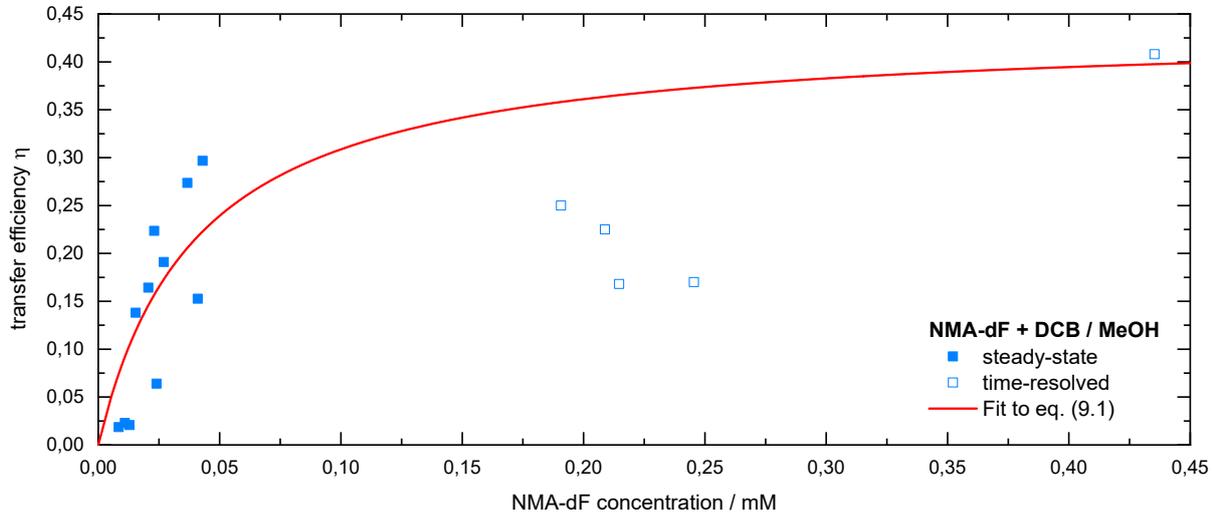


Abbildung 9.10: Konzentrationsabhängigkeit der Transfereffizienz für die Sensibilisierung von NMA-dF mit DCB in MeOH. Aufgetragen ist die Transfereffizienz η wie sie durch stationäre (gefüllt) und zeitaufgelöste Experimente (offen) erhalten wurde. Ein Fit der stationären Daten (rot) liefert $\eta_{\infty} = 0,46$.

Die Konvergenz bei hohen Konzentrationen wird erst deutlich, wenn die Ergebnisse der zeitaufgelösten Sensibilisierungsexperimente berücksichtigt werden. Diese erfolgten in FF-Geometrie und daher bei nochmals höherer Emittierkonzentration. Hier zeigt sich, dass die Transfereffizienz auch bei vollständigem Energietransfer im Bereich von ungefähr 0,2–0,3 liegt. η ist in einem solchen Fall nur durch die Tripletquantenausbeute des Sensibilisators und den Anteil der in den gekoppelten Zuständen endenden Transferprozesse η_{∞} limitiert. Da Φ_T^{Sens} annähernd 100 % beträgt, lässt sich für η_{∞} ein ähnlicher Wertebereich abschätzen.

Eine genauere Bestimmung liefert eine Anpassung der ermittelten Transfereffizienzen gemäß Gleichung 9.1. Dabei wurden $\Phi_T^{Sens} = 0,95$, $k_0 = 4,5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und $k_q = k_{diff}$ angenommen.¹⁰ Werden nur die aus den stationären Experimenten erhaltenen Transfereffizienzen berücksichtigt, wird für die Transfereffizienz in die gekoppelten Zustände $\eta_{\infty} = 0,46$ erhalten. Dies würde bedeuten, dass auch bei unendlich hohen Emittierkonzentrationen nur maximal 46 % der im T_1^{Sens} befindlichen Population im strahlenden Zustand des Emitters S_1^{Em} enden. Allerdings war aus den Daten des zeitaufgelösten Sensibilisierungsexperiments (Abbildung 9.8) nur eine Effizienz von $\eta_{\infty} = 0,25$ berechnet worden. Je nachdem, ob zur Bestimmung der Transfereffizienz auf stationäre oder zeitaufgelöste Daten zurückgegriffen wird und ob die Berechnung auf einem Fit mehrerer Messungen oder einzelnen Datenpunkten basiert, werden also unterschiedliche Effizienzen erhalten. Zusammenfassend kann die Transfereffizienz deshalb nur als einige zehn Prozent angegeben werden.

¹⁰ Die Annahme $k_q = k_{diff}$ bringt eine gewisse Unsicherheit mit sich, da sowohl im nsFL- (s. o.) als auch im nsTA-Experiment (s. u.) unterhalb des Diffusionslimits liegende Werte für k_q gemessen wurden.

Beteiligung des T_1 -Zustandes

Weitere Erkenntnisse zu den ablaufenden photophysikalischen Prozessen können über die Beobachtung des untersten Triplettzustandes von NMA-dF (T_1^{Em}) gewonnen werden. Eine Population dieses Zustandes ist für HIGHrISC-Anwendungen ungünstig. Im Falle des Derivats NMA-dF konnte das Ausmaß der Triplettbesetzung auf ca. 0,11 gesenkt werden. Wird NMA-dF also bei 266 nm angeregt, lässt sich im Rahmen eines nsTA-Experiments die transiente Absorption des T_1 -Zustandes bei 575 nm detektieren (Abbildung 9.11).¹¹ Diese zeigt die für die vorliegende Konzentration (0,14 mM) erwartete Zerfallskinetik erster Ordnung ($\tau_T = 34 \mu\text{s}$). Wird dann DCB zur Probenlösung gegeben, kommt es zu einem verzögerten Anstieg der TA. Der abschließende Zerfall mit τ_T bleibt unverändert. Der Anstieg erfolgt mit 550 ns, entsprechend einer Ratenkonstante k_q zweiter Ordnung von $9,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

¹¹ Vgl. hierzu auch Abbildung 8.7.

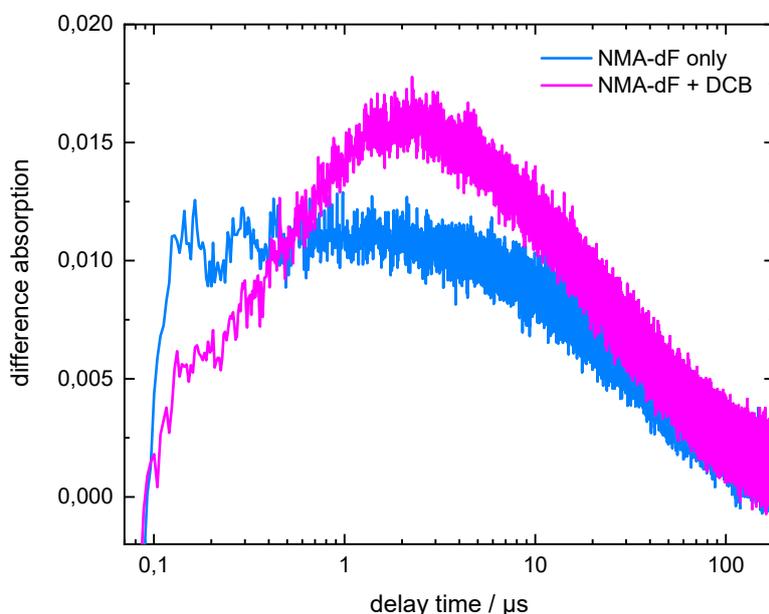


Abbildung 9.11: Zeitaufgelöstes Absorptionsexperiment an NMA-dF + DCB in MeOH. Aufgetragen ist die bei 575 nm detektierte Differenzabsorption von NMA-dF (0,14 mM) vor (hellblau) und nach Zugabe von DCB (magenta) gegen die Verzögerungszeit. Verändert entnommen aus Ref. [55].

Die verzögerte Besetzung des T_1 von NMA-dF ist also ebenfalls eine Folge des Energietransfers vom Sensibilisator. Dabei lässt sich aus den Daten des nsTA-Experiments nicht entnehmen, ob diese direkt in den untersten Triplettzustand oder indirekt über eine IC vom T_n -Zustand ausgehend erfolgt. Es muss sich aber um eine *zusätzliche* Besetzung handeln, da die gemessene transiente Absorption in Anwesenheit von DCB ein größeres Ausmaß annimmt als in dessen Abwesenheit.

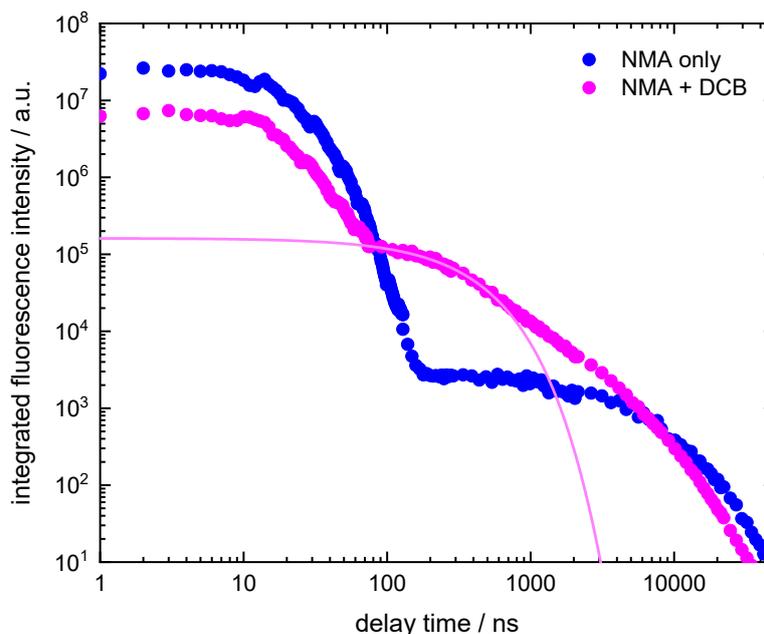
9.3.2 Sensibilisierung von NMA in MeOH

Die Sensibilisierung von NMA mit DCB in Methanol wurde bereits von Torres Ziegenbein untersucht.^[73] Dabei wurde zwar ein diffusiver Triplett-Energietransfer nachgewiesen, allerdings war die Bestimmung der Transfereffizienz nicht eindeutig möglich. Die damaligen

¹² Dies äußerte sich insbesondere darin, dass die erwartete Abnahme des prompten Fluoreszenzsignals stets deutlich zu klein oder gar nicht auftrat.

Abbildung 9.12: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA + DCB in MeOH. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von NMA gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Eine Lösung von NMA (0,25 mM) wurde vor (blau) und nach Zugabe von DCB (magenta) bei 266 nm angeregt. Die Anpassung der Daten erfolgte multiexponentiell; zur Verdeutlichung ist aber nur ein monoexponentieller Fit (Linie) der sensibilisierten Komponente dargestellt. Dessen Zeitkonstante wurde auf die der multiexponentiellen Anpassung festgesetzt.

Messungen erfolgten vor den in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen. Die Zeitauflösung des nsFl-Experiments war zu Beginn durch einen starken Jitter des Lasersystems vergleichsweise lang, sodass die bei kurzen Verzögerungszeiten gemessenen Amplituden fehlerbehaftet waren.¹² Die Transfereffizienz η wurde auf etwa 0,06 abgeschätzt. Da seitdem mit Erfolg Optimierungen am nsFl-Experiment vorgenommen werden konnten, wurden Messungen am System NMA + DCB in MeOH wiederholt (Abbildung 9.12).



Qualitativ entsprechen die erhaltenen Zeitspuren für die Fluoreszenz von NMA mit und ohne DCB jenen des Experiments an NMA-dF. Dies betrifft sowohl die prompte Fluoreszenz, welche hier mit einer Zeitkonstanten von 13,8 ns auftritt, als auch die Triplett-Triplett-Annihilation (7,6 μ s, erwartet 8,3 μ s). Eine zusätzliche Komponente in Anwesenheit von DCB lässt sich zwar erkennen, anders als im Fall von NMA-dF ist die Trennung zwischen diffusiver Komponente und verstärkter TTA weniger eindeutig möglich. Dies war bereits in den früheren Messungen aufgefallen^[73] und stellte ein Problem bei der Bestimmung der Transfereffizienz über die Flächen unter den Zeitspuren dar. Eindeutig unterscheiden lassen sich beide Komponenten nur mithilfe einer exponentiellen Anpassung. Diese liefert neben jener der TTA auch eine weitere mit 317 ns. Der Vergleich des gemessenen Signals mit einem solchen exponentiellen Zerfall verdeutlicht den fließenden Übergang zwischen zusätzlicher Fluoreszenz infolge des TET und verstärkter P-Typ-Fluoreszenz (TTA). Bestimmungen der Transfereffizienz auf Basis der Fläche unter der Zeitspur – wie sie in der Vergangenheit für TX + DCB angewandt werden konnten – überschätzen für dieses System den Beitrag des TET. Werden stattdessen Zeitkonstanten und Amplituden der Fits zur Berechnung verwendet, wird $\eta = 0,12$ erhalten.

Der Nachweis, dass der Energietransfer zwischen Sensibilisator und Farbstoff zu einer indirekten Emission der T_n -Besetzung führt, lässt sich übrigens auch durch die Verwendung energetisch ungeeigneter Sensibilisatoren führen. Dazu wurde das Sensibilisierungsexperiment an NMA in Methanol mit Desoxythymidin (dT, $E_T = 3,21 \text{ eV}$, $\Phi_T \approx 0,1$ in MeCN)^[192,193] wiederholt. Die Zeitspuren der Fluoreszenz von NMA sind in An- und Abwesenheit von dT nahezu identisch (Abbildung 9.13). Es zeigt sich nur die Auswirkung des Filtereffekts auf die prompte Fluoreszenz kurz nach Anregung sowie eine etwas verstärkte Triplet-Triplet-Annihilation zu späten Zeiten. In beiden Fällen lässt sich der Fluoreszenzzerfall biexponentiell beschreiben. Es liegt also eine Situation vor, in der ein TET in den untersten Tripletzustand des Emitters möglich ist (und für eine Zunahme der TTA sorgt), ein TET in den T_n aber nicht möglich ist. Die experimentell für diese Situation erhaltene Signatur unterscheidet sich deutlich von jener eines Energietransfers in obere Zustände (vgl. z. B. Abbildung 9.12). Mit Hilfe des nsFI-Experiments lässt sich eine zusätzliche Emission über den T_n also von einer reinen TTA aus dem T_1 unterscheiden.

9.3.3 Sensibilisierung von NMA in MeCN

Methanol ist als Lösungsmittel für die photophysikalischen Eigenschaften der aromatischen Carbonyle hinsichtlich Emissionsbereich und Quantenausbeute besonders vorteilhaft. Als Modellsystem für OLEDs kann es aber nicht angesehen werden. Der Nachweis des HIGHrISC-Mechanismus in unpolaren oder mindestens aprotischen Umgebungen wäre deshalb wichtig für die Nutzung aromatischer Carbonyle in OLEDs. Es wurden daher ebenfalls Messungen in Acetonitril durchgeführt. Dabei diente das Derivat NMA als Emitter und DCB als Sensibilisator. Das zeitaufgelöste Emissionsexperiment (Abbildung 9.14) zeigt erneut eine biphasische Zerfallskinetik des strahlenden Singulettzustandes. Nach der prompten Fluoreszenz mit 12 ns folgt eine um viele Größenordnungen schwächere Emission im Mikrosekundenbereich. Diese ist spektral mit der prompten Fluoreszenz identisch und wird deshalb auf eine Triplet-Triplet-Annihilation zurückgeführt, auch wenn der Signalverlauf keinem streng exponentiellem Verhalten folgt. In Anwesenheit des Sensibilisators treten bei kurzen Verzögerungszeiten keine signifikanten Unterschiede in den Fluoreszenzverläufen auf.¹³ Ab ca. 80 ns ist die Fluoreszenzintensität in Anwesenheit des Sensibilisators erhöht.

Für eine exponentielle Beschreibung des dann folgenden Verlaufs werden zwei Zeitkonstanten (1260 ns und 6,5 μs) mit ähnlich großen Amplituden benötigt. Die kürzere Zeitkonstante liegt zwar in der für einen diffusiven Energietransfer typischen Größenordnung, ist aber mehr als 400 ns langsamer als erwartet. Eine derartig hohe Unsicherheit seitens des Experiments ist unwahrscheinlich. Die gemessene Zeitkonstante legt somit eine Ratenkonstante des Transferprozesses von nur $k_q = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nahe. Damit würde das Diffusionslimit

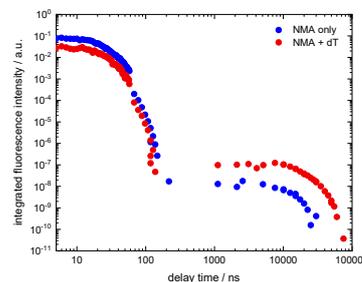
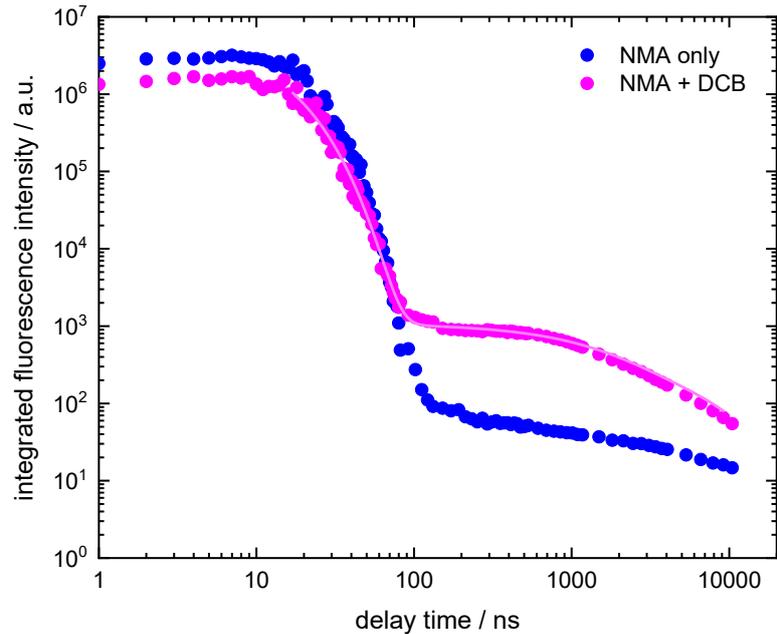


Abbildung 9.13: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA + dT in MeOH. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von NMA gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Eine Lösung von NMA (0,02 mM) wurde vor (blau) und nach Zugabe von dT (rot) bei 266 nm angeregt.

Die stationären Sensibilisierungsexperimente an NMA in MeCN wurden von F. Wieser im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation vorgenommen.

¹³ Die Messung von NMA+DCB in MeCN erfolgte zu Beginn der Promotion und unterlag oben erwähnten Unsicherheiten bezüglich der Amplitude auf kurzen Zeitskalen. Die Abnahme des initialen Fluoreszenzsignals infolge des Filtereffekts durch DCB ist daher nicht quantitativ zu deuten.

Abbildung 9.14: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA + DCB in MeCN. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von NMA gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Eine Lösung von NMA (0,04 mM) wurde vor (blau) und nach Zugabe von DCB (magenta) bei 266 nm angeregt. Ein triexponentieller Fit der Messung mit DCB ist als durchgezogene Linie eingezeichnet.



¹⁴ In Methanol wurden für den TET zwischen NMA-dF und DCB nur Abweichungen von maximal 18 % gemessen (s. o.).

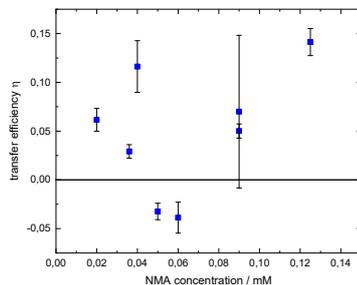


Abbildung 9.15: Konzentrationsabhängigkeit der Transfereffizienz für die Sensibilisierung von NMA mit DCB in MeCN. Aufgetragen ist die über Fits der stationären Experimente erhaltene Transfereffizienz η . Fehlerbalken kennzeichnen die Fehler der Fits.

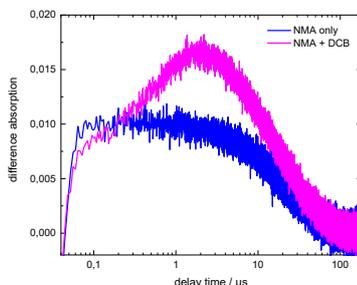


Abbildung 9.16: Zeitaufgelöstes Absorptionsexperiment an NMA + DCB in MeCN. Aufgetragen ist die bei 600 nm detektierte Differenzabsorption von NMA (0,14 mM) vor (blau) und nach Zugabe von DCB (magenta) gegen die Verzögerungszeit.

in Acetonitril mit $\approx 0,58 \cdot k_{diff}$ sehr viel deutlicher unterschritten als in Methanol.¹⁴ Des Weiteren entspricht auch die zweite aus dem Fit erhaltene Zeitkonstante quantitativ nicht den Erwartungen. Für die vorliegende Konzentration an NMA sollte die Triplettlebensdauer ungefähr 24 μ s betragen; eine TTA deshalb mit der doppelten der tatsächlich gemessenen Zeitkonstante zerfallen. Auffällig sind dabei die fast gleich großen Amplituden beider Zeitkonstanten. Bei Vorliegen eines TET wurde bisher nur beobachtet, dass dieser deutlich stärker abläuft als eine möglicherweise zusätzlich verstärkte TTA.

In stationären Sensibilisierungsexperimenten wurden ebenfalls uneindeutige Ergebnisse erhalten. Die über Fits nach Gleichung 9.3 ermittelten Transfereffizienzen streuen stark (vgl. Abbildung 9.15) und weisen zum Teil beachtliche Fehler auf. In mehreren Experimenten wurden sogar $\eta \leq 0$ erhalten. Nur die stationären Ergebnisse berücksichtigend, kann deshalb nicht sicher von einem TET zwischen NMA und DCB ausgegangen werden. Die gesteigerte Fluoreszenzemission im zeitaufgelösten Experiment ließe sich aber über eine stark erhöhte TTA erklären. Die ermittelten Zeitkonstanten wären dann ein Artefakt des Fits. Da schon für die reine NMA-Lösung eine nicht exponentiell verlaufende TTA beobachtet wurde, ließe sich vielleicht auch eine verstärkte TTA nur schlecht parametrisieren. Das Resultat sind dann zwei Zeitkonstanten gleicher Amplitude. Für diese Theorie der verstärkten TTA spricht auch das nsTA-Experiment (Abbildung 9.16), welches den für die TTA verantwortlichen T_1 -Zustand spektroskopisch zugänglich macht. Hierbei zeigt sich eine Zunahme des Signals nach verzögertem Anstieg (470 ns, erwartet 320 ns). Diese zusätzliche Population des T_1 infolge eines direkten oder indirekten Energietransfers vom Sensibilisator muss zu einer erhöhten TTA führen.

9.3.4 Sensibilisierung von AC in MeCN

Den Erwartungen widersprechend konnte für NMA in Acetonitril keine zusätzliche Fluoreszenzemission durch eine Sensibilisierung des oberen Triplettzustands nachgewiesen werden. Da die Ergebnisse hierzu aber nicht eindeutig sind, wurden entsprechende Experimente an der Mutterverbindung AC wiederholt. Bei dieser liegt keine durch Substitution „veränderte“ Lage der Zustände vor und es kann in Acetonitril von einer zu TX in MeOH äquivalenten Situation ausgegangen werden.

Sensibilisierung mit DCB

Im zeitaufgelösten Emissionsexperiment zeigt AC nach der Zugabe von DCB eine gesteigerte Emission im Bereich einiger Hundert Nanosekunden. Eine zusätzliche Komponente mit exponentieller Charakteristik stellt diese aber nicht dar. Stattdessen wird sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit in guter Näherung nur ein biexponentieller Verlauf der Fluoreszenzintensität beobachtet. Dieser beschreibt bis ca. 60 ns die prompte Fluoreszenz nach direkter Anregung von AC. Nachfolgend detektierte Signale sind um mindestens vier Größenordnungen schwächer und zerfallen im Mikrosekundenbereich. In Anwesenheit des Sensibilisators DCB liegt zwischen 60 ns und 1000 ns das gemessene Fluoreszenzsignal von AC um etwa einen Faktor 5 über jenem in Abwesenheit von DCB. Die zeitliche Signatur eines diffusiven Energietransfers ist dabei nicht zu erkennen. Der beobachtete Anstieg wird daher wie schon für NMA + DCB einer gesteigerten TTA zugeschrieben.

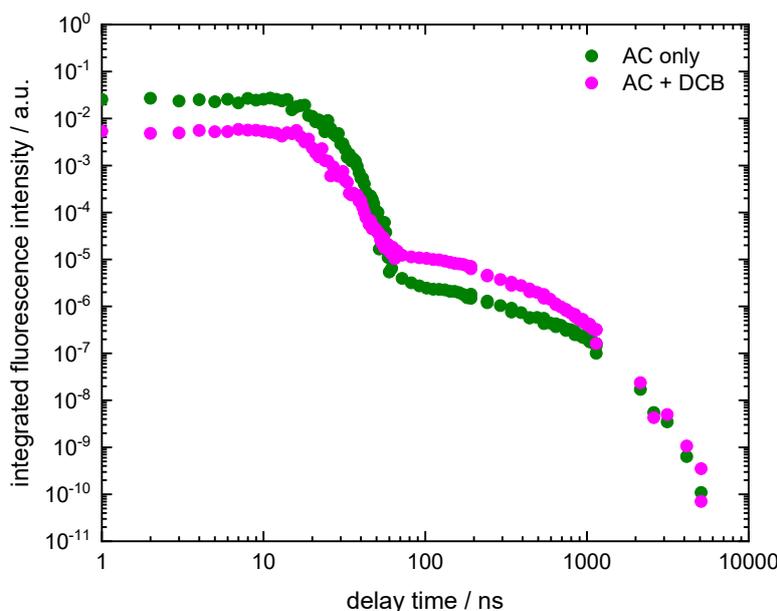


Abbildung 9.17: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an AC + DCB in MeCN. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von AC gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Eine Lösung von AC (0,82 mM) wurde vor (grün) und nach Zugabe von DCB (magenta) bei 266 nm angeregt.

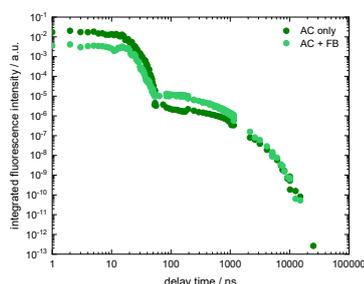


Abbildung 9.18: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an AC + FB in MeCN. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von AC gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Eine Lösung von AC (0,21 mM) wurde vor (grün) und nach Zugabe von FB (hellgrün) bei 266 nm angeregt.

Sensibilisierung mit FB

AC weist sowohl in Acetonitril als auch in Methanol höhere Triplettenergien auf als TX. Zwar legen obige Ausführungen nahe, dass eine Sensibilisierung von AC in MeCN mit DCB energetisch möglich sein sollte (vgl. Abbildung 9.3), allerdings weisen die angenommenen Zustandsenergien gewisse Unsicherheiten auf. Daher wurde – trotz der langen Singulettlebensdauer – Fluorbenzol als Sensibilisator mit noch höherer Triplettenergie getestet (Abbildung 9.18). Erneut legen die erhaltenen Zeitspuren ausschließlich eine leicht verstärkte TTA nahe. Ein diffusiv erfolgreicher Energietransfer findet scheinbar nicht statt.

Aufgrund der ausgeprägten Fluoreszenz von FB wäre ein zusätzlicher Signalbeitrag infolge eines Singulett-Singulett-Energietransfers von FB auf AC denkbar. Hinweise auf einen solchen Transfer wurden bereits früher beobachtet.^[161] Einer Abschätzung von Torres Ziegenbein zufolge wäre ein FRET zwischen aromatischen Carbonylen und FB mit einer Effizienz von einigen Prozent zu erwarten. Dieser würde jedoch innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer von FB erfolgen. Mit ungefähr 9 ns ist sie kürzer als die anschließende Emission von AC und kann daher zeitlich nicht aufgelöst werden.

Unabhängig vom Vorliegen eines Singulett-Singulett-Energietransfers findet auch mit FB kein TET in Acetonitril statt. Dies ist in Anbetracht der deutlichen und vielfach reproduzierten Ergebnisse für das System TX + DCB in MeOH überraschend. Rein energetische Gründe können dies nicht erklären, da die Zustandslagen von TX in MeOH und AC in MeCN nachweislich ähnlich sind und ein Energieübertrag von DCB oder FB auf den $^3n\pi^*$ -Zustand von AC energetisch möglich sein müsste.

Sensibilisierung mit dT und Coffein

Die (angenommene) Energetik in Acetonitril wurde daher mithilfe zweier weiterer Sensibilisatoren auf ihre Plausibilität überprüft. Desoxythimidin sollte mit einem geringeren Triplettniveau keinen Energieübertrag auf den T_n -Zustand von AC ermöglichen. Ebenso sollte ein solcher mit Coffein ($E_T = 3,14$ eV)^[194] als Sensibilisator – auch in Anbetracht der Unsicherheit einiger Triplettenergien – ausgeschlossen sein. Tatsächlich zeigen nsFl-Experimente mit diesen Substanzen das erwartete Verhalten (Abbildung 9.19). Die Zugabe von dT zu einer Lösung von AC führt zu keiner Änderung des Fluoreszenzverhaltens. Die sehr geringe Abnahme liegt im Rahmen der Messgenauigkeit des Experiments. Es wird also kein von dT ausgehender TET beobachtet und auch eine verstärkte TTA wird eindeutig nicht beobachtet. Wird Coffein als hauptsächlich absorbierende Spezies einer Lösung von AC zugesetzt, kann die langlebige TTA von AC kaum noch detektiert werden. Dies spricht für eine Löschung des Emitters durch Coffein. Beide Experimente mit dT und Coffein bestärken die grundlegenden Annahmen bezüglich der energetischen Lage der Zustände von Acridon und den beiden Substanzen.

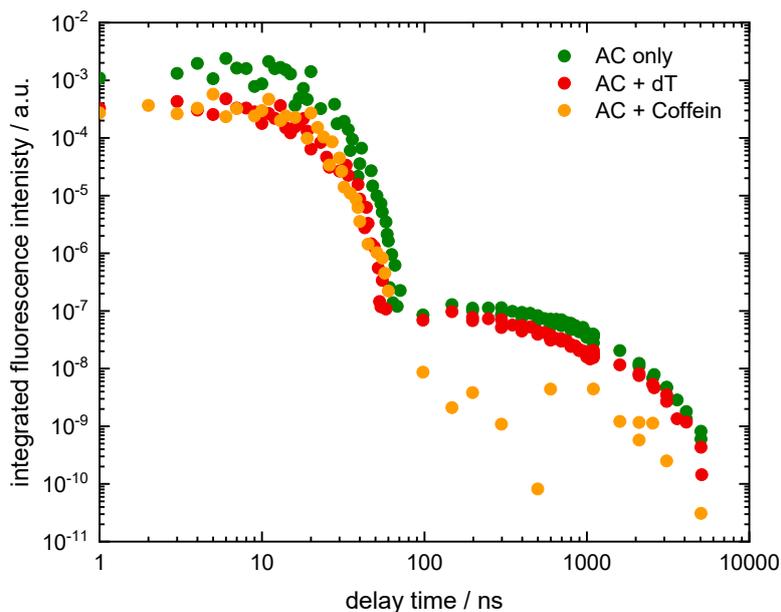


Abbildung 9.19: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an AC + dT und AC + Coffein in MeCN. Aufgetragen ist das spektral integrierte Fluoreszenzsignal von AC gegen die Verzögerungszeit auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Aliquote von AC (0,57 mM) wurde vor (grün) und nach Zugabe von dT (rot) bzw. Coffein (gelb) bei 266 nm angeregt.

9.4 Diskussion

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen klar, dass NMA-dF und NMA nach Bevölkung des oberen Triplettzustands zu einer Fluoreszenzemission fähig sind. Es handelt sich somit – unter protischen Bedingungen – um HIGHrISC-Emitter. Allerdings gilt dies nicht in polar-aprotischen Milieus. Dies ist vor dem Hintergrund sehr ähnlicher Zustandslagen von Acridon in Acetonitril und Thioxanthon in Methanol sehr verwunderlich. Für TX in MeOH wurde unter entsprechenden Bedingungen zweifelsfrei ein HIGHrISC-Verhalten nachgewiesen.^[39]

Die Ergebnisse der Sensibilisierungsexperimente werfen weiterhin die Frage auf, warum die Transfereffizienz η_∞ weit unter ihrem theoretischem Limit liegt. Diese Fragestellung ist für OLED-Anwendungen zwar nachrangig,¹⁵ aus photophysikalischer Sicht ist der Verbleib der restlichen Anregungsenergie jedoch rätselhaft und sollte deshalb geklärt werden.

Grundsätzlich gibt es für den Energietransfer vom Sensibilisator auf den Emitter zwei denkbare Grenzfälle (vgl. Abbildung 9.20):

- (1) Alle Energietransferprozesse erfolgen in den oberen Triplettzustand T_n . Das reverse ISC in den strahlenden Singulettzustand steht dann in Konkurrenz zur strahlungslosen IC in den tiefsten Triplett. Ist diese IC ausreichend schnell, würde ein Teil der Population in den T_1 -Zustand verloren gehen.
- (2) Es kommt zu einer Aufteilung der transferierten Energie einerseits in den oberen und andererseits in den unteren Triplettzustand des Emitters. Die direkt in den T_1 -Zustand gelangte Population muss als verloren angesehen werden, wäh-

Die quantenchemischen Rechnungen an NMA-dF in MeOH wurden von Dr. Martin Kleinschmidt durchgeführt.

¹⁵ Grundsätzlich wird in OLEDs zur Besetzung der Triplettzustände kein Sensibilisator im Sinne der hier durchgeführten Experimente benötigt. Erfolgt die Elektron-Loch-Paar-Rekombination jedoch nicht auf einem Emitter sondern einem Hostmolekül der EML, ließe sich das Sensibilisierungsexperiment als Modellsystem für den Energietransfer zwischen Host und Emitter ansehen.

rend die Population im T_n -Zustand über das Gleichgewicht mit dem strahlenden S_1 -Zustand für eine Emission zur Verfügung steht.

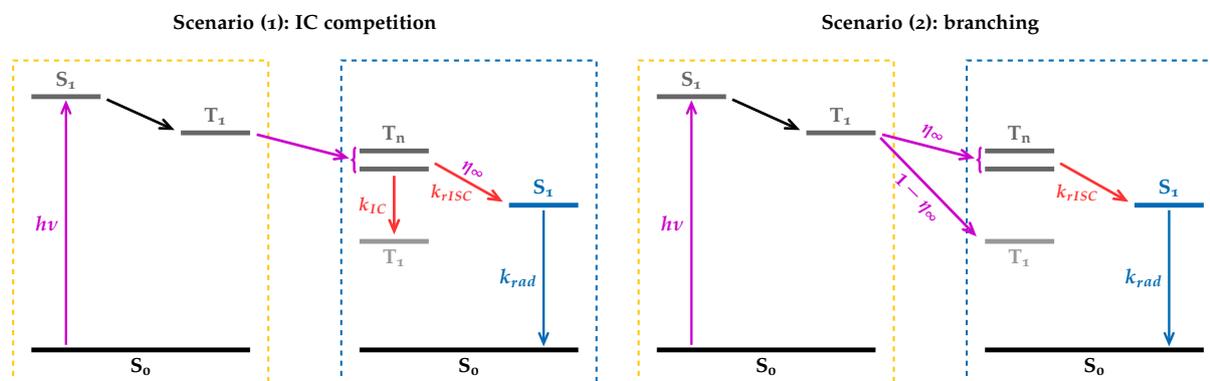


Abbildung 9.20: Schematische Darstellung der beiden Grenzfälle bezüglich des Triplettenergie transfers eines Sensibilisators (gelb) auf einen Emitter (blau). (1) Der TET erfolgt in einen oberen Triplettzustand T_n . Das zu einer Fluoreszenzemission führende rISC steht in Konkurrenz zur IC in den tiefsten Triplettzustand T_1 . Der Anteil des rISC definiert dann die Transfereffizienz η_∞ . (2) Der TET erfolgt zu einem Teil (η_∞) in einen T_n -Zustand und zu einem anderen Teil in den T_1 ($1 - \eta_\infty$). Verändert entnommen aus Ref. [55].

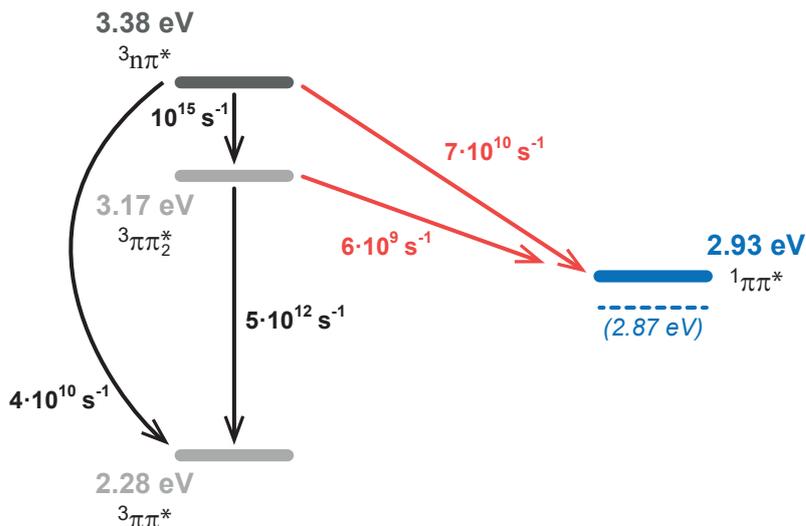
Die Vorgänge im System TX + DCB in MeOH wurden in einer aktuellen Studie der Gruppe um T. Penfold quantenchemisch nachvollzogen.^[59] Die Autoren kommen mithilfe von Moleküldynamik-Simulationen zu dem Ergebnis, dass der TET vom T_1 des DCB bevorzugt in den T_1 -Zustand von TX stattfindet. Dies entspricht einem Verhalten nach Szenario (2). Im Sinne Fermis goldener Regel hängt die Ratenkonstante des TET vom Kopplungsmatrixelement \mathcal{H}_{DA} der beteiligten Zustände und der thermisch gemittelten Franck-Condon gewichteten Zustandsdichte $\langle FCWD \rangle_T$ ab (vgl. Gleichung 2.9). Für die Kopplung des T_1 -Zustandes von DCB mit dem T_1 von TX wurde ein um einen Faktor 3 größerer Wert als für die Kopplung mit dem T_2 von TX berechnet. Die beiden T_1 -Zustände von DCB und TX verfügen über $\pi\pi^*$ -Charakter, während der T_2 von TX ein $n\pi^*$ -Zustand ist. Dessen Überlapp mit dem T_1 von DCB ist deshalb kleiner und mindert so deren Kopplung. Damit ein TET in den oberen Triplettzustand dennoch mit signifikanter Ausbeute ablaufen kann, müsste $\langle FCWD \rangle_T$ die geringere Kopplung ausgleichen. Zumindest für das System TX + DCB in MeOH ist dies nicht der Fall.

Ob Szenario (2) auch für die geänderte Zustandslage in NMA-dF vorherrschend ist, wurde mithilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Diese Rechnungen erfolgten in Kooperation mit Martin Kleinschmidt und weiteren Mitgliedern der Gruppe um C. Marian (HHU Düsseldorf).^[55]

¹⁶ Für Details siehe Kapitel A.8.

Auf Basis dieser Rechnungen¹⁶ ergibt sich für NMA-dF in MeOH folgende Energetik (Abbildung 9.21): Der unterste angeregte Singulettzustand (S_1) weist eine 0-0-Übergangsenergie von 2,93 eV und $\pi\pi^*$ -Charakter auf. Der energetisch tiefste Triplettzustand (T_1) ist ebenfalls ein $\pi\pi^*$ -Zustand mit einer 0-0-Übergangsenergie von 2,28 eV. Die Energie des für den HIGHrISC-Prozess benötigten ${}^3n\pi^*$ -Zustandes liegt bei 3,38 eV. Bei diesem T_n -Zustand handelt es sich gemäß der Rechnungen nicht um den T_2 . Stattdessen liegt ein weiterer Triplettzustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter bei nur 3,17 eV.

Abbildung 9.21: Zustandsdiagramm für NMA-dF in MeOH (nicht maßstabsgerecht). Dargestellt sind die schwingungskorrigierten Energien E_{00} der untersten angeregten Zustände gemäß quantenchemischer Rechnungen.^[55] Der emittierende Singulettzustand ist blau, der für ein HIGHrISC-Verhalten benötigte T_n -Zustand dunkelgrau abgebildet; übrige Zustände sind hellgrau. Die experimentelle 0-0-Übergangsenergie ist zum Vergleich als gestrichelte Linie eingezeichnet.



Im Vergleich zur Stammverbindung AC sind die Energien der beiden $\pi\pi^*$ -Zustände S_1 und T_1 durch die Substitution um 0,29 eV bzw. 0,25 eV abgesenkt. Dies gilt – in etwas geringerer Ausprägung – allerdings auch für den oberen ${}^3n\pi^*$ -Zustand. Nichtsdestotrotz bleibt eine deutliche Energiedifferenz zwischen S_1 und T_n -Zustand bestehen. Für das reverse ISC $T_n \rightarrow S_1$ wird eine Ratenkonstante von $k_{rISC} = 7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Ein in diesem T_n endender TET könnte also zu einem schnellen Übergang in den strahlenden Singulettzustand und einer abschließenden Emission dieser Triplettbesetzung führen.

Problematisch dabei ist die energetische Nähe eines weiteren Triplettzustandes (${}^3\pi\pi_2^*$). Dessen Energie wurde zu 0,21 eV unter jener des ${}^3n\pi^*$ -Zustandes berechnet. Das Konfidenzintervall der für die Rechnungen verwendeten DFT/MRCI-Methode liegt bei $\pm 0,2 \text{ eV}$. Weiterhin wurde der Einfluss des Lösungsmittels nur grob berücksichtigt.¹⁷ Somit ist die relative Lage der beiden oberen Triplettzustände nicht eindeutig bestimmt. Ihre große Nähe ermöglicht aber einen schnellen IC-Prozess. Im Rahmen von Szenario (1) würde ein solcher zur Minderung der Transfereffizienz η_∞ führen. Für den Übergang des T_n -Zustandes mit $n\pi^*$ -Charakter in den T_1 wurde eine Ratenkonstante von $4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Sie liegt damit in der selben Größenordnung wie jene des El-Sayed erlaubten rISC-Prozesses. Bei einem TET in den ${}^3n\pi^*$ von NMA-dF ist deshalb nur für einen Anteil von ungefähr 58 % ein Übergang in den S_1 zu erwarten. Die IC zwischen den oberen Triplettzuständen wäre für den Fall, dass der ${}^3n\pi^*$ -Zustand tatsächlich energetisch über dem ${}^3\pi\pi_2^*$ -Zustand liegt, rechnerisch im Femtosekundenbereich zu erwarten ($k_{IC} \in \mathcal{O}(10^{15} \text{ s}^{-1})$) und somit keine indirekte Emission über den Singulettzustand. Da eine solche aber experimentell eindeutig nachgewiesen wurde, ist die relative Lage der oberen Triplettzustände (gemäß der Fehlertoleranz der Rechnungen) vermutlich vertauscht.

¹⁷ vgl. Kapitel A.8

Über den oberen ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand ist kein zusätzlicher Beitrag zur Fluoreszenzemission zu erwarten. Ein Energietransfer von DCB auf diesen Zustand ist aber energetisch ebenso möglich wie ein Transfer auf den ${}^3n\pi^*$ -Zustand. Der IC-Prozess ${}^3\pi\pi_2^* \rightarrow T_1$ ist mit $5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ jedoch um ein Vielfaches schneller als das reverse ISC in den S_1 ($6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$).

Zusammenfassend kann für NMA-dF in Methanol daher davon ausgegangen werden, dass bei einer Sensibilisierung mit DCB ein Großteil der transferierten Energie gemäß Szenario (1) in einen T_n des Emitters erfolgt. Ob dies direkt in den ${}^3n\pi^*$ -Zustand geschieht oder dieser über eine Equilibrierung mit dem nahezu isoenergetischem ${}^3\pi\pi_2^*$ -Zustand bevölkert wird, lassen die quantenchemischen Rechnungen offen. Anschließend wird ungefähr die Hälfte der Triplettpopulation via rISC in den strahlenden S_1 überführt, wohingegen die andere Hälfte über eine IC in den T_1 gelangt. Ein Verhalten nach Szenario (2) kann – wenn überhaupt – nur in geringem Maße beitragen, da es ansonsten zu einer deutlich niedrigeren Transfereffizienz als der experimentell beobachteten ($\eta_\infty \approx 0,25$) kommen würde.

Die Beteiligung oberer ${}^3\pi\pi^*$ -Zustände könnte auch für andere Derivate ein Problem darstellen. Für die Stammverbindung AC in Methanol wurde in früheren Rechnungen bereits ein oberer ${}^3\pi\pi^*$ -Zustand mit einer Energie von 3,51 eV berechnet. Dieser liegt damit isoenergetisch mit dem ${}^3n\pi^*$ -Zustand. IC-Prozesse zwischen den Triplettzuständen sind damit sehr wahrscheinlich und würden im Rahmen von Szenario (1) die Transfereffizienz senken. Im Fall von AC in MeOH sind beide Zustände allerdings vom T_1 des Sensibilisators DCB nicht zugänglich (vgl. Abbildung 9.3). Es wird daher auch ohne Beteiligung oberer ${}^3\pi\pi^*$ -Zustände $\eta_\infty = 0$ erhalten.¹⁸ Für OLED-Anwendungen, bei denen der Sensibilisator keine Rolle spielt, würde die energetische Nähe von oberen ${}^3n\pi^*$ - und ${}^3\pi\pi^*$ -Zuständen aber mutmaßlich eine effiziente Emission der Triplettexzitonen verhindern. Vor dem Hintergrund der Optimierungen in Kapitel 7 bedeutet dies, dass mit der gezielt herbeigeführten Absenkung der $\pi\pi^*$ -Zustände zwar die erhoffte Rotverschiebung der Fluoreszenz erreicht werden kann, aber gleichzeitig auch die Gefahr besteht, dass höhere ${}^3\pi\pi^*$ -Zustände abgesenkt und in energetische Reichweite des T_n -Zustandes kommen könnten. Die für ein HIGHrISC-Verhalten benötigte Bedingung $k_{ISC} + k_{rISC} \gg k_{IC}$ wäre dann möglicherweise nicht mehr erfüllt.

Aus der Tatsache, dass im Fall der Acridonderivate NMA-dF und NMA Szenario (2) und im Falle von TX Szenario (1) dominiert, lässt sich schließen, dass der Energietransfer von DCB in den T_n der Derivate im Vergleich zu TX deutlich erhöhte FC-Faktoren aufweist. Da sich die Natur der beteiligten Zustände (T_n : ${}^3n\pi^*$, T_1 : ${}^3\pi\pi^*$) nicht ändert, wird die Kopplung mit dem T_1 -Zustand von NMA-dF gegenüber der Kopplung mit dem T_n -Zustand auch hier deutlich größer sein. Auf jeden Fall wird die geringe Kopplung mit dem

¹⁸ Stationäre Messungen an AC + DCB in MeOH lieferten Ergebnisse von $\eta \approx 0,0$ (Abbildung A.11). Auf zeitaufgelöste Experimente wurde daraufhin verzichtet.

für ein HIGHrISC-Verhalten benötigten Triplettzustand über größere $\langle FCWD \rangle_T$ ausgeglichen. Diese lässt sich im Hochtemperaturlimit nach Marcus über

$$\langle FCWD \rangle_T \sim e^{-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} \quad (9.5)$$

ausdrücken (Gleichungen 2.10 und 2.11). Dabei kann der TET sowohl in der normalen als auch der invertierten Region ablaufen (vgl. Kapitel 2.2.1). Die intuitive Annahme, ein TET sei stets in den energetisch tiefsten Zustand bevorzugt, ist deshalb nicht zutreffend. Tatsächlich ist es sogar möglich, dass energetisch naheliegende Zustände im Zuge eines Energietransfers gegenüber energetisch tiefer liegenden Zuständen stärker bevölkert werden. Abbildung 9.22 soll dies verdeutlichen. Darin wird für den Energietransfer in den oberen und unteren Zustand eine gleich große Reorganisationsenergie λ angenommen. In Anbetracht der großen Energiedifferenzen zwischen T_1 von DCB und T_1 der aromatischen Carbonyle (> 1 eV) wird ein Transfer in den unteren Zustand in der invertierten Region stattfinden. Für TX berechneten Penfold et al. eine freie Reaktionsenthalpie von $\Delta G^0 = -0,70$ eV und Torres Ziegenbein eine Reorganisationsenergie von $\lambda = 0,39$ eV. Der TET in den oberen Triplettzustand könnte hingegen mit geringerer freier Reaktionsenthalpie ΔG^0 ($-0,30$ eV für TX in MeOH) und damit in der normalen Region erfolgen. Dessen FC-Faktoren könnten dann größer sein.

Der T_1 -Zustand von NMA-dF liegt $0,38$ eV unterhalb des T_1 von TX. Daraus resultiert eine betragsmäßig größere (d. h. niedrigere) freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 ($-1,19$ eV). Die FC-Faktoren für einen TET in diesen Zustand werden daher entlang der Parabel zu kleineren Werten verschoben (Abbildung 9.23). Für den T_n -Zustand sagen die quantenchemischen Rechnungen eine höhere Energie und damit größere (betragsmäßig kleinere) freie Reaktionsenthalpie voraus als für den T_2 von TX. Allerdings zeigen die Sensibilisierungsexperimente deutlich, dass die relative Lage der berechneten ${}^3n\pi^*$ - und ${}^3\pi\pi_2^*$ -Zustände vertauscht sein muss (s. o.). Wird vereinfachend angenommen, dass nicht nur die relative Lage, sondern auch die konkreten Energien vertauscht sind ($E({}^3n\pi^*) = 3,17$ eV, $E({}^3\pi\pi_2^*) = 3,38$ eV), dann würde $\langle FCWD \rangle_T$ für den Übergang in den T_n innerhalb der normalen Region ansteigen. Eine solche synchrone Verschiebung der Energien von T_1 - und T_n -Zustand in Richtung niedrigerer freier Reaktionsenthalpie resultiert in einer Verbesserung des Verhältnisses der FC-Faktoren zugunsten des TET in den T_n . Für NMA-dF führt dies mutmaßlich dazu, dass die Besetzung des oberen Triplettzustands verstärkt erfolgt und die beobachtete Transfereffizienz steigt.

Über diese Argumentation lässt sich nun auch begründen, weshalb unter aprotischen Bedingungen kein TET zwischen DCB und AC beobachtet werden kann. Der T_1 -Zustand von AC liegt in Acetonitril bei $2,68$ eV. Der energetische Abstand zum T_1 von DCB ist nahezu identisch zu jenem für TX in MeOH. Damit könnte auch

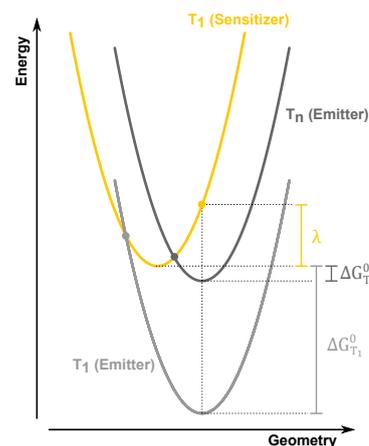


Abbildung 9.22: Visualisierung der möglichen Bevorzugung oberer Triplettzustände bei einer Bevölkering mittels Tripletsensibilisator (gelb). Zustände sind nur schematisch dargestellt und harmonisch genähert. Die Geometrie beider Triplettzustände des Emitters wurde als identisch angenommen. Für einen TET in energetisch naheliegende Zustände des Emitters (dunkelgrau) ist die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 kleiner als die Reorganisationsenergie λ . Erfolgt der TET in deutlich tiefer liegende Zustände (hellgrau) könnte ΔG^0 größer sein als λ und dieser in der invertierten Marcus-Region stattfinden.

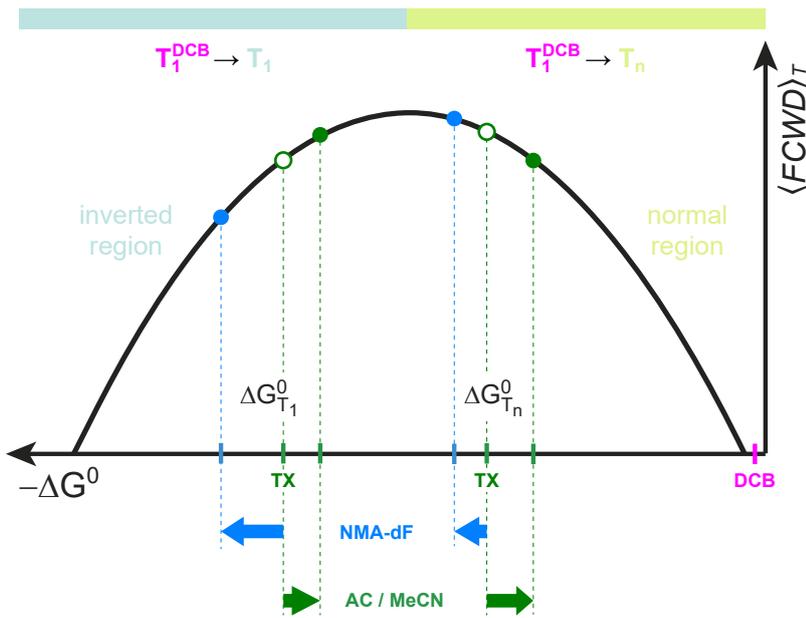


Abbildung 9.23: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der thermisch gemittelten FC-gewichteten Zustandsdichte $\langle FCWD \rangle_T$ von ΔG^0 für verschiedene Tripletzustände. Dargestellt sind $\Delta G_{T_1}^0$ und $\Delta G_{T_n}^0$ für TX in MeOH (grün, offen), NMA-dF in MeOH (hellblau) und AC in MeCN (grün, gefüllt) relativ zum T_1 von DCB. Energetische Anhebung oder Absenkung der Zustände führt zu einer Änderung von ΔG^0 und damit $\langle FCWD \rangle_T$ entlang der Parabel. Abbildung ist nicht maßstabsgerecht; Verschiebungen wurden zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt.

hier Szenario (2) im Sinne eines bevorzugten TET in den untersten Tripletzustand vorliegen. Die Energien des T_1 - und T_n -Zustandes sind gegenüber TX leicht erhöht. Es kommt also analog zur Situation für NMA-dF zu einer Verschiebung der $\langle FCWD \rangle_T$ – allerdings in entgegengesetzter Richtung: Die FC-Faktoren für den TET in den T_1 werden infolge einer niedrigeren Reaktionsenthalpie in Richtung normaler Region verschoben, während jene für einen TET in den T_n entlang der Parabel zu kleineren Werten von $\langle FCWD \rangle_T$ wandern. Der für TX in MeOH mit nur wenigen Prozent sehr geringe TET in den relevanten T_n -Zustand ist dann möglicherweise für AC in MeCN vollständig unterbunden. So kommt es zwar zu einem Energietransfer, dieser endet aber zu $1 - \eta_\infty = 100\%$ im T_1 und verursacht keine zusätzliche HIGHrISC-Emission.

10 Resümee und Ausblick

»Nichts ist so schlecht, als dass es nicht auch für was gut wäre.«

ALTVÄTERLICHES SPRICHWORT

Ziel dieser Arbeit war es, aromatische Carbonyle mit verbesserten Fluoreszenzeigenschaften zu identifizieren und deren Fähigkeit als HIGHrISC-Emitter nachzuweisen. Ersteres kann dabei durchweg als gelungen gelten. Durch ein umfangreiches Screening diverser Derivate konnten mehrere Farbstoffe mit nahezu maximaler Fluoreszenzquantenausbeute oder Emission im *deep-blue*-Bereich ausgemacht werden. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse liefern ausreichend Informationen zur weiteren Optimierung.

Hinsichtlich der Verwendung von aromatischen Carbonylen als OLED-Emitter ist es auch für das optimierte Derivat NMA-dF gelungen, ein HIGHrISC-Verhalten nachzuweisen. Mithilfe der sensibilisierten Anregung durch DCB konnte die indirekte Emission von Triplettpopulation nun sehr deutlich mit einer Effizienz von $\approx 25\%$ beobachtet werden. Das Bestreben diese Effizienz von anfänglich $\mathcal{O}(1\%)$ im System TX + DCB zu erhöhen – und so alle Zweifel an der Echtheit des Effekts auszuräumen – kann damit ein Ende finden. Stattdessen sollten nun Schritte unternommen werden, aromatische Carbonyle wie NMA-dF in OLED-Prototypen einzubauen und deren Funktionsfähigkeit unter technologischen Gesichtspunkten zu untersuchen.

Solche Untersuchungen sind aus zwei Gründen dringend erforderlich: Zum einen haben erste Versuche in Feststoffmatrizen deutliche Probleme bezüglich der Kompatibilität von aromatischen Carbonylen und gängigen Matrixmaterialien aufgezeigt. Dies betrifft sowohl die Bildung homogener Emitter/Matrix-Schichten als auch die Abstimmung der Triplettenergien zur Vermeidung von Löschprozessen. Auch wenn diese Probleme vermutlich durch geeignete Wahl der Matrizen und Verbesserung der Herstellungsverfahren gelöst werden können, wird dieser Entwicklungsschritt längere Zeit in Anspruch nehmen und sollte zeitnah begonnen werden. Dadurch wird sich auch besser beurteilen lassen, wie sich die Emissionseigenschaften der Farbstoffe in Feststoffmatrizen gegenüber polaren Lösungsmitteln ändern. Gegebenenfalls müssen dann erneut Screening-Studien in Lösung erfolgen, mit dem Ziel dort eine stärker rotverschobene Emission jenseits des *deep-blue*-Bereichs zu erhalten.

Zum anderen haben quantenchemische Rechnungen offenbart, dass obere Tripletzustände mit $^3\pi\pi^*$ -Charakter in energetischer Nähe zum S_1 negativen Einfluss auf ein HIGHrISC-Verhalten haben können. Abgesehen davon, dass diese die Transfereffizienz im Sensibilisierungsexperiment mindern und den Nachweis eines HIGHrISC-Verhaltens so erschweren, könnten sie auch in OLEDs für eine deutliche Minderung der Effizienz sorgen.

Bisher war immer angenommen worden, dass, wenn es gelänge in OLEDs den oberen T_n -Zustand mit $^3n\pi^*$ -Charakter zu besetzen – und dieser ein Gleichgewicht mit dem S_1 herstellt – dies auf jeden Fall zu einer deutlich erhöhten Emission führen würde. Deshalb erfolgte die Optimierungsstudie in Kapitel 7 mit dem Ziel die Fluoreszenzquantenausbeute zu maximieren und so automatisch die Tripletquantenausbeute zu minimieren. Allerdings gelten diese spektroskopisch ermittelten Ausbeuten für den Fall einer direkten Anregung in den S_1 . Ist der S_1 -Zustand energetisch so stark vom oberen T_n - und unterem T_1 -Zustand entfernt, dass keine Besetzung dieser Zustände erfolgt, ist die Fluoreszenzquantenausbeute anscheinend maximal. Erfolgt jedoch eine direkte Bevölkering des T_n -Zustands, ist durch nahegelegene $^3\pi\pi^*$ -Zustände eine sehr schnelle IC in diese und abschließend in den T_1 -Zustand möglich. In einem solchen System könnte die Fluoreszenzquantenausbeute trotz verbesserter Gleichgewichtslage von T_n und S_1 gegen null gehen. Der grundlegende Ansatz, die beiden relevanten Zustände energetisch zu separieren, muss daher kritisch bewertet werden. Die Derivatisierung mit +I- und +M-Substituenten an geeigneter Position hat zwar wie beabsichtigt eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute bewirkt, dies wurde aber durch die Absenkung *aller* $\pi\pi^*$ -Zustände erreicht. Dadurch werden auch energetisch sehr hochgelegene Tripletzustände abgesenkt. Es wird also nicht nur der rISC-Prozess $T_n \rightarrow S_1$ begünstigt, sondern gleichzeitig auch strahlungslose IC-Prozesse innerhalb der Tripletmultiplizität. Hier zeigt sich eine Analogie zu TADF-Emittern. Diese zielen auf eine Senkung der Energiedifferenz $\Delta E(T_1 - S_1)$ ab und erfordern einen Kompromiss zwischen k_{rad} und k_{rISC} . Bei HIGHrISC-Emittern erfordert die Steigerung der Energiedifferenz $\Delta E(T_n - S_1)$ einen Kompromiss zwischen k_{rISC} und k_{IC} .

Vor diesem Hintergrund zeigt sich die große Bedeutung der sensibilisierten Anregung. Substanzen wie NMA-dF präsentieren sich bei optischer Anregung als „normale“ Fluoreszenzfarbstoffe. Spektroskopisch werden zunächst kaum Signaturen von Tripletzuständen beobachtet und die Bedeutung dieser für die Photophysik der aromatischen Carbonyle bleibt leicht unentdeckt. Dass sich solche Substanzen gerade wegen der spektroskopisch versteckten Tripletzustände sehr gut als Triplet-Harvester in OLEDs eignen könnten, wird schnell übersehen. Sensibilisierungsexperimente, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, können dies aufdecken und im Rahmen von Szenario (1) (vgl. Kapitel 9.4) Probleme aufzeigen, die sich speziell für die Anregung der Tripletzustände ergeben.

Selbstverständlich weisen auch solche Sensibilisierungsexperimente Grenzen auf. Dies zeigt sich gut am Beispiel des Systems AC + DCB in MeCN. Hier konnte kein HIGHrISC-Verhalten nachgewiesen werden, obwohl dies durch die Ähnlichkeit zum System TX + DCB in MeOH zu erwarten war. Ursache hierfür sind Limitierungen des benötigten Energietransfers. Läuft ein solcher gemäß Szenario (2) ab, liefert das Sensibilisierungsexperiment keine Informationen über das Verhalten nach Anregung oberer Tripletzustände. Bezüglich der Eignung eines Farbstoffes als HIGHrISC-Emitter ist es also nicht aussagekräftig. Damit es trotzdem zu einer Besetzung des T_n -Zustandes kommt, muss auf einen anderen Sensibilisator zurückgegriffen werden. In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass dabei genauere Überlegungen sinnvoll sind, da die FC-Faktoren des Energietransfers leicht zugunsten des T_1 oder T_n verschoben werden können. Je nach Wahl des Sensibilisators und dessen Tripletenergie E_T führt die Energiedifferenz zu den Tripletzuständen des Farbstoffs zu großen oder verschwindenden Transfereffizienzen.

Sollte sich die Eignung von aromatischen Carbonylen als OLED-Emitter auch aus technologischer Sicht herausstellen, würden damit sehr kleine Moleküle als Emitter verwendet werden. Aktuell geht der Trend der Forschung eher zu größeren Donor-Akzeptor-Systemen.^[31] Zwar werden diese Verbindungen regelmäßig als kleine Moleküle bezeichnet,^[195] der Begriff *small molecule OLED* (SMOLED) ist hier aber nur bedingt gerechtfertigt. Würden Acridonderivate Einzug in OLEDs halten, lägen erstmals echte SMOLEDs vor.

Das HIGHrISC-Verhalten der aromatischen Carbonyle ließe sich aber auch abseits der OLED-Technologie nutzen. Grundsätzlich besteht dieses nur darin, dass Tripletpopulationen indirekt über Fluoreszenzstrahlung abgebaut werden. In OLEDs wird diese Emission quantitativ im Sinne des Triplet-Harvestings ausgenutzt. Allgemein liegt aber ein Triplettensensor vor, der die Anwesenheit von Tripletzuständen *in situ* anzeigt. Das Sensibilisierungsexperiment beweist dabei, dass auch Triplettanregungen in Folge eines Energietransfers nachgewiesen werden. Als qualitativer Indikator könnte dies zum Beispiel in der biomedizinischen Forschung hilfreich sein, wenn zur Untersuchung von Hautschäden reaktive Tripletzustände nach UV-Bestrahlung identifiziert werden sollen.^[196,197]

Das umfangreiche Screening vieler Thioxanthon- und Acridonderivate kann in Zukunft auch als Grundlage für die Optimierung anderer Anwendungen dienen. Beispielsweise werden Thioxanthone schon seit Langem als Triplettensensibilisatoren eingesetzt,^[168,198] Acridonderivate hingegen als Fluoreszenzmarker.^[176,199] In beiden Fällen bieten die hier zusammengestellten Daten eine ideale Grundlage zur Auswahl von Derivaten, deren Eigenschaften genau auf die jeweilige Situation zugeschnitten sind. Konkret lässt sich die Anwendung von Thioxanthonen in Caged-Compounds nennen.^[200] In solchen Verbindungen dient das aromatische Carbonyl als Triplettens-

sibilisator und ermöglicht die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen bei Bestrahlung mit Licht.^[201] Dabei sind Derivate mit unterschiedlichen Absorptionswellenlängen von besonderem Vorteil, da sie so als orthogonale Schutzgruppen für die an ihnen gebundenen Wirkstoffe fungieren.^[202] Auch bei der Verwendung von Fluoreszenzmarkern sind verschiedene Substanzen mit getrennten Emissionsbereichen von Vorteil. So könnten wellenlängenabhängig verschiedene Markierungen gleichzeitig beobachtet werden.^[203]

Auch wenn alle Untersuchungen des Screenings in Methanol durchgeführt wurden, lassen sich die Ergebnisse zumindest qualitativ auch auf die jeweils benötigten Umgebungen (bspw. Acetonitril für synthetische Anwendungen oder Wasser bei Bezug zu den Lebenswissenschaften) überführen. Die tabellierten Werte für ΔE_{00} ermöglichen es auch die Rotverschiebung von nicht untersuchten Derivaten quantitativ vorauszusagen. So lässt sich die Synthese neuer Derivate von vornherein auf die benötigten spektroskopischen Eigenschaften abstimmen.

A Anhang

A.1 Notation für Mittelwertverfahren in zeitaufgelösten Absorptionsexperimenten

Im Folgenden ist eine Notation für die Bestimmung von Differenzabsorptionen auf Basis von wiederholten Mittelwertberechnungen beschrieben. Die Mittelungen können dabei über einzelne Signalbeiträge (bspw. mehrere Transmissionsspektren nach Laseranregung) oder über mehrere bereits berechnete Differenzabsorptionen erfolgen. Die Absicht hinter dieser Notation liegt insbesondere darin (auch in zukünftigen Arbeiten) lange Textblöcke in Experimentalkapiteln oder Bildunterschriften zur Erläuterung der Mittelung zu vermeiden und das gewählte Verfahren durch eine Kurzschreibweise für nicht-fachfremde Leser zusammenzufassen.

Die Notation setzt sich wie folgt zusammen:

- Einzelne Signalbeiträge werden als \circ oder \bullet dargestellt. Differenzabsorptionen werden im 2er-Modus über zwei ($\circ\circ$), im 3er-Modus über drei ($\circ\circ\circ$) Signalbeiträge, ... berechnet.
- $\langle \rangle_n$ gibt an, dass einzelne Signalbeiträge vor der Bestimmung der Differenzabsorption n -mal gemittelt wurden.
- $m \times$ kennzeichnet, dass die Differenzabsorption m -fach bestimmt und anschließend über diese m Werte gemittelt wurde.
- Weitere, nicht unmittelbar folgende Wiederholungen werden analog vorangestellt ($p \times, q \times$, usw.). Dies kann bspw. durch wiederholte Scans der Verzögerungsstrecke erfolgen.

Zum besseren Verständnis seien hier einige Beispiele erläutert:

- $\circ\circ\langle\bullet\rangle_{10}$
Die Bestimmung der Differenzabsorption erfolgte im 3er-Modus. Dabei wurden alle Signalbeiträge nacheinander jeweils 10 Mal gemessen und gemittelt. Aus den drei Mittelwerten der einzelnen Signalbeiträge wurde dann eine einzige Differenzabsorption berechnet.
- $\langle\circ\bullet\rangle_{100}$
Die Messung erfolgte im 2er-Modus, wobei einzelne Signalbeiträge abwechselnd im Schuss-zu-Schuss-Prinzip aufgenommen wurden. Nachdem 100 Zyklen im 2er-Modus beendet waren,

wurden beide Signalbeiträge jeweils über ihre 100 Einzelspektren gemittelt. Da die Messungen abwechselnd erfolgten, wurde der Mittelwert des ersten Signalbeitrags über das erste, dritte, fünfte, ... Spektrum, der des zweiten Signalbeitrags über das zweite, vierte, sechste, ... Spektrum erhalten.

– $2 \times 5 \times \langle \bullet \rangle_8$

Die Bestimmung der Differenzabsorption erfolgte im 2er-Modus. Dabei wurden beide Signalbeiträge nacheinander jeweils 8 Mal gemessen und gemittelt. Aus den zwei Mittelwerten dieser Signalbeiträge wurde dann eine einzige Differenzabsorption berechnet. Dieses Vorgehen wurde 5-fach wiederholt (acht Spektren ohne Anregung, acht Spektren mit Anregung, acht Spektren ohne Anregung, usw.) und die daraus erhaltenen fünf Differenzabsorptionen gemittelt. Anschließend wurde die bei der Messung photochemisch umgesetzte Probenlösung verworfen und gegen ein Aliquot ausgetauscht. Von diesem wurden ebenfalls $5 \times \langle \bullet \rangle_8$ Messungen zu einer Differenzabsorption gemittelt. Über die von beiden Lösungen erhaltenen Werte wurde anschließend ebenfalls gemittelt.

– $4 \times 20 \times \langle \circ \circ \circ \bullet \rangle_{100}$

Die Messung erfolgte analog zu jener des zweiten Beispiels. Nach erfolgter Mittelung der Signalbeiträge über 100 konsekutive Zyklen des 4er-Modus, wurde 19 weitere Male 100 Zyklen durchgeführt und jeder für sich gemittelt. Aus den berechneten 20 Differenzabsorptionen wurde eine (1) durch Mittelung erhalten. Dieses für jeden Verzögerungszeitpunkt identische Vorgehen wurde abschließend durch viermaliges Verfahren der Verzögerungsstrecke wiederholt und über diese 4 Scans gemittelt.

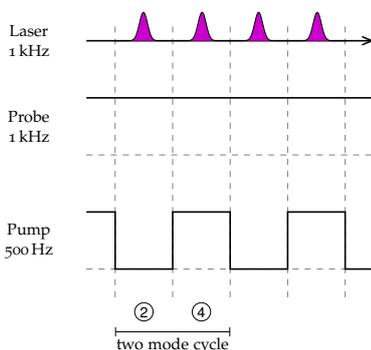


Abbildung A.1: Messprinzip des 2er-Modus im fsTA-Experiment. Durch Verwendung eines einzelnen Choppers wird innerhalb von zwei Laserimpulsen der Probe ohne ② und mit Pump ④ am Probenort bereitgestellt.

A.2 Messprinzip des 2er-Modus im fsTA-Experiment

Abbildung A.1 zeigt – der Vollständigkeit halber – den 2er-Betriebsmodus in Schuss-zu-Schuss-Experimenten. Tatsächlich angewandt wurde bei solchen aber nur der 4er-Modus, welcher deshalb im Hauptteil (Abbildung 4.3) dargestellt ist. In Experimenten ohne Schuss-zu-Schuss-Referenzierung war der 2er-Modus der bevorzugte Modus und ist daher in Abbildung 4.5 dargestellt.

- ② Transmission des Grundzustands (nur Weißlicht trifft die Probe)
- ④ Transiente Transmission (Anregung und Weißlicht treffen auf die Probe)

A.3 Anhang zum nsFl-Experiment

Signalschema des nsFl-Experiments

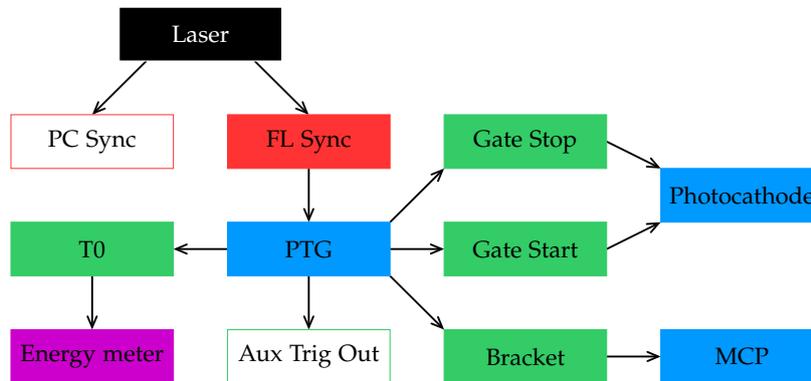


Abbildung A.2: Triggerschema des nsFl-Experiments. Vom Laser ausgehende Signale sind rot, vom PTG ausgehende Signale grün dargestellt. Aktuell ungenutzte Signale sind nicht farbig hinterlegt. Komponenten des Detektionssystems sind blau, externe Komponenten lila dargestellt.

Der PTG stellt nach dem Ende eines Pulsensembles ein weiteres Triggersignal *Aux Trig Out* bereit. Aktuell wird dieses nicht verwendet. In Zukunft ließe sich der Aufbau weiter optimieren, indem mit Hilfe eines mechanischen Shutters die Bestrahlung der Probe verhindert würde, solange keine Datenaquisition stattfindet. Die Öffnung des Shutters könnte ebenso wie die Triggerung des Energiemesskopfes über das *T0*-Signal erfolgen; das Schließen des Shutters nach Abschluss der Gate-Zeit über *Aux Trig Out*.

Charakteristika des nsFl-Experiments

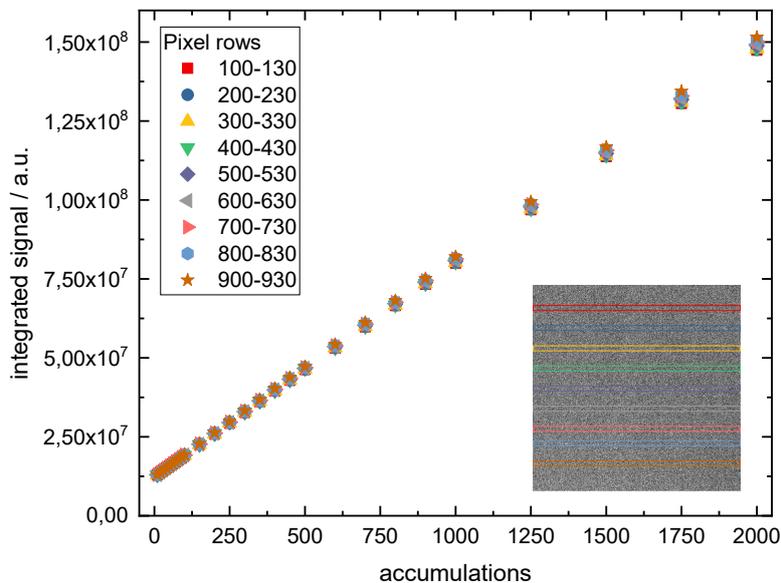


Abbildung A.3: Untergrundsignal in verschiedenen Bereichen des CCD-Chips. Aufgetragen ist das über 30 Pixelspalten aufsummierte und anschließend integrierte Signal gegen die Anzahl an Akkumulationen. Die Abbildung in der unteren rechten Ecke zeigt das Rohbild des CCD-Chips. Die untersuchten Bereiche sind farblich markiert.

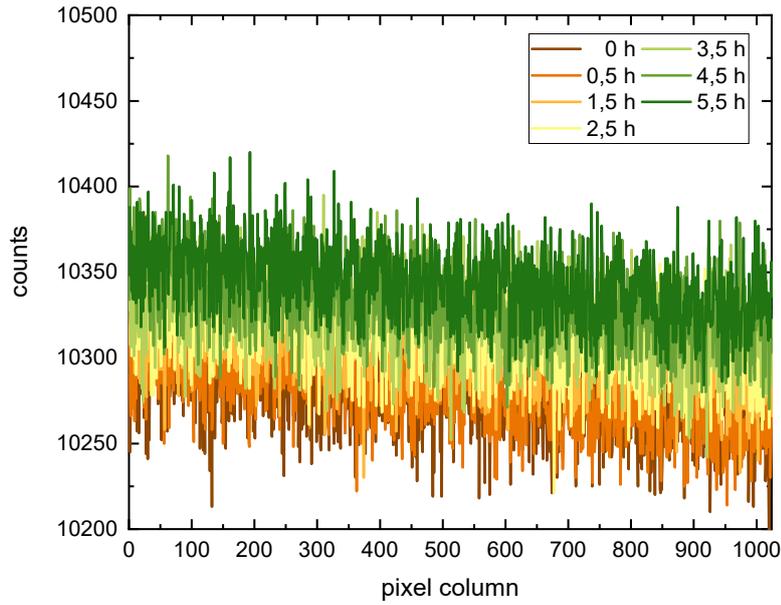


Abbildung A.4: Zeitliche Drift des Untergrundsignals. Aufgetragen ist das über einen Zeitraum von 5,5 h alle 60 min aufgezeichnete Rohsignal des CCD-Chips.

A.4 Anhang zur Linearität von Fluoreszenzsignalen

Abbildung A.5: Einfluss des Detektionsorts auf die gemessene Fluoreszenzintensität. Dargestellt ist der Verlauf der normierten Fluoreszenz gegen die optische Dichte bei Anregungswellenlänge auf Basis von Gleichung 6.4 für verschiedene Werte von Δx bei $x_0 = 0,5$ cm. Die Schichtdicke der angenommenen Küvette beträgt $d = 1$ cm.

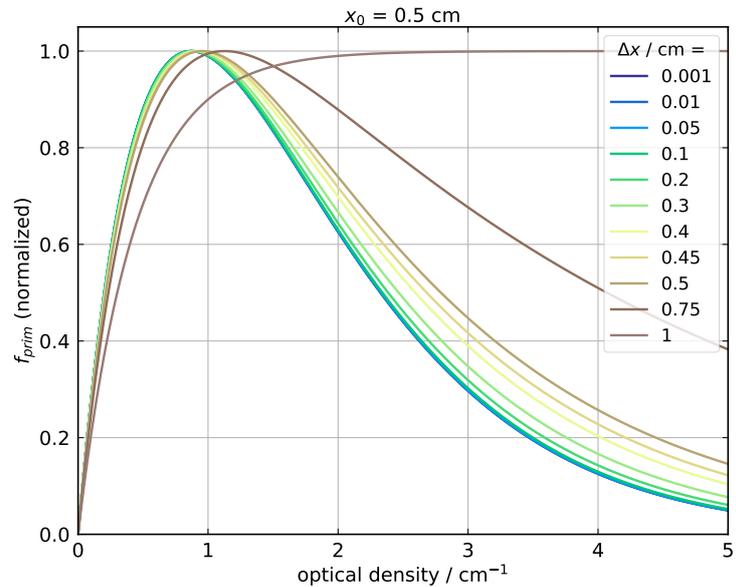


Tabelle A.1: Auflistung der aus Fits nach Gleichung 6.5 erhaltenen Werte für die Geometrieparameter x_A und x_E bzw. x_0 und Δx für 1 nm Spaltbreite.

Küvette	x_A / cm	x_E / cm	x_0 / cm	Δx / cm
10 x 10 cm	0,4815	0,4905	0,486	0,009
5 x 10 cm	0,277	0,283	0,280	0,006
2 x 10 cm	0,155	0,157	0,156	0,002
1,5 x 3 cm	0,0865	0,0975	0,092	0,011

A.5 Anhang zum Screening aromatischer Carbonyle

Spektroskopische Daten von AC-4OMe

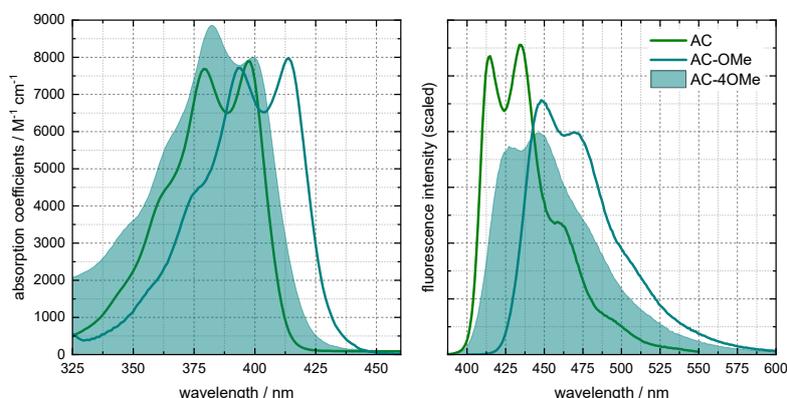


Abbildung A.6: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der untersuchten Methoxyderivate des Acridon: AC-OMe (türkis) und AC-4OMe (türkis, gefüllt). Spektren von AC sind zum Vergleich erneut abgebildet. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

	AC	AC-OMe	AC-4OMe
λ_{abs} / nm	379 397	393 414	382 399
$\epsilon_{max} / M^{-1}cm^{-1}$	7900	8000	8900
$\tilde{\nu}_{vib,abs} / cm^{-1}$	1200	1290	1110
λ_{fl} / nm	414 434	449 471	427 447
$\tilde{\nu}_{vib,fl} / cm^{-1}$	1350	1080	1140
$\tilde{\nu}_{Stokes} / cm^{-1}$	790	1980	1640
E_{00} / eV	3,06	2,88	3,00
E_{00} / cm^{-1}	24 690	23 250	24 190
Φ_{Ar}	0,57	0,93	(0,57)
Φ_{Air}	0,43	0,60	0,41
τ_{fl} / ns	10,4	11,7	11,7
$k_{rad} / 10^7 \cdot s^{-1}$	4,1	5,1	3,5
Φ_{SV}	0,43	0,65	
$k_{rad}^{SB} / 10^7 \cdot s^{-1}$	5,9	4,9	6,8
Φ_{SB}	0,61	0,57	0,80

Tabelle A.2: Vergleich der experimentell ermittelten photophysikalischen Eigenschaften von AC, AC-OMe und AC-4OMe. Absorptions- (λ_{abs}) und Emissionsmaxima (λ_{fl}) beziehen sich auf Messungen mit konstanter Wellenlängenaufösung. Es sind jeweils beide Maxima der Schwingungsprogression angegeben; Absorptionskoeffizienten (ϵ_{max}) nur für den tatsächlich höheren Wert. In Wellenzahlen angegebene Größen wurden auf ihre Frequenzabhängigkeit korrigiert. Φ_{Ar} , Φ_{Air} und τ_{fl} wurden unmittelbar experimentell bestimmt (Werte in Klammern wurden mittels Stern-Volmer abgeschätzt). Die strahlende Ratenkonstante k_{rad} wurde aus Φ_{Air} und τ_{fl} berechnet; aus dieser wiederum Φ_{SV} unter Berücksichtigung der diffusiven Löschung durch Sauerstoff. Auf Basis einer Strickler-Berg-Auswertung wurde k_{rad}^{SB} abgeschätzt und mittels τ_{fl} eine zu erwartende Quantenausbeute Φ_{SB} berechnet.

Spektroskopische Daten von TX-NH₂ und AC-NH₂

Abbildung A.7: Absorptionskoeffizienten (orange) der untersuchten Amino-derivate TX-NH₂ (gestrichelt) und AC-NH₂ (durchgezogen). Spektren von TX und AC sind zum Vergleich erneut abgebildet.

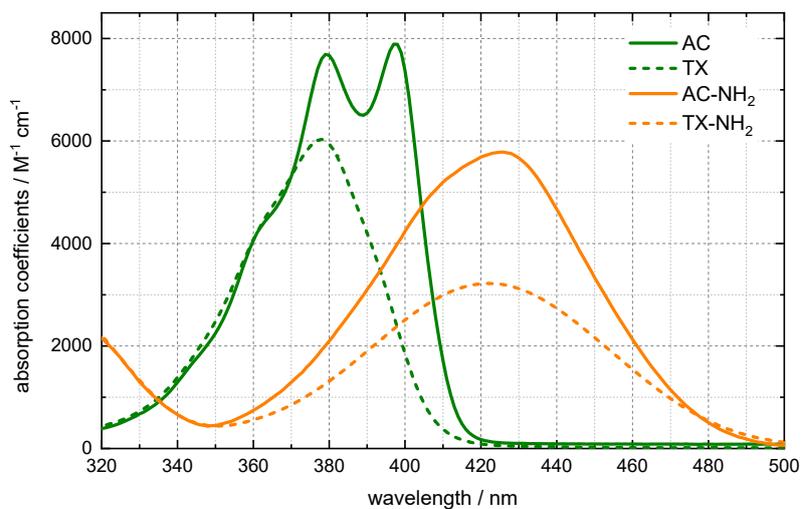
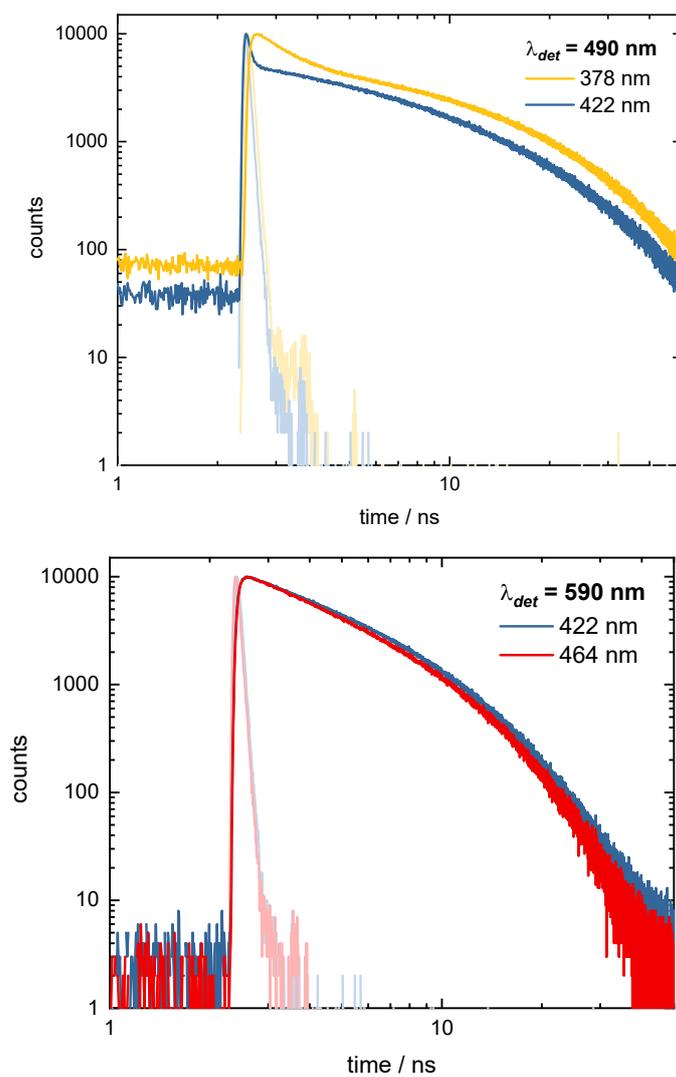


Abbildung A.8: Zeitspuren der Fluoreszenzverläufe von TX-NH₂ bei 490 nm (oben) und 590 nm (unten). Die Anregung erfolgte bei 378 nm (gelb), 422 nm (blau) oder 464 nm (rot). Die jeweiligen IRF sind blass dargestellt.



Spektroskopische Daten von RLD₁₁₁

Das Derivat 9,9-Dimethyl-Quinolino[3,2,1-de]-Acridon (RLD₁₁₁, Abbildung A.9) wurde durch Ramunas Lygaitis (Kaunas University of Technology, Litauen) synthetisiert und von S. Djalali im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation spektroskopisch untersucht.

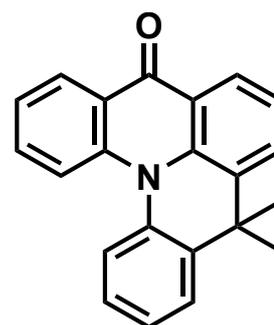
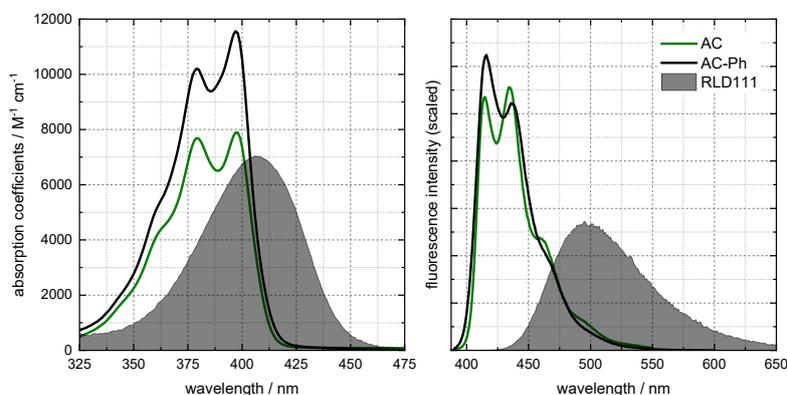


Abbildung A.9: Strukturformel von RLD₁₁₁

Abbildung A.10: Absorptionskoeffizienten (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) des Acridonderivats RLD₁₁₁ (schwarz, gefüllt). Spektren von AC und AC-Ph sind zum Vergleich erneut abgebildet. Die Integrale der Fluoreszenzspektren wurden auf ihre Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

	AC		AC-Ph		RLD ₁₁₁
$\lambda_{abs} / \text{nm}$	379	397	379	397	407
$\epsilon_{max} / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	7900		11 600		7000
$\tilde{\nu}_{vib,abs} / \text{cm}^{-1}$	1200		1200		–
λ_{fl} / nm	414	434	416	437	497
$\tilde{\nu}_{vib,fl} / \text{cm}^{-1}$	1350		1260		–
$\tilde{\nu}_{Stokes} / \text{cm}^{-1}$	790		1150		4979
E_{00} / eV	3,06		3,05		2,79
E_{00} / cm^{-1}	24 690		24 600		22 460
Φ_{Ar}	0,57		0,62		0,52
Φ_{Air}	0,43		0,44		0,41
τ_{fl} / ns	10,4		7,5		11,7
$k_{rad} / 10^7 \cdot \text{s}^{-1}$	4,1		5,9		3,9
Φ_{SV}	0,43		0,49		0,39
$k_{rad}^{SB} / 10^7 \cdot \text{s}^{-1}$	5,9		8,1		3,8
Φ_{SB}	0,61		0,61		0,41

Tabelle A.3: Vergleich der experimentell ermittelten photophysikalischen Eigenschaften von AC, AC-Ph und RLD₁₁₁. Absorptions- (λ_{abs}) und Emissionsmaxima (λ_{fl}) beziehen sich auf Messungen mit konstanter Wellenlängenauflösung. Es sind jeweils beide Maxima der Schwingungsprogression angegeben; Absorptionskoeffizienten (ϵ_{max}) nur für den tatsächlich höheren Wert. In Wellenzahlen angegebene Größen wurden auf ihre Frequenzabhängigkeit korrigiert. Φ_{Ar} , Φ_{Air} und τ_{fl} wurden unmittelbar experimentell bestimmt. Die strahlende Ratenkonstante k_{rad} wurde aus Φ_{Air} und τ_{fl} berechnet; aus dieser wiederum Φ_{SV} unter Berücksichtigung der diffusiven Löschung durch Sauerstoff. Auf Basis einer Strickler-Berg-Auswertung wurde k_{rad}^{SB} abgeschätzt und mittels τ_{fl} eine zu erwartende Quantenausbeute Φ_{SB} berechnet.

A.6 Herstellung von Proben in Feststoffmatrizen

Zur Herstellung von Proben mit in einer Matrix eingebettetem Farbstoff wurden Matrixmaterial und Farbstoff gemeinsam in 16 mL Chloroform gelöst und die Lösung ca. 15 min gerührt. Für Messungen am Fluoreszenzmikroskop wurden Ansätze von $\mathcal{O}(1 \text{ mg})$ NMA und $\mathcal{O}(100 \text{ mg})$ DPEPO bzw. CBP verwendet. Das fsTA-Experiment erfolgte an einem Ansatz mit 81 mg NMA und 1,3 g DPEPO.

Anschließend wurden die Lösungen mithilfe eines von B. Bendel im Rahmen seiner Bachelorarbeit konstruierten Spin-Coaters auf Quarzglasobjekträger aufgebracht.^[204] Dazu wurde der Objekträger mit Klebestreifen auf der Rotationseinheit fixiert und 0,4 mL der Lösung aufgetragen. Der Spin-Coater wurde anschließend für 2 min bei $\approx 3000 \text{ rpm}$ betrieben und so das Lösungsmittel verdampft. Die Dicke der so hergestellten Emitter/Matrix-Schichten wurde auf $\mathcal{O}(100 \text{ nm})$ abgeschätzt.^[204]

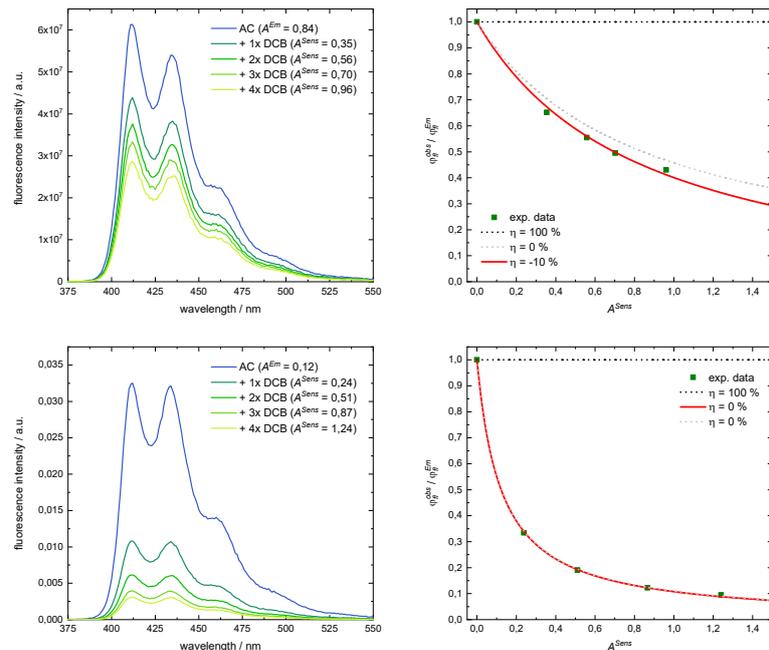
Die Untersuchung der Probenträger erfolgte durch A. Prüfer an einem modifizierten Fluoreszenzmikroskop des Typs FV1000 der Firma Olympus. Zur Anregung diente eine Laserdiode mit 405 nm Emissionswellenlänge. Über einen Spektrographen wurde der Wellenlängenbereich der Emission von NMA selektiert und mittels Photomultiplier detektiert.

A.7 Sensibilisierung von AC in MeOH mit DCB

Eines der beiden abgebildeten Sensibilisierungsexperimente wurde von S. Westheimer im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation vorgenommen.

Abbildung A.11 zeigt zwei voneinander unabhängige Sensibilisierungsexperimente. Die über Fits erhaltenen Transfereffizienzen betragen $\eta = -10\%$ (oben) und $\eta = 0\%$ (unten).

Abbildung A.11: Bestimmung der Transfereffizienz von AC + DCB in MeOH. Die oberen und unteren Abbildungen beziehen sich auf zwei unabhängige Messungen. Links: Geometriekorrigierte Fluoreszenzspektren von AC vor und nach Zugabe von DCB. Rechts: Relatives Fluoreszenzintegral gegen die Absorption von DCB. Punkte kennzeichnen die experimentell erhaltenen Datenpunkte; Linien kennzeichnen Fits (rot) bzw. Simulationen für $\eta = 100\%$ (schwarz) und 0% (grau).



A.8 Quantenchemische Rechnungen an NMA-dF

Die in dieser Arbeit diskutierten quantenchemischen Rechnungen an NMA-dF wurden von Dr. Martin Kleinschmidt, Prof. Dr. Christel Marian und Mario Bracker (Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, HHU) durchgeführt.^[55]

Geometrieoptimierungen wurden mittels (zeitabhängiger) Dichtefunktionaltheorie^[205] (B3LYP, TZVP) in Turbomole^[206,207] durchgeführt. Anregungsenergien für die so optimierten Strukturen wurden mittels DFT/MRCI berechnet.^[208] Die Bestimmung der für ISC-Ratenkonstanten benötigten Spin-Bahn-Matrixelemente erfolgte über das Software-Paket SPOCK;^[209] die numerische Bestimmung der nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelemente für IC-Ratenkonstanten über eine modifizierte^[210] Version der Vibes-Software.^[211]

Zur Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses wurden die Energien der niedrigsten vier Singulett- und niedrigsten sieben Triplettzustände für die optimierte Geometrie des Grundzustandes sowohl im Vakuum als auch in Methanol berechnet (Tabelle A.5). Daraus wurde für jeden Zustand eine Lösungsmittelverschiebung E_{solv} bestimmt. Die Energien an den übrigen Zustandsgeometrien wurden dann im Vakuum berechnet und um E_{solv} verschoben. Die Berechnungen in Methanol erfolgten mittels impliziter Lösungsumgebung (COSMO,^[212] $\epsilon_r = 33$) und zwei expliziten Methanol-Molekülen nahe der Carbonylgruppe in Turbomole zur Modellierung der Wasserstoffbrücken.

Schwingungsfrequenzen wurden über das SNF-Programm^[213] berechnet und auf Basis dieser die adiabatischen Anregungsenergien E_{adia} zu 0-0-Übergangsenergien E_{00} nullpunktskorrigiert (Tabelle A.4).

Tabelle A.4: Adiabatische und 0-0-Übergangsenergien (E_{adia} und E_{00} in eV) der untersten angeregten Zustände von NMA-dF in MeOH.

Zustand	E_{adia}	E_{00}
S ₁ (¹ $\pi\pi^*$)	3,06	2,93
S ₂ (¹ $n\pi^*$)	3,55	3,46
T ₁ (³ $\pi\pi^*$)	2,39	2,28
T ₂ (³ $n\pi^*$)	3,46	3,38
T ₃ (³ $\pi\pi^*$)	3,31	3,17

Geometrie	Vakuum			MeOH				
	S ₀	S ₀	E_{solv}	S ₁	S ₂	T ₁	T ₂	T ₃
S ₀	0,0	0,0		0,14	0,41	0,14	0,43	0,44
S ₁ (¹ $\pi\pi^*$)	3,30	3,17	-0,13	3,06	3,32	3,07	3,33	3,36
S ₂ (¹ $n\pi^*$)	3,37	3,90	0,53	3,84	3,55	3,71	3,53	3,90
S ₃ (¹ $\pi\pi^*$)	4,22	4,07	-0,15	4,05	4,31	4,04	4,33	4,35
T ₁ (³ $\pi\pi^*$)	2,71	2,51	-0,20	2,46	2,49	2,39	2,50	2,72
T ₂ (³ $n\pi^*$)	3,23	3,80	0,57	3,74	3,48	3,63	3,46	3,83
T ₃ (³ $\pi\pi^*$)	3,57	3,59	0,02	3,55	3,59	3,53	3,61	3,31
T ₄ (³ $\pi\pi^*$)	3,60	3,54	-0,05	3,58	3,77	3,76	3,81	3,85
T ₅ (³ $\pi\pi^*$)	3,73	3,69	-0,04	3,67	3,97	3,69	4,00	3,98
T ₆ (³ $\pi\pi^*$)	4,05	3,97	-0,08	4,03	4,31	4,01	4,34	4,41
T ₇ (³ $\pi\pi^*$)	4,34	4,40	0,06	4,42	4,80	4,45	4,80	4,89

Tabelle A.5: Vertikale Anregungsenergien von NMA-dF in MeOH. Für die Grundzustandsgeometrien wurden Energien im Vakuum und in Methanol berechnet. Die sich daraus ergebene Verschiebung E_{solv} wurde auf die für andere Geometrien im Vakuum berechneten Energien addiert. Alle Werte sind in eV gegeben.

A.9 Eigenbeteiligung

Veröffentlichungen

Die Ergebnisse der Kapitel 8.1.2 und 8.2 (zur direkten Anregung von NMA-dF) sowie des Kapitels 9.3.1 (zur Sensibilisierung von NMA-dF) sind bereits teilweise veröffentlicht worden:

- [55] K. A. Thom, F. Wieser, K. Diestelhorst, A. Reiffers, M. Bracker, C. Czekelius, M. Kleinschmidt, C. M. Marian and P. Gilch: „Acridones: Strongly Emissive HIGHrISC Fluorophores“ *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5703–5709

Die Synthese der untersuchten Verbindung NMA-dF sowie der synthetischen Vorstufe AC-dF erfolgte durch C. Czekelius.

F. Wieser, K. Diestelhorst und A. Mohabbat nahmen im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten unter meiner Anleitung spektroskopische Untersuchungen an NMA-dF vor. Dabei wurde die stationäre Charakterisierung (Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften) von F. Wieser durchgeführt und von A. Mohabbat und mir reproduziert. Stationäre Sensibilisierungsexperimente an NMA-dF + DCB wurden von F. Wieser und K. Diestelhorst durchgeführt.

Die Fluoreszenzeigenschaften von DCB wurden durch A. Reiffers bestimmt.

Planung und Durchführung aller zeitaufgelösten Experimente erfolgten durch mich. Dies betrifft einerseits die direkte Anregung zum Nachweis der schnellen Gleichgewichtslage mittels fsTA und zur Bestimmung der Tripletteigenschaften via nsTA; andererseits die sensibilisierte Anregung als Emissions- (nsFI) und Absorptionsexperiment (nsTA).

Alle quantenchemischen Rechnungen an NMA-dF wurden von M. Kleinschmidt in Zusammenarbeit mit M. Bracker und C. Marian vorgenommen.

Die Auswertung der experimentellen Messdaten und Erstellung sämtlicher Abbildungen geschah durch mich in Zusammenarbeit mit P. Gilch. Ebenso die Interpretation der Ergebnisse unter Beteiligung von M. Kleinschmidt und C. Marian.

Das Manuskript wurde von P. Gilch und mir verfasst – unter Mitarbeit von M. Kleinschmidt, C. Marian und C. Czekelius. Alle anderen Autoren haben das Manuskript gelesen und diesem zugestimmt.

Betreute Bachelor- und Masterarbeiten

Im Laufe dieser Promotion wurden elf Bachelor- oder Masterarbeiten von mir betreut. Messungen aus einigen dieser Abschlussarbeiten wurden in die vorliegende Dissertation übernommen. Dies betraf nur Rohdaten; Korrektur, Auswertung und Bestimmung quantitativer Größen wurden von mir neu durchgeführt. Die Zusammenführung und Neuinterpretation der Daten im größerem Kontext des Screenings (Kapitel 7) erfolgte erstmals in dieser Dissertation.

- #2 S. Djalali: „Zur Sensibilisierung neuartiger OLED-Emitter“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2018
- #4 A. Mohabbat: „Matrixeinflüsse auf die Photophysik neuartiger OLED-Emitter“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2019
- #5 F. Wieser: „Fluorierte Acridone als potentielle OLED-Emitter“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2019
- #6 B. Bendel: „Spektroskopie von Acridonen in niedermolekularen OLED-Matrizen“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2019
- #7 A. Prüfer: „Fluoreszenzlöschung von Acridonen in niedermolekularen OLED-Matrizen“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2020
- #9 S. Westheimer: „Lösungsmittelabhängigkeit der sensibilisierten Emission von Acridonen“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2020
- #3 K. Diestelhorst: „Neuartige OLED-Emitter als Partner in Energietransferprozessen“, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2020

Literaturverzeichnis

»Quotations—the karaoke of ideas.«

JOHN OLIVER

- [1] David DiLaura: „A Brief History of Lighting“. *Optics and Photonics News*. **2008**. 19 (9), 22. doi:10.1364/OPN.19.9.000022.
- [2] Dipti Chitnis, N. Thejo Kalyani, H. C. Swart, and S. J. Dhole: „Escalating opportunities in the field of lighting“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2016**. 64, 727–748. doi:10.1016/j.rser.2016.06.041.
- [3] Claude Weisbuch: „Historical perspective on the physics of artificial lighting“. *Comptes Rendus Phys.* **2018**. 19 (3), 89–112. doi:10.1016/j.crhy.2018.03.001.
- [4] Ernst O. Göbel and Uwe Siegner: „The New International System of Units (SI)“. Wiley-VCH. 1st edition. **2019**.
- [5] T. A. Edison: „Electric Lamp“. United States Patent Office. **1880**. No. 223,898.
- [6] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences: „Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light sources“. *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2014*. **2014**. 50005, 1–9.
- [7] Andrei Nardelli, Eduardo Deuschle, Leticia Dalpaz de Azevedo, João Lorenço Novaes Pessoa, and EneDir Ghisi: „Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**. 75, 368–379. doi:10.1016/j.rser.2016.11.002.
- [8] Shuji Nakamura and M. R. Krames: „History of gallium-nitride-based light-emitting diodes for illumination“. *Proceedings of the IEEE*. **2013**. 101 (10), 2211–2220. doi:10.1109/JPROC.2013.2274929.
- [9] D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, and T. Baumann: „From iridium and platinum to copper and carbon: New avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes“. *Green Chemistry*. **2015**. 17 (4), 1988–2011. doi:10.1039/c4gc02195a.

- [10] Ranbir Singh, K. N. Narayanan Unni, Ankur Solanki, and Deepak: „Improving the contrast ratio of OLED displays: An analysis of various techniques“. *Optical Materials*. **2012**. 34 (4), 716–723. doi:10.1016/j.optmat.2011.10.005.
- [11] C. W. Tang and S. A. VanSlyke: „Organic electroluminescent diodes“. *Applied Physics Letters*. **1987**. 51 (12), 913–915. doi:10.1063/1.98799.
- [12] Akira Sugimoto, Hideo Ochi, Soh Fujimura, Ayako Yoshida, Toshiyuki Miyadera, and Masami Tsuchida: „Flexible OLED displays using plastic substrates“. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*. **2004**. 10 (1), 107–114. doi:10.1109/JSTQE.2004.824112.
- [13] Seonil Kwon, Hyuncheol Kim, Seungyeop Choi, Eun Gyo Jeong, Dohong Kim, Somin Lee, Ho Seung Lee, Young Cheol Seo, and Kyung Cheol Choi: „Weavable and Highly Efficient Organic Light-Emitting Fibers for Wearable Electronics: A Scalable, Low-Temperature Process“. *Nano Letters*. **2018**. 18 (1), 347–356. doi:10.1021/acs.nanolett.7b04204.
- [14] Bernard Valeur and Mário N. Berberan-Santos: „Molecular Fluorescence. Principles and Applications“. Wiley-VCH. 2nd edition. **2012**.
- [15] Petr Klán and Jakob Wirz: „Photochemistry of Organic Compounds“. John Wiley & Sons Ltd. Chichester, UK. 1st edition. **2009**. doi:10.1002/9781444300017.
- [16] T. Smith and J. Guild: „The C.I.E. colorimetric standards and their use“. *Transactions of the Optical Society*. **1931**. 33 (3), 73–134. doi:10.1088/1475-4878/33/3/301.
- [17] N. Thejo Kalyani and S. J. Dhoble: „Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**. 44, 319–347. doi:10.1016/j.rser.2014.11.070.
- [18] Abhishek P. Kulkarni, Christopher J. Tonzola, Amit Babel, and Samson A. Jenekhe: „Electron transport materials for organic light-emitting diodes“. *Chem. Mater.* **2004**. 16 (23), 4556–4573. doi:10.1021/cm049473l.
- [19] Takuya Ogawa, Don Chan Cho, Kazue Kaneko, Tatsuo Mori, and Teruyoshi Mizutani: „Numerical analysis of the carrier behavior of organic light-emitting diode: Comparing a hopping conduction model with a SCLC model“. *Thin Solid Films*. **2003**. 438–439 (03), 171–176. doi:10.1016/S0040-6090(03)00729-6.
- [20] Michael Y. Wong and Eli Zysman-Colman: „Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes“. *Advanced Materials*. **2017**. 29 (22). doi:10.1002/adma.201605444.

- [21] Jwo Huei Jou, Sudhir Kumar, Abhishek Agrawal, Tsung Han Li, and Snehashis Sahoo: „Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes“. *Journal of Materials Chemistry C*. **2015**. 3 (13), 2974–3002. doi:10.1039/c4tc02495h.
- [22] Hisahiro Sasabe and Junji Kido: „Recent Progress in Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices“. *European Journal of Organic Chemistry*. **2013**. 2013 (34), 7653–7663. doi:10.1002/ejoc.201300544.
- [23] Leanne Paterson, Falk May, and Denis Andrienko: „Computer aided design of stable and efficient OLEDs“. *Journal of Applied Physics*. **2020**. 128 (16), 1–13. doi:10.1063/5.0022870.
- [24] Shao Yu Lu, Sukrit Mukhopadhyay, Robert Froese, and Paul M. Zimmerman: „Virtual Screening of Hole Transport, Electron Transport, and Host Layers for Effective OLED Design“. *Journal of Chemical Information and Modeling*. **2018**. 58 (12), 2440–2449. doi:10.1021/acs.jcim.8b00044.
- [25] William W. Parson: „Modern Optical Spectroscopy“. Springer-Verlag. 2nd edition. **2015**. doi:10.1007/978-3-662-46777-0.
- [26] Hartmut Yersin, Andreas F. Rausch, Rafał Czerwieńiec, Thomas Hofbeck, and Tobias Fischer: „The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs“. *Coordination Chemistry Reviews*. **2011**. 255 (21-22), 2622–2652. doi:10.1016/j.ccr.2011.01.042.
- [27] Peter W. Atkins and Julio de Paula: „Physikalische Chemie“. Wiley-VCH. 5th edition. **2013**.
- [28] Jianpu Wang, Alexei Chepelianskii, Feng Gao, and Neil C. Greenham: „Control of exciton spin statistics through spin polarization in organic optoelectronic devices“. *Nature Communications*. **2012**. 3, 1191–1196. doi:10.1038/ncomms2194.
- [29] Shah Nawaz, Sujith Sudheendran Swayamprabha, Mangey Ram Nagar, Rohit Ashok Kumar Yadav, Sanna Gull, Deepak Kumar Dubey, and Jwo Huei Jou: „Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes: An overview“. *J. Mater. Chem. C*. **2019**. 7 (24), 7144–7158. doi:10.1039/c9tc01712g.
- [30] Hitoshi Kuma and Chishio Hosokawa: „Blue fluorescent OLED materials and their application for high-performance devices“. *Science and Technology of Advanced Materials*. **2014**. 15 (3), 1–7. doi:10.1088/1468-6996/15/3/034201.
- [31] Jiun Haw Lee, Chia Hsun Chen, Pei Hsi Lee, Hung Yi Lin, Man Kit Leung, Tien Lung Chiu, and Chi Feng Lin: „Blue organic light-emitting diodes: Current status, challenges, and future outlook“. *Journal of Materials Chemistry C*. **2019**. 7 (20), 5874–5888. doi:10.1039/c9tc00204a.

- [32] Zhiyong Yang, Zhu Mao, Zongliang Xie, Yi Zhang, Siwei Liu, Juan Zhao, Jiarui Xu, Zhenguo Chi, and Matthew P. Aldred: „Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials“. *Chemical Society Reviews*. **2017**. 46 (3), 915–1016. doi:10.1039/C6CS00368K.
- [33] Malte C. Gather and Sebastian Reineke: „Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes“. *Journal of Photonics for Energy*. **2015**. 5 (1), 057607. doi:10.1117/1.JPE.5.057607.
- [34] Amin Salehi, Xiangyu Fu, Dong Hun Shin, and Franky So: „Recent Advances in OLED Optical Design“. *Advanced Functional Materials*. **2019**. 29 (15), 1–21. doi:10.1002/adfm.201808803.
- [35] Masashi Mamada, Ko Inada, Takeshi Komino, William J. Potscavage, Hajime Nakanotani, and Chihaya Adachi: „Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System“. *ACS Central Science*. **2017**. 3 (7), 769–777. doi:10.1021/acscentsci.7b00183.
- [36] Chin Yiu Chan, Masaki Tanaka, Yi Ting Lee, Yiu Wing Wong, Hajime Nakanotani, Takuji Hatakeyama, and Chihaya Adachi: „Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission“. *Nature Photonics*. **2021**. doi:10.1038/s41566-020-00745-z.
- [37] Qiming Peng, Ablikim Obolda, Ming Zhang, and Feng Li: „Organic Light-Emitting Diodes Using a Neutral π Radical as Emitter: The Emission from a Doublet“. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**. 54 (24), 7091–7095. doi:10.1002/anie.201500242.
- [38] Fernando B. Dias, Konstantinos N. Bourdakos, Vygintas Jankus, Kathryn C. Moss, Kiran T. Kamtekar, Vandana Bhalala, José Santos, Martin R. Bryce, and Andrew P. Monkman: „Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters“. *Advanced Materials*. **2013**. 25 (27), 3707–3714. doi:10.1002/adma.201300753.
- [39] Christian Torres Ziegenbein, Sascha Fröbel, Maria Glöß, Roberto S. Nobuyasu, Przemyslaw Data, Andrew Monkman, and Peter Gilch: „Triplet Harvesting with a Simple Aromatic Carbonyl“. *ChemPhysChem*. **2017**. 18 (17), 2305. doi:10.1002/cphc.201700914.
- [40] Xianfeng Qiao and Dongge Ma: „Nonlinear optoelectronic processes in organic optoelectronic devices: Triplet-triplet annihilation and singlet fission“. *Materials Science and Engineering R: Reports*. **2020**. 139, 100519. doi:10.1016/j.mser.2019.100519.

- [41] Yanqin Miao, Peng Tao, Long Gao, Xiangling Li, Liuwei Wei, Shujuan Liu, Hua Wang, Bingshe Xu, and Qiang Zhao: „Highly efficient chlorine functionalized blue iridium(III) phosphors for blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes with the external quantum efficiency exceeding 20%“. *Journal of Materials Chemistry C*. **2018**. 6 (25), 6656–6665. doi:10.1039/C8TC01098F.
- [42] Christel M. Marian: „Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules“. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. **2012**. 2 (2), 187–203. doi:10.1002/wcms.83.
- [43] Compound Interest (Andy Brunning). „A periodic table of element prices“. **2019**. <http://www.compoundchem.com/2019advent/day23/> (abgerufen am 23.02.2021).
- [44] Caroline Murawski, Karl Leo, and Malte C. Gather: „Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes“. *Advanced Materials*. **2013**. 25 (47), 6801–6827. doi:10.1002/adma.201301603.
- [45] Hiroki Uoyama, Kenichi Goushi, Katsuyuki Shizu, Hiroko Nomura, and Chihaya Adachi: „Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence“. *Nature*. **2012**. 492 (7428), 234–238. doi:10.1038/nature11687.
- [46] C. A. Parker and C. G. Hatchard: „Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin“. *Transactions of the Faraday Society*. **1961**. 57, 1894–1904. doi:10.1039/TF9615701894.
- [47] Hartmut Yersin and Uwe Monkowius: „Komplexe mit kleinen Singulett-Triplett-Energie-Abständen zur Verwendung in opto-elektronischen Bauteilen (Singulett-Harvesting-Effekt)“. Deutsches Patent- und Markenamt. **2008**. DE102008033563A1.
- [48] Ayataka Endo, Keigo Sato, Kazuaki Yoshimura, Takahiro Kai, Atsushi Kawada, Hiroshi Miyazaki, and Chihaya Adachi: „Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes“. *Applied Physics Letters*. **2011**. 98 (8), 10–13. doi:10.1063/1.3558906.
- [49] Fernando B. Dias, Thomas J. Penfold, and Andrew P. Monkman: „Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules“. *Methods and Applications in Fluorescence*. **2017**. 5 (1), 012001. doi:10.1088/2050-6120/aa537e.
- [50] Katsuyuki Shizu, Hiroyuki Tanaka, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, and Chihaya Adachi: „Strategy for designing electron donors for thermally activated delayed fluorescence emitters“. *Journal of Physical Chemistry C*. **2015**. 119 (3), 1291–1297. doi:10.1021/jp511061t.

- [51] Heather F. Higginbotham, Chih Lun Yi, Andrew P. Monkman, and Ken Tsung Wong: „Effects of Ortho-Phenyl Substitution on the rISC Rate of D-A Type TADF Molecules“. *Journal of Physical Chemistry C*. **2018**. 122 (14), 7627–7634. doi:10.1021/acs.jpcc.8b01579.
- [52] Thomas J. Penfold, Etienne Gindensperger, Chantal Daniel, and Christel M. Marian: „Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing“. *Chemical Reviews*. **2018**. 118 (15), 6975–7025. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00617.
- [53] Jamie Gibson, Andrew P. Monkman, and Thomas J. Penfold: „The Importance of Vibronic Coupling for Efficient Reverse Intersystem Crossing in Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules“. *ChemPhysChem*. **2016**. 17 (19), 2956–2961. doi:10.1002/cphc.201600662.
- [54] Takuya Miwa, Shosei Kubo, Katsuyuki Shizu, Takeshi Komino, Chihaya Adachi, and Hironori Kaji: „Blue organic light-emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters“. *Scientific Reports*. **2017**. 7 (1), 284. doi:10.1038/s41598-017-00368-5.
- [55] Kristoffer A. Thom, Felix Wieser, Kevin Diestelhorst, Anna Reiffers, Constantin Czekelius, Martin Kleinschmidt, Mario Bracker, Christel M. Marian, and Peter Gilch: „Acridones: Strongly Emissive HIGHrISC Fluorophores“. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2021**. 12 (24), 5703–5709. doi:10.1021/acs.jpcclett.1c01381.
- [56] Rafał Czerwieniec, Markus J. Leidl, Herbert H. H. Homeier, and Hartmut Yersin: „Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design“. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**. 325, 2–28. doi:10.1016/j.ccr.2016.06.016.
- [57] Jelena Föllner, Christian Ganter, Andreas Steffen, and Christel M. Marian: „Computer-Aided Design of Luminescent Linear N-Heterocyclic Carbene Copper(I) Pyridine Complexes“. *Inorganic Chemistry*. **2019**. 58 (9), 5446–5456. doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00334.
- [58] Dehua Hu, Liang Yao, Bing Yang, and Yuguang Ma: „Reverse intersystem crossing from upper triplet levels to excited singlet: A ‘hot excitation’ path for organic light-emitting diodes“. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. **2015**. 373 (2044). doi:10.1098/rsta.2014.0318.
- [59] T. Northey, T. Keane, J. Eng, and T. J. Penfold: „Understanding the potential for efficient triplet harvesting with

- hot excitons". *Faraday Discussions*. **2019**. 216, 395–413. doi:10.1039/c8fd00174j.
- [60] R. A. Keller: „Excited triplet — singlet intersystem crossing“. *Chemical Physics Letters*. **1969**. 3 (1), 27–29. doi:10.1016/0009-2614(69)80010-2.
- [61] Thérèse Wilson and Arthur M. Halpern: „A Kinetic Study of Sensitized 9,10-Dibromoanthracene Fluorescence Produced by Energy Transfer from Triplet Ketones. 1. Acetophenone as Donor“. *Journal of the American Chemical Society*. **1980**. 102 (24), 7272–7279. doi:10.1021/ja00544a019.
- [62] Thérèse Wilson and Arthur M. Halpern: „A Kinetic Study of Sensitized 9,10-Dibromoanthracene Fluorescence Produced by Energy Transfer from Triplet Ketones. 2. Acetone as Donor: Complications in Benzene“. *Journal of the American Chemical Society*. **1980**. 102 (24), 7279–7283. doi:10.1021/ja00544a020.
- [63] Luiz H. Catalani and Thérèse Wilson: „Energy Transfer from Triplet Acetophenones to 9,10-Dibromoanthracene (S_1). Role of Its Tn State“. *Journal of the American Chemical Society*. **1987**. 109 (24), 7458–7462. doi:10.1021/ja00258a033.
- [64] Weijun Li, Dandan Liu, Fangzhong Shen, Dongge Ma, Zhiming Wang, Tao Feng, Yuanxiang Xu, Bing Yang, and Yuguang Ma: „A Twisting Donor-Acceptor Molecule with an Intercrossed Excited State for Highly Efficient, Deep-Blue Electroluminescence“. *Advanced Functional Materials*. **2012**. 22 (13), 2797–2803. doi:10.1002/adfm.201200116.
- [65] Yuwei Xu, Pei Xu, Dehua Hu, and Yuguang Ma: „Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes“. *Chemical Society Reviews*. **2021**. 50 (2), 1030–1069. doi:10.1039/d0cs00391c.
- [66] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth, and P. Gilch: „On the unusual fluorescence properties of xanthone in water“. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2006**. 8 (29), 3432–3439. doi:10.1039/b603560d.
- [67] Torben Villnow, Gerald Ryseck, Vidisha Rai-Constapel, Christel M. Marian, and Peter Gilch: „Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: I. Experiments“. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2014**. 118 (50), 11696–11707. doi:10.1021/jp5099393.
- [68] Ramona Mundt, Torben Villnow, Christian Torres Ziegenbein, Peter Gilch, Christel Marian, and Vidisha Rai-Constapel: „Thioxanthone in apolar solvents: Ultrafast internal conversion precedes fast intersystem crossing“. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2016**. 18 (9), 6637–6647. doi:10.1039/c5cp06849e.

- [69] Torben Tobias Villnow: „Schnelle Interkombination aromatischer Carbonylverbindungen am Beispiel von Thioxanthon und Anthrachinon“. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2015**.
- [70] W. H. Melhuish: „Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: Effect of solvent and concentration of the fluorescent solute“. *Journal of Physical Chemistry*. **1961**. 65 (2), 229–235. doi:10.1021/j100820a009.
- [71] M. Siegmund and J. Bendig: „Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten von N-substituierten Acridonen“. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. **1978**. 82 (10), 1061–1068. doi:10.1002/bbpc.19780821008.
- [72] Vidisha Rai-Constapel and Christel M. Marian: „Solvent tunable photophysics of acridone: A quantum chemical perspective“. *RSC Advances*. **2016**. 6 (22), 18530–18537. doi:10.1039/c5ra27580f.
- [73] Christian Torres Ziegenbein: „Effiziente blaue OLED Emitter durch reverse Interkombination in aromatischen Carbonylverbindungen?“. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2018**.
- [74] Nicholas J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano: „Principles of Molecular Photochemistry. An Introduction“. University Science Books. **2009**.
- [75] Jianzhang Zhao, Wanhua Wu, Jifu Sun, and Song Guo: „Triplet photosensitizers: From molecular design to applications“. *Chemical Society Reviews*. **2013**. 42 (12), 5323–5351. doi:10.1039/c3cs35531d.
- [76] Anna Reiffers: „Zeitaufgelöste Spektroskopie zur Photophysik und Photochemie von Phthalimiden“. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2021**.
- [77] S. J. Strickler and Robert A. Berg: „Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules“. *The Journal of Chemical Physics*. **1962**. 37 (4), 814–822. doi:10.1063/1.1733166.
- [78] J. B. Birks and D. J. Dyson: „The relations between the fluorescence and absorption properties of organic molecules“. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. **1963**. 275 (1360), 135–148. doi:https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0159.
- [79] Julien Eng and Thomas J. Penfold: „Understanding and Designing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Beyond the Energy Gap Approximation“. *Chem. Rec.* **2020**. 20 (8), 831–856. doi:10.1002/trc.202000013.

- [80] Joseph R. Lakowicz: „Principles of fluorescence spectroscopy“. Springer, New York, USA. 3rd edition. 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4.
- [81] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli: „Subpicosecond measurements of polar solvation dynamics: Coumarin 153 revisited“. *Journal of Physical Chemistry*. 1995. 99 (48), 17311–17337. doi:10.1021/j100048a004.
- [82] Biman Bagchi and Biman Jana: „Solvation dynamics in dipolar liquids“. *Chemical Society Reviews*. 2010. 39 (6), 1936–1954. doi:10.1039/b902048a.
- [83] Christel M. Marian: „Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules“. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2021. 72 (1), 1–24. doi:10.1146/annurev-physchem-061020-053433.
- [84] M. A. El-Sayed: „Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics“. *The Journal of Chemical Physics*. 1963. 38 (12), 2834–2838. doi:10.1063/1.1733610.
- [85] Jörg Tatchen, Natalie Gilka, and Christel M. Marian: „Intersystem crossing driven by vibronic spin-orbit coupling: A case study on psoralen“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. 9 (38), 5209–5221. doi:10.1039/b706410a.
- [86] R. A. Marcus: „On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I“. *J. Chem. Phys.* 1956. 24 (5), 966–978. doi:10.1063/1.1742723.
- [87] G. L. Closs and J. R. Miller: „Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules“. *Science*. 1988. 240 (4851), 440–447. doi:10.1126/science.240.4851.440.
- [88] Norihiko Takeda and John R. Miller: „Inverted Region in Bimolecular Electron Transfer in Solution Enabled by Delocalization“. *J. Am. Chem. Soc.* 2020. 142 (42), 17997–18004. doi:10.1021/jacs.0c04780.
- [89] D. L. Dexter: „A theory of sensitized luminescence in solids“. *The Journal of Chemical Physics*. 1953. 21 (5), 836–850. doi:10.1063/1.1699044.
- [90] Harekrushna Sahoo: „Förster resonance energy transfer - A spectroscopic nanoruler: Principle and applications“. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2011. 12 (1), 20–30. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.05.001.
- [91] Sergei M. Bachilo and R. Bruce Weisman: „Determination of triplet quantum yields from triplet-triplet annihilation fluorescence“. *J. Phys. Chem. A*. 2000. 104 (33), 7713–7714. doi:10.1021/jp001877n.

- [92] D. Hertel, H. Bässler, R. Guentner, and U. Schert: „Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative“. *Journal of Chemical Physics*. **2001**. 115 (21), 10007–10013. doi:10.1063/1.1415446.
- [93] Vygintas Jankus, Murat Aydemir, Fernando B. Dias, and Andrew P. Monkman: „Generating light from upper excited triplet states: A contribution to the indirect singlet yield of a polymer oled, helping to exceed the 25% singlet exciton limit“. *Advanced Science*. **2015**. 3 (1), 1–6. doi:10.1002/advs.201500221.
- [94] Bernhard Dick and Bernhard Nickel: „Accessibility of the lowest quintet state of organic molecules through triplet-triplet annihilation; an INDO CI study“. *Chemical Physics*. **1983**. 78 (1), 1–16. doi:10.1016/0301-0104(83)87001-3.
- [95] Alexandre Haefele, Jörg Blumhoff, Rony S. Khnayzer, and Felix N. Castellano: „Getting to the (Square) root of the problem: How to make noncoherent pumped upconversion linear“. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**. 3 (3), 299–303. doi:10.1021/jz300012u.
- [96] Terry S. Carlton: „Why the lower-energy term of singlet dioxygen has a doubly occupied π^* orbital“. *J. Chem. Educ.* **2006**. 83 (3), 477–479. doi:10.1021/ed083p477.
- [97] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and T. Gandolfi: „Handbook of Photochemistry“. Taylor & Francis Inc. 3rd edition. **2006**.
- [98] Dieter Meschede: „Optik, Licht und Laser“. Vieweg+Teubner. Wiesbaden. 1st edition. **2008**. doi:10.1007/978-3-8348-9288-1.
- [99] Manfred Hesse, Herbert Meier, and Bernd Zeeh, editors: „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“. Georg Thieme Verlag. Stuttgart. 8th edition. **2012**. doi:10.1055/b-002-46984.
- [100] Claude Rullière: „Femtosecond Laser Pulses“. Springer. New York, USA. 1st edition. **2005**. doi:10.1007/b137908.
- [101] A. D. McNaught and A. Wilkinson: „The IUPAC Compendium of Chemical Terminology“. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). 2nd edition. **2019**. doi:10.1351/goldbook.
- [102] Josef Eisinger and Jorge Flores: „Front-face fluorometry of liquid samples“. *Analytical Biochemistry*. **1979**. 94 (1), 15–21. doi:10.1016/0003-2697(79)90783-8.
- [103] Stefan Landgraf: „Fluorescence Quantum Yields in Literature: A Database Study from 2016 References“. In *Central European Conference on Photochemistry*. Bad Hofgastein, Austria. **2018**.
- [104] Ute Resch-Genger and Knut Rurack: „Determination of the photoluminescence quantum yield of dilute dye solutions (IUPAC Technical Report)“. *Pure and Applied Chemistry*. **2013**. 85 (10), 2005–2026. doi:10.1351/PAC-REP-12-03-03.

- [105] Ute Resch-Genger and Paul C. DeRose: „Fluorescence standards: Classification, terminology, and recommendations on their selection, use, and production (IUPAC Technical Report)“. *Pure and Applied Chemistry*. **2010**. 82 (12), 2315–2335. doi:10.1351/PAC-REP-09-09-02.
- [106] Knut Rurack and Monika Spieles: „Fluorescence quantum yields of a series of red and near-infrared dyes emitting at 600–1000 nm“. *Analytical Chemistry*. **2011**. 83 (4), 1232–1242. doi:10.1021/ac101329h.
- [107] Albert M. Brouwer: „Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)“. *Pure and Applied Chemistry*. **2011**. 83 (12), 2213–2228. doi:10.1351/PAC-REP-10-09-31.
- [108] Rudi Berera, Rienk van Grondelle, and John T.M. Kennis: „Ultrafast transient absorption spectroscopy: Principles and application to photosynthetic systems“. *Photosynth. Res.* **2009**. 101, 105–118. doi:10.1007/s11120-009-9454-y.
- [109] B. Amand and R. Bensasson: „Determination of triplet quantum yields by laser flash absorption spectroscopy“. *Chem. Phys. Lett.* **1975**. 34 (1), 44–48. doi:10.1016/0009-2614(75)80197-7.
- [110] Audrius Dubietis, Gintaras Tamošauskas, Rosvaldas Šuminas, Vytautas Jukna, and Arnaud Couairon: „Ultrafast supercontinuum generation in bulk condensed media“. *Lith. J. Phys.* **2017**. 57 (3), 113–157.
- [111] Johanna Brazard, Laurie A. Bizimana, and Daniel B. Turner: „Accurate convergence of transient-absorption spectra using pulsed lasers“. *Rev. Sci. Instrum.* **2015**. 86 (5), 053106. doi:10.1063/1.4921479.
- [112] „LP980 User Guide“. Edinburgh Instruments Ltd. Livingston. **2019**.
- [113] Haik Chosrowjan, Seiji Taniguchi, and Fumio Tanaka: „Ultrafast fluorescence upconversion technique and its applications to proteins“. *FEBS Journal*. **2015**. 282 (16), 3003–3015. doi:10.1111/febs.13180.
- [114] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch: „A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy“. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2003**. 76 (8), 809–814. doi:10.1007/s00340-003-1230-7.
- [115] Carsten Rothe and Andy P. Monkman: „Triplet exciton migration in a conjugated polyfluorene“. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. **2003**. 68 (7), 1–11. doi:10.1103/PhysRevB.68.075208.

- [116] Princeton Instruments, a division of Roper Scientific, Inc.: „PI-MAX System Manual“. 2004.
- [117] Wolfgang Becker: „Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques“. volume 81 of *Springer Series in Chemical Physics*. Springer. Berlin und Heidelberg. 2005. doi:10.1007/3-540-28882-1.
- [118] Michael Wahl: „Time-Correlated Single Photon Counting“. Technical report. PicoQuant GmbH. 2014.
- [119] „Time-resolved fluorescence lifetime measurements“. Technical report. Horiba Scientific. 2012.
- [120] Michael W. Davidson and The Florida State University. „Molecular Expressions“. <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/digitalimaging/photomultiplier/sideonpmt/index.html> (abgerufen am 15.03.2021).
- [121] „Photomultiplier Tubes“. Technical report. Hamamatsu Photonics K.K. Japan. 2007.
- [122] „Flash photolysis system“. Technical report. Hamamatsu Photonics K.K. Japan. 2015.
- [123] M. Lesser: „Charge coupled device (CCD) image sensors“. *High Performance Silicon Imaging - Fundamentals and Applications of CMOS and CCD Sensors*. 2014. pages 78–97. doi:10.1533/9780857097521.1.78.
- [124] Rongqing Hui: „Photodetectors“. In *Introduction to Fiber-Optic Communications*. pages 125–154. Elsevier. 2020. doi:10.1016/b978-0-12-805345-4.00004-4.
- [125] Ivo H. M. Van Stokkum, Delmar S. Larsen, and Rienk Van Grondelle: „Global and target analysis of time-resolved spectra“. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*. 2004. 1657 (2-3), 82–104. doi:10.1016/j.bbabi.2004.04.011.
- [126] Henning Marciniak and Stefan Lochbrunner: „On the interpretation of decay associated spectra in the presence of time dependent spectral shifts“. *Chemical Physics Letters*. 2014. 609, 184–188. doi:10.1016/j.cplett.2014.05.006.
- [127] Ron Simkovitch, Rinat Gepshtein, and Dan Huppert: „Fast Photoinduced Reactions in the Condensed Phase Are Nonexponential“. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2015. 119 (10), 1797–1812. doi:10.1021/jp508856k.
- [128] H. Satzger and W. Zinth: „Visualization of transient absorption dynamics - Towards a qualitative view of complex reaction kinetics“. *Chemical Physics*. 2003. 295 (3), 287–295. doi:10.1016/j.chemphys.2003.08.012.

-
- [129] Nikola Dordević, Joseph S. Beckwith, Maksym Yarema, Olesya Yarema, Arnulf Rosspointner, Nuri Yazdani, Juerg Leuthold, Eric Vauthey, and Vanessa Wood: „Machine Learning for Analysis of Time-Resolved Luminescence Data“. *ACS Photonics*. **2018**. 5 (12), 4888–4895. doi:10.1021/acsp Photonics.8bo1047.
- [130] Ramona Mundt: „Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie an kurzlebigen UV-Chromophoren“. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2016**.
- [131] Sascha Fröbel: „Ultraschnelle Prozesse bei der therapeutisch genutzten Photochemie von Psoralenen in DNA“. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2016**.
- [132] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski: „Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy“. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. **2002**. 74 (1), 19–27. doi:10.1007/s003400100750.
- [133] A. D. Buckingham: „Birefringence Resulting from the Application of an Intense Beam of Light to an Isotropic Medium“. *Proceedings of the Physical Society. Section B*. **1956**. 69 (3), 344–349. doi:10.1088/0370-1301/69/3/309.
- [134] P. P. Ho and R. R. Alfano: „Optical Kerr effect in liquids“. *Physical Review A*. **1979**. 20 (5), 2170–2187. doi:10.1103/PhysRevA.20.2170.
- [135] Roberto Righini: „Ultrafast Optical Kerr Effect in Liquids and Solids“. *Science*. **1993**. 262 (5138), 1386–1390. doi:10.1126/science.262.5138.1386.
- [136] Dirk Poelman and Philippe Frederic Smet: „Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: A critical review“. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2003**. 36 (15), 1850–1857. doi:10.1088/0022-3727/36/15/316.
- [137] „Optical Glass Data Sheets“. Technical report. Schott AG. **2014**.
- [138] Jonathan Mooney and Patanjali Kambhampati: „Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra“. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**. 4 (19), 3316–3318. doi:10.1021/jz401508t.
- [139] Jonathan Mooney and Patanjali Kambhampati: „Correction to “Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra”“. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**. 5 (20), 3497–3497. doi:10.1021/jz502066v.
- [140] Anna Reiffers, Christian Torres Ziegenbein, Alyn Engelhardt, Ralf Kühnemuth, Peter Gilch, and Constantin Czekelius: „Impact of Mono-Fluorination on the Photophysics of the Flavin

- Chromophore". *Photochemistry and Photobiology*. **2018**. 94 (4), 667–676. doi:10.1111/php.12921.
- [141] Ramona Mundt, Christian Torres Ziegenbein, Sascha Fröbel, Oliver Weingart, and Peter Gilch: „Femtosecond spectroscopy of calcium dipicolinate - A major component of bacterial spores". *Journal of Physical Chemistry B*. **2016**. 120 (35), 9376–9386. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06230.
- [142] Matthew Newville, Till Stensitzki, Daniel B. Allen, and Antonino Ingargiola. „LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python". **2014**.
- [143] Pauli Virtanen, Ralf Gommers, Travis E. Oliphant, Matt Haberland, Tyler Reddy, David Cournapeau, Evgeni Burovski, Pearu Peterson, Warren Weckesser, Jonathan Bright, Stéfan J. van der Walt, Matthew Brett, Joshua Wilson, K. Jarrod Millman, Nikolay Mayorov, Andrew R. J. Nelson, Eric Jones, Robert Kern, Eric Larson, C. J. Carey, İlhan Polat, Yu Feng, Eric W. Moore, Jake VanderPlas, Denis Laxalde, Josef Perktold, Robert Cimrman, Ian Henriksen, E. A. Quintero, Charles R. Harris, Anne M. Archibald, Antônio H. Ribeiro, Fabian Pedregosa, Paul van Mulbregt, Aditya Vijaykumar, Alessandro Pietro Bardelli, Alex Rothberg, Andreas Hilboll, Andreas Kloeckner, Anthony Scopatz, Antony Lee, Ariel Rokem, C. Nathan Woods, Chad Fulton, Charles Masson, Christian Häggström, Clark Fitzgerald, David A. Nicholson, David R. Hagen, Dmitrii V. Pasechnik, Emanuele Olivetti, Eric Martin, Eric Wieser, Fabrice Silva, Felix Lenders, Florian Wilhelm, G. Young, Gavin A. Price, Gert Ludwig Ingold, Gregory E. Allen, Gregory R. Lee, Hervé Audren, Irvin Probst, Jörg P. Dietrich, Jacob Silterra, James T. Webber, Janko Slavič, Joel Nothman, Johannes Buchner, Johannes Kulick, Johannes L. Schönberger, José Vinícius de Miranda Cardoso, Joscha Reimer, Joseph Harrington, Juan Luis Cano Rodríguez, Juan Nunez-Iglesias, Justin Kuczynski, Kevin Tritz, Martin Thoma, Matthew Newville, Matthias Kümmerer, Maximilian Bolingbroke, Michael Tartre, Mikhail Pak, Nathaniel J. Smith, Nikolai Nowaczyk, Nikolay Shebanov, Oleksandr Pavlyk, Per A. Brodtkorb, Perry Lee, Robert T. McGibbon, Roman Feldbauer, Sam Lewis, Sam Tygier, Scott Sievert, Sebastiano Vigna, Stefan Peterson, Surhud More, Tadeusz Pudlik, Takuya Oshima, Thomas J. Pingel, Thomas P. Robitaille, Thomas Spura, Thouis R. Jones, Tim Cera, Tim Leslie, Tiziano Zito, Tom Krauss, Utkarsh Upadhyay, Yaroslav O. Halchenko, and Yoshiki Vázquez-Baeza: „SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python". *Nature Methods*. **2020**. 17 (3), 261–272. doi:10.1038/s41592-019-0686-2.
- [144] Charles R. Harris, K. Jarrod Millman, Stéfan J. van der Walt, Ralf Gommers, Pauli Virtanen, David Cournapeau, Eric Wieser, Julian Taylor, Sebastian Berg, Nathaniel J. Smith, Robert

- Kern, Matti Pícus, Stephan Hoyer, Marten H. van Kerkwijk, Matthew Brett, Allan Haldane, Jaime Fernández del Río, Mark Wiebe, Pearu Peterson, Pierre Gérard-Marchant, Kevin Sheppard, Tyler Reddy, Warren Weckesser, Hameer Abbasi, Christoph Gohlke, and Travis E. Oliphant: „Array programming with NumPy“. *Nature*. **2020**. 585 (7825), 357–362. doi:10.1038/s41586-020-2649-2.
- [145] Donald W. Marquardt: „An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters“. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. **1963**. 11 (2), 431–441. doi:10.1137/0111030.
- [146] Kevin Diestelhorst: „Neuartige OLED-Emitter als Partner in Energietransferprozessen“. Masterarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2020**.
- [147] Torsten Lechner: „Diverse Strategien zu effizienten bathochrom absorbierenden photolabilen Schutzgruppen“. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2012**.
- [148] Katsumi Nakamaru: „Solvent Effect on the Nonradiative Deactivation of the Excited State of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Ion“. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **1982**. 55 (5), 1639–1640. doi:10.1246/bcsj.55.1639.
- [149] C. A. Parker and W. J. Barnes: „Some experiments with spectrofluorimeters and filter fluorimeters“. *The Analyst*. **1957**. 82 (978), 606–618. doi:10.1039/AN9578200606.
- [150] C. A. Parker and W. T. Rees: „Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency“. *The Analyst*. **1960**. 85 (1013), 587–600. doi:10.1039/AN9608500587.
- [151] John F. Holland, Richard E. Teets, Patrick M. Kelly, and Andrew Timnick: „Correction of right-angle fluorescence measurements for the absorption of excitation radiation“. *Anal. Chem.* **1977**. 49 (6), 706–710. doi:10.1021/ac50014a011.
- [152] D. R. Christmann, S. R. Crouch, J. F. Holland, and Andrew Timnick: „Correction of right-angle molecular fluorescence measurements for absorption of fluorescence radiation“. *Anal. Chem.* **1980**. 52 (2), 291–295. doi:10.1021/ac50052a019.
- [153] Kenneth W. Street: „Fluorescence inner filtering in double-pass cell configurations. Part 1. Primary inner filtering“. *The Analyst*. **1985**. 110 (9), 1169. doi:10.1039/an9851001169.
- [154] Kenneth W. Street: „Fluorescence inner filtering in double-pass cell configurations. Part 2. Validity of assumptions for primary inner filtering diagnosis“. *The Analyst*. **1987**. 112 (2), 167. doi:10.1039/an9871200167.

- [155] Kenneth W. Street and Marian Tarver: „Fluorescence inner filtering in double-pass cell configurations. Part 3. Secondary inner filtering“. *The Analyst*. **1987**. 112 (6), 921. doi:10.1039/an9871200921.
- [156] Kenneth W. Street and Marian Tarver: „Fluorescence inner filtering in double-pass cell configurations. Part 4. Interdependence of primary and secondary inner filtering“. *The Analyst*. **1988**. 113 (2), 347. doi:10.1039/an9881300347.
- [157] Mikael Kubista, Robert Sjöback, Svante Eriksson, and Bo Albinsson: „Experimental correction for the inner-filter effect in fluorescence spectra“. *The Analyst*. **1994**. 119 (3), 417–419. doi:10.1039/AN9941900417.
- [158] Anna Reiffers, Christian Torres Ziegenbein, Luiz Schubert, Janina Diekmann, Kristoffer A. Thom, Ralf Kühnemuth, Axel Griesbeck, Oliver Weingart, and Peter Gilch: „On the large apparent Stokes shift of phthalimides“. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2019**. 21 (9), 4839–4853. doi:10.1039/c8cp07795a.
- [159] Kristoffer A. Thom, Tom Förster, Oliver Weingart, Shimpei Goto, Youhei Takeda, Satoshi Minakata, and Peter Gilch: „The Photophysics of Dibenzo[a,j]phenazine“. *ChemPhotoChem*. **2021**. 5 (4), 335–347. doi:10.1002/cptc.202000250.
- [160] Maria Gloß: „Reverse Interkombination in aromatischen Carbonylen Danksagung“. Masterarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2016**.
- [161] Kristoffer A. Thom: „Effiziente OLED-Emitter basierend auf oberen Tripletzuständen aromatischer Carbonyle“. Masterarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2017**.
- [162] J. Christopher Dalton and Frederick C. Montgomery: „Solvent Effects on Thioxanthone Fluorescence“. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**. 96 (19), 6230–6232. doi:10.1021/ja00826a072.
- [163] C. Ley, F. Morlet-Savary, P. Jacques, and J. P. Fouassier: „Solvent dependence of the intersystem crossing kinetics of thioxanthone“. *Chem. Phys.* **2000**. 255 (2-3), 335–346. doi:10.1016/S0301-0104(00)00056-2.
- [164] Gonzalo Angulo, Luis Serrano-Andrés, Jakob Grilj, Eric Vauthey, Óscar Rubio-Pons, and Patrice Jacques: „Ultrafast decay of the excited singlet states of thioxanthone by internal conversion and intersystem crossing“. *ChemPhysChem*. **2010**. 11 (2), 480–488. doi:10.1002/cphc.200900654.
- [165] Vidisha Rai-Constapel, Torben Villnow, Gerald Ryseck, Peter Gilch, and Christel M. Marian: „Chimeric behavior of excited thioxanthone in protic solvents: II. Theory“. *Journal of Physical Chemistry A*. **2014**. 118 (50), 11708–11717. doi:10.1021/jp5099415.

- [166] Surajit Kayal, Khokan Roy, Yapamanu Adithya Lakshmana, and Siva Umopathy: „Ultrafast Raman Loss Spectroscopy Unravels the Dynamics in Entangled Singlet and Triplet States in Thioxanthone“. *J. Phys. Chem. A*. **2018**. 122 (29), 6048–6054. doi:10.1021/acs.jpca.8b04310.
- [167] Luca A. Andronico, Arianna Quintavalla, Marco Lombardo, Mara Mirasoli, Massimo Guardigli, Claudio Trombini, and Aldo Roda: „Synthesis of 1,2-Dioxetanes as Thermochemiluminescent Labels for Ultrasensitive Bioassays: Rational Prediction of Olefin Photooxygenation Outcome by Using a Chemometric Approach“. *Chemistry - A European Journal*. **2016**. 22 (50), 18156–18168. doi:10.1002/chem.201603765.
- [168] Luke D. Elliott, Surajit Kayal, Michael W. George, and Kevin Booker-Milburn: „Rational Design of Triplet Sensitizers for the Transfer of Excited State Photochemistry from UV to Visible“. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**. 142 (35), 14947–14956. doi:10.1021/jacs.0c05069.
- [169] Begoña Milián Medina, David Beljonne, Hans Joachim Egelhaaf, and Johannes Gierschner: „Effect of fluorination on the electronic structure and optical excitations of π -conjugated molecules“. *J. Chem. Phys.* **2007**. 126 (11). doi:10.1063/1.2713096.
- [170] D. G. Streets and Gerald P. Ceasar: „Inductive and mesomeric effects on the π orbitals of halobenzenes“. *Mol. Phys.* **1973**. 26 (4), 1037–1052. doi:10.1080/00268977300102271.
- [171] Mario Bracker, Fabian Dinkelbach, Oliver Weingart, and Martin Kleinschmidt: „Impact of fluorination on the photophysics of the flavin chromophore: A quantum chemical perspective“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**. 21 (19), 9912–9923. doi:10.1039/c9cp00805e.
- [172] Krzysztof Dobek, Jerzy Karolczak, and Jacek Kubicki: „Temperature effects on excitation and deactivation processes of coumarin 102. A comparison with coumarin 153“. *Dyes and Pigments*. **2014**. 100 (1), 222–231. doi:10.1016/j.dyepig.2013.09.008.
- [173] Boiko Cohen, Carlos E. Crespo-Hernández, and Bern Kohler: „Strickler–Berg analysis of excited singlet state dynamics in DNA and RNA nucleosides“. *Faraday Discuss.* **2004**. 127, 137–147. doi:10.1039/B316939A.
- [174] Janina Bertling, Kristoffer A. Thom, Sarah Geenen, Hannah Jeuken, Lysander Presser, Thomas J. J. Müller, and Peter Gilch: „Synthesis and Photophysics of Water-Soluble Psoralens with Red-Shifted Absorption“. *Photochemistry and Photobiology*. **2021**. 97 (6), 1534–1547. doi:10.1111/php.13480.

- [175] Zbigniew R. Grabowski, Krystyna Rotkiewicz, and Wolfgang Rettig: „Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures“. *Chem. Rev.* **2003**. 103 (10), 3899–4031. doi:10.1021/cr940745l.
- [176] Elisabeth K. Hill, Andrew J. De Mello, Helen Birrell, Joanne Charlwood, and Patrick Camilleri: „Steady state and time-resolved fluorescence of 2-aminoacridone sugar derivatives“. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2*. **1998**. (11), 2337–2341. doi:10.1039/a806404k.
- [177] Shunsuke Sasaki, Gregor P.C. Drummen, and Gen Ichi Konishi: „Recent advances in twisted intramolecular charge transfer (TICT) fluorescence and related phenomena in materials chemistry“. *J. Mater. Chem. C*. **2016**. 4 (14), 2731–2743. doi:10.1039/c5tc03933a.
- [178] Yi Jyun Lien, Tzu Chieh Lin, Chun Chieh Yang, Yu Cheng Chiang, Chih Hao Chang, Shih Hung Liu, Yi Ting Chen, Gene Hsiang Lee, Pi Tai Chou, Chin Wei Lu, and Yun Chi: „First N-Borylated Emitters Displaying Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence and High-Performance OLEDs“. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**. 9 (32), 27090–27101. doi:10.1021/acsami.7b08258.
- [179] Yoshifumi Maegawa, Norihiro Mizoshita, Takao Tani, and Shinji Inagaki: „Transparent and visible-light harvesting acridone-bridged mesostructured organosilica film“. *J. Mater. Chem.* **2010**. 20 (21), 4399–4403. doi:10.1039/c0jm00275e.
- [180] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber, and P. Gilch: „Ultrafast quenching of the xanthone triplet by energy transfer: New insight into the intersystem crossing kinetics“. *Journal of Physical Chemistry A*. **2004**. 108 (46), 10072–10079. doi:10.1021/jp047583.
- [181] Y. H. Meyer, R. Astier, and J. M. Leclercq: „Triplet-Triplet Spectroscopy of Polyacenes“. *J. Chem. Phys.* **1972**. 56 (2), 801–815. doi:10.1063/1.1677234.
- [182] Masanori Sakamoto, Xichen Cai, Michihiro Hara, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima: „Intermolecular electron transfer from naphthalene derivatives in the higher triplet excited states“. *Journal of the American Chemical Society*. **2004**. 126 (31), 9709–9714. doi:10.1021/ja049948+.
- [183] Ian Carmichael, W. P. Helman, and G. L. Hug: „Extinction Coefficients of Triplet-Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases: A Least-Squares Analysis“. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. **1987**. 16 (2), 239–260. doi:10.1063/1.555782.

- [184] E. G. Patrick Bos, Rien van de Weygaert, Klaus Dolag, and Valeria Pettorino: „The darkness that shaped the void: Dark energy and cosmic voids“. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. **2012**. 426 (1), 440–461. doi:10.1111/j.1365-2966.2012.21478.x.
- [185] The Pokemon Company International, Inc. „The Official Pokédex: #24: Arbok“. <https://www.pokemon.com/de/pokedex/arbok>.
- [186] Florian Hyseni: „Verzögerte Fluoreszenz nach Triplettenenergie-transfer“. Bachelorarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2016**.
- [187] Z. B. Alfassi and C. M. Previtali: „Triplet state properties of dichlorobenzene“. *Journal of Photochemistry*. **1985**. 30 (2), 127–132. doi:10.1016/0047-2670(85)85019-X.
- [188] Kenichiro Nakamura: „Radiationless processes in fluorobenzene“. *The Journal of Chemical Physics*. **1971**. 54 (10), 4160–4164. doi:10.1063/1.1674652.
- [189] D. Phillips: „Substituent effects in the photochemistry of benzene vapour“. *Journal of Photochemistry*. **1972**. 1 (2), 97–146. doi:10.1016/0047-2670(72)85001-9.
- [190] Yves Beauchamp and Gilles Durocher: „Processus radiatif et non-radiatif de l'état premier singulet excité chez les dérivés fluorés du benzène en solution dans l'éthanol“. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. **1976**. 32 (2), 269–276. doi:10.1016/0584-8539(76)80077-3.
- [191] Dominik Florian Wöll: „Neue photolabile Schutzgruppen mit intramolekularer Sensibilisierung – Synthese, photokinetische Charakterisierung und Anwendung für die DNA-Chip-Synthese“. Dissertation. Universität Konstanz. **2006**.
- [192] Paul D. Wood and Robert W. Redmond: „Triplet state interactions between nucleic acid bases in solution at room temperature: Intermolecular energy and electron transfer“. *Journal of the American Chemical Society*. **1996**. 118 (18), 4256–4263. doi:10.1021/ja954340+.
- [193] C. Salet and R. Bensasson: „Studies on Thymine and Uracil Triplet Excited State in Acetonitrile and Water“. *Photochemistry and Photobiology*. **1975**. 22 (6), 231–235. doi:10.1111/j.1751-1097.1975.tb06741.x.
- [194] G. Lancelot and C. Helene: „Spin-orbit coupling in sulphur-containing purine and pyrimidine derivatives. A comparison of caffeine and 6-thiocaffeine“. *Chemical Physics Letters*. **1971**. 9 (4), 327–331. doi:10.1016/0009-2614(71)80232-4.

- [195] Qiang Wei, Nannan Fei, Amjad Islam, Tao Lei, Ling Hong, Ruixiang Peng, Xi Fan, Liang Chen, Pingqi Gao, and Ziyi Ge: „Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices“. *Advanced Optical Materials*. **2018**. 6 (20), 1–31. doi:10.1002/adom.201800512.
- [196] S. Premi, S. Wallisch, C. M. Mano, A. B. Weiner, A. Bacchiocchi, K. Wakamatsu, E. J. H. Bechara, R. Halaban, T. Douki, and D. E. Brash: „Chemiexcitation of melanin derivatives induces DNA photoproducts long after UV exposure“. *Science*. **2015**. 347 (6224), 842–847. doi:10.1126/science.1256022.
- [197] Luiz H. Catalani, Thérèse Wilson, and Etelvino J. H. Bechara: „Two Water-Soluble Fluorescence Probes for Chemiexcitation Studies: Sodium 9,10-dibromo- and 9, 10-diphenylanthracene-2-sulfonate. Synthesis, Properties and Application to Triplet Acetone and Tetramethyldioxetane“. *Photochemistry and Photobiology*. **1987**. 45 (2), 273–281. doi:10.1111/j.1751-1097.1987.tb05375.x.
- [198] William G. Herkstroeter, Angelo A. Lamola, and George S. Hammond: „Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXVIII. Values of Triplet Excitation energies of Selected Sensitizers“. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**. 86 (21), 4537–4540. doi:10.1021/ja01075a005.
- [199] Xiuli Dong, Jiayuan Tang, and Xiangming Chen: „Sensitive determination of malondialdehyde in rat prostate by high performance liquid chromatography with fluorescence detection“. *Sci. Rep.* **2020**. 10 (1), 1–7. doi:10.1038/s41598-020-61074-3.
- [200] Dominik Wöll, Stefan Laimgruber, Marina Galetskaya, Julia Smirnova, Wolfgang Pfeleiderer, Björn Heinz, Peter Gilch, and Ulrich E. Steiner: „On the mechanism of intramolecular sensitization of photocleavage of the 2-(2-nitrophenyl)propoxycarbonyl (NPPOC) protecting group“. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**. 129 (40), 12148–12158. doi:10.1021/ja072355p.
- [201] Graham C.R. Ellis-Davies: „Caged compounds: Photorelease technology for control of cellular chemistry and physiology“. *Nat. Methods*. **2007**. 4 (8), 619–628. doi:10.1038/nmeth1072.
- [202] Michael M. Lerch, Mickel J. Hansen, Willem A. Velema, Wiktor Szymanski, and Ben L. Feringa: „Orthogonal photoswitching in a multifunctional molecular system“. *Nat. Commun.* **2016**. 7 (1), 12054. doi:10.1038/ncomms12054.
- [203] G. Ulrich Nienhaus and Jörg Wiedenmann: „Structure, dynamics and optical properties of fluorescent proteins: Perspectives for marker development“. *ChemPhysChem*. **2009**. 10 (9-10), 1369–1379. doi:10.1002/cphc.200800839.

- [204] Benedikt Bendel: „Spektroskopie von Acridonen in niedermolekularen OLED-Matrizen“. Bachelorarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf. **2019**.
- [205] Filipp Furche and Reinhart Ahlrichs: „Adiabatic time-dependent density functional methods for excited state properties“. *Journal of Chemical Physics*. **2002**. 117 (16), 7433–7447. doi:10.1063/1.1508368.
- [206] Sree Ganesh Balasubramani, Guo P. Chen, Sonia Coriani, Michael Diedenhofen, Marius S. Frank, Yannick J. Franzke, Filipp Furche, Robin Grotjahn, Michael E. Harding, Christof Hättig, Arnim Hellweg, Benjamin Helmich-Paris, Christof Holzner, Uwe Huniar, Martin Kaupp, Alireza Marefat Khah, Sarah Karbalaee Khani, Thomas Müller, Fabian Mack, Brian D. Nguyen, Shane M. Parker, Eva Perlt, Dmitriy Rappoport, Kevin Reiter, Saswata Roy, Matthias Rückert, Gunnar Schmitz, Marek Sierka, Enrico Tapavicza, David P. Tew, Christoph van Wüllen, Vamsee K. Voora, Florian Weigend, Artur Wodyński, and Jason M. Yu: „TURBOMOLE: Modular program suite for ab initio quantum-chemical and condensed-matter simulations“. *The Journal of Chemical Physics*. **2020**. 152 (18), 184107. doi:10.1063/5.0004635.
- [207] TURBOMOLE V7.0 2015, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [208] Christel M. Marian, Adrian Heil, and Martin Kleinschmidt: „The DFT/MRCI method“. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2019**. 9 (2), 1–31. doi:10.1002/wcms.1394.
- [209] Martin Kleinschmidt, Jörg Tatchen, and Christel M. Marian: „Spin-orbit coupling of DFT/MRCI wavefunctions: Method, test calculations, and application to thiophene“. *J. Comput. Chem.* **2002**. 23 (8), 824–833. doi:10.1002/jcc.10064.
- [210] Mario Bracker, Christel M. Marian, and Martin Kleinschmidt: „Internal conversion of singlet and triplet states employing numerical DFT/MRCI derivative couplings: Implementation, tests, and application to xanthone“. *The Journal of Chemical Physics*. **2021**. 155 (1), 014102. doi:10.1063/5.0056182.
- [211] Mihajlo Etinski, Jörg Tatchen, and Christel M. Marian: „Time-dependent approaches for the calculation of inter-system crossing rates“. *J. Chem. Phys.* **2011**. 134 (15). doi:10.1063/1.3575582.
- [212] Andreas Klamt: „Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena“. *Journal of Physical Chemistry*. **1995**. 99 (7), 2224–2235. doi:10.1021/j100007a062.

- [213] Johannes Neugebauer, Markus Reiher, Carsten Kind, and Bernd A. Hess: „Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules - Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene“. *J. Comput. Chem.* **2002**. 23 (9), 895–910. doi:10.1002/jcc.10089.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Spektrum eines schwarzen Strahlers bei verschiedenen Temperaturen	4
1.2	CIE-Normfarbraum	5
1.3	Allgemeiner Aufbau von OLEDs	6
1.4	Multiplizität eines Zweielektronensystems	7
1.5	Funktionsprinzipien von OLED-Emittern	10
1.6	Gegenüberstellung von CT- und lokalen Anregungen .	12
1.7	Funktionsprinzip des HIGHrISC-Ansatzes	12
1.8	Struktur aromatischer Carbonyle im Sinne dieser Arbeit: Xanthon, Thioxanthon, Acridon	14
2.1	Jablonski-Diagramm	16
2.2	Verdeutlichung des Franck-Condon-Prinzips	16
2.3	Entstehung der Bild-Spiegelbild-Beziehung	20
2.4	Ursache der Solvatochromie	21
2.5	Ursache der dielektrischen Relaxation	21
2.6	Illustration der Marcus-Theorie	25
2.7	Logarithmische Auftragung der Ratenkonstante k_{ET} gegen die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0	26
2.8	Schematische Darstellung des Energietransfermechanismus nach Dexter	26
2.9	Schematische Darstellung des Förster-Resonanzenergietransfers	27
3.1	Veranschaulichung der Modenkopplung	34
3.2	Definition der Absorption über die Intensitäten vor und hinter der Probe	35
3.3	RA-Geometrie zur Fluoreszenzdetektion	36
3.4	Lineare Geometrie zur Fluoreszenzdetektion	36
3.5	FF-Geometrie zur Fluoreszenzdetektion	36
3.6	Einfluss der Gate-Zeit auf die detektierten Signalhöhen	41
3.7	Funktionsprinzip des Einzelphotonenzählens	42
3.8	Schematischer Aufbau eines Photomultipliers	43
3.9	Schematische Zeichnung einer MCP und vergrößerter Ausschnitt der Sekundärelektronenvervielfachung innerhalb eines Kanals	44
4.1	Schematische Darstellung des Kerr-Gates	50
4.2	Schematische Darstellung des fsTA-Aufbaus	51

4.3	Messprinzip des 4er-Modus im fsTA-Experiment . . .	52
4.4	Screenshot aus dem <i>Gate Correction Setup Dialog</i> der Auswertesoftware für fsTA-Messungen	53
4.5	Messprinzip des 2er- und 3er-Modus im nsTA-Experiment	54
4.6	Verfahren zur Bestimmung von Differenzabsorptionskoeffizienten	56
5.1	Schematische Darstellung des nsFl-Aufbaus	62
5.2	Timing des nsFl-Experiments: Signalverläufe eines Pulsensembles gegen die Zeit	63
5.3	Instrumentenfunktion des nsFl-Experiments	64
5.4	Untersignalsignal bei verschiedenen MCP-Verstärkungen, Integrationszeiten und Akkumulationen	65
5.5	Abhängigkeit der Signalintensität von der Anzahl der Akkumulationen	65
5.6	Abhängigkeit der Signalintensität von der Integrationszeit	66
5.7	Abhängigkeit der Signalintensität von der MCP-Spannung	67
5.8	Auswirkung der Korrektur auf Intensitätsschwankungen des Lasers	67
5.9	Verlauf der spektral integrierten Emission als Funktion der Zeit	68
6.1	Strahlengeometrie verschiedener Detektionsanordnungen	73
6.2	Qualitativer Funktionsverlauf von $f_{lin}(A)$, $f_{abs}(A)$ und $f_{prim}(A)$ gegen die effektive Absorption	73
6.3	Einfluss des Detektionsorts auf die Fluoreszenzintensität	74
6.4	Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der optischen Dichte in einer 1 cm- und 0,5 mm-Küvette	74
6.5	Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der optischen Dichte bei verschiedenen Detektionsgeometrien	75
6.6	Verdeutlichung der unterschiedlichen Stokes-Shifts von MP, AC und DBPHZ	76
6.7	Simulationen zum Einfluss der Reabsorption	77
7.1	Zustandsdiagramm von TX in Methanol gemäß experimenteller Ergebnisse	79
7.2	Zustandsdiagramm von TX in Cyclohexan gemäß quantenchemischer Rechnungen	80
7.3	Illustration des Konzepts zur Substitution aromatischer Carbonyle	81
7.4	Strukturformeln, Abkürzungen und Farbcode der untersuchten aromatischen Carbonyle	83
7.5	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten Thioxanthonderivate in MeOH	84

7.6	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten Alkylderivate des Acridon in MeOH: AC, AC-Me, NMA und AC-dMe	85
7.7	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten N-substituierten Derivate des Acridon in MeOH: AC-AcOH, AC-Ph und AC-PhBr	86
7.8	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten Phenylderivate des Acridon in MeOH: AC-Ph und AC-dMePh	86
7.9	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten Halogenderivate in MeOH	87
7.10	Fluoreszenzspektren von TX-NH ₂ und AC-NH ₂	89
7.11	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten Methoxyderivate TX-OMe und AC-OMe in MeOH	91
7.12	Graphische Zusammenfassung der stationären Absorptions- und Emissionsspektren	92
7.13	0-0-Übergangsenergien der untersuchten aromatischen Carbonyle	94
7.14	Vorschläge für Strukturen optimierter OLED-Farbstoffe auf Basis aromatischer Carbonyle	102
8.1	fsTA-Experiment an NMA in MeCN	104
8.2	DAS für τ_4 des fsTA-Experiments an NMA in MeCN	104
8.3	Stimulierte Emission von NMA in MeCN	105
8.4	fsTA-Experiment an NMA in MeCN in Ab- und Anwesenheit von 1MN	106
8.5	fsTA-Experiment an NMA-dF in MeOH	107
8.6	Stimulierte Emission verschiedener aromatischer Carbonyle als Funktion der Zeit	108
8.7	nsTA-Experiment an NMA-dF in MeOH	110
8.8	Veranschaulichung der relativen Beiträge von Fluoreszenz, ISC und IC zur Desaktivierung des S ₁	111
8.9	Fluoreszenzmikroskopie an NMA in DPEPO	112
8.10	Fluoreszenzverlauf von NMA in einer CBP-Matrix	112
8.11	fsTA-Experiment an NMA in einer DPEPO-Matrix	113
8.12	Stimulierte Emission von NMA in DPEPO	113
9.1	Funktionsprinzip des Sensibilisierungsexperiments	116
9.2	Bestimmung der Transfereffizienz über stationäre Sensibilisierungsexperimente am Beispiel des Systems TX + DCB in MeOH	118
9.3	Maßstabgerechte Darstellung der adiabatischen Energien der untersten angeregten Zustände von TX in MeOH, AC in MeOH und AC in MeCN	120
9.4	Absorption und Fluoreszenz von DCB in MeOH	121
9.5	Transiente Absorption von DCB in Methanol	121
9.6	Normierte Emissionsspektren der Lösung von NMA-dF + DCB zu verschiedenen Verzögerungszeiten	122

9.7	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA-dF + DCB in MeOH zum Nachweis eines Triplett-Triplett-Energie-transfers	123
9.8	Erneute Darstellung des zeitaufgelösten Emissionsexperiments an NMA-dF + DCB in MeOH	124
9.9	Bestimmung der Transfereffizienz von NMA-dF + DCB in MeOH	125
9.10	Konzentrationsabhängigkeit der Transfereffizienz für die Sensibilisierung von NMA-dF mit DCB in MeOH	126
9.11	Zeitaufgelöstes Absorptionsexperiment an NMA-dF + DCB in MeOH	127
9.12	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA + DCB in MeOH	128
9.13	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA + dT in MeOH	129
9.14	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an NMA + DCB in MeCN	130
9.15	Konzentrationsabhängigkeit der Transfereffizienz für die Sensibilisierung von NMA mit DCB in MeCN	130
9.16	Zeitaufgelöstes Absorptionsexperiment an NMA + DCB in MeCN	130
9.17	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an AC + DCB in MeCN	131
9.18	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an AC + FB in MeCN	132
9.19	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment an AC + dT und AC + Coffein in MeCN	133
9.20	Schematische Darstellung der beiden Grenzfälle bezüglich des Triplettenergie-transfers eines Sensibilisators auf einen Emitter	134
9.21	Zustandsdiagramm für NMA-dF in MeOH	135
9.22	Visualisierung der möglichen Bevorzugung oberer Triplettzustände bei einer Bevölkung mittels Triplett-sensibilisator	137
9.23	Schematische Darstellung der Abhängigkeit der thermisch gemittelten FC-gewichteten Zustandsdichte $\langle FCWD \rangle_T$ von ΔG^0 für verschiedene Triplettzustände	138
A.1	Messprinzip des 2er-Modus im fsTA-Experiment	144
A.2	Triggerschema des nsFI-Experiments	145
A.3	Untergrundsignal in verschiedenen Bereichen des CCD-Chips	145
A.4	Zeitliche Drift des Untergrundsignals	146
A.5	Einfluss des Detektionsorts auf die gemessene Fluoreszenzintensität	146
A.6	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren der untersuchten Methoxyderivate des Acridon: AC-OMe und AC-4OMe	147

A.7	Absorptionskoeffizienten der untersuchten Aminoderivate TX-NH ₂ und AC-NH ₂	148
A.8	Zeitspuren der Fluoreszenzverläufe von TX-NH ₂ bei 490 nm und 590 nm	148
A.9	Strukturformel von RLD ₁₁₁	149
A.10	Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren des Acridonderivats RLD ₁₁₁	149
A.11	Bestimmung der Transfereffizienz von AC + DCB in MeOH	150

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Zeitskalen photophysikalischer Prozesse	15
2.2	Vergleich von spontaner, E-Typ- und P-Typ-Fluoreszenz	28
4.1	Übersicht über die verwendeten Chemikalien.	58
4.2	Übersicht über die untersuchten Thioxanthon- und Acridonderivate.	59
5.1	Typisches Messprotokoll für nsFl-Experimente	69
7.1	Zerfallszeiten der Fluoreszenz von TX-NH ₂	90
7.2	Übersicht über die experimentell ermittelten photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten aromatischen Carbonyle	93
7.3	Übersicht über die Fluoreszenzeigenschaften der untersuchten aromatischen Carbonyle	94
7.4	Übersicht über induktive (I) und mesomere (M) Effekte verschiedener funktioneller Gruppen sowie die für diese beobachteten Änderungen der 0-0-Übergangsenergien ΔE_{00}	96
A.1	Auflistung der Geometrieparameter x_A und x_E bzw. x_0 und Δx	146
A.2	Vergleich der experimentell ermittelten photophysikalischen Eigenschaften von AC, AC-OMe und AC-4OMe	147
A.3	Vergleich der experimentell ermittelten photophysikalischen Eigenschaften von AC, AC-Ph und RLD ₁₁₁	149
A.4	Adiabatische und 0-0-Übergangsenergien der untersten angeregten Zustände von NMA-dF in MeOH	151
A.5	Vertikale Anregungsenergien von NMA-dF in MeOH	151