

Spektroskopische Charakterisierung und Bestimmung der Morphologie von substituierten 1,4-Divinylbenzol-Oligomeren

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Oliver Narwark
aus Hamburg

Hamburg 2002

Erstgutachter: Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 01. August 2002

Für meine Mutter

Danksagung

Ich danke Frau Prof. E. Thorn-Csányi für die Anregung zu dieser spannenden Arbeit, die engagierte Unterstützung und die unermüdliche Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. H. Bäßler danke ich für die spontane Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die vielen begeisternden Ideen und die anregenden Gespräche.

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Thorn-Csányi – Herrn Stephan Brocke, Herrn Mortimer Griepentrog, Herrn Oliver Herzog, Herrn Christoph Hoppe, Herrn Oliver Klockmann, Herrn Ralf Peetz, Herrn Klaus Ruhland, Herrn Felix Scheliga und Herrn Adam Strachota – bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Bäßler – Herrn Klaus Book, Herrn Dirk Hertel, Herrn Jörg Rissler, Herrn Jura Romanovski und Frau Wenjing Tian – gilt mein Dank für die herzliche Integration in den Arbeitskreis und die stete Hilfsbereitschaft.

Frau Anja Gerhard danke ich für die tolle Zusammenarbeit, die Einführung in viele Messtechniken und die zahlreichen Diskussionen in und außerhalb der Universität; für die hervorragende Versorgung mit ausgezeichnetem Tee und die Einführung ins Marburger Studentenleben.

Frau Anna Hayer danke ich für die vielen netten Gespräche, das humorvolle Klima im Büro und für diverse Rätsel.

Herrn Chan Im danke ich für die freundschaftliche Unterstützung im Labor, außerordentlich leckere Abendessen und die Verbesserung meiner Stäbchenhaltung.

Herrn Stefan Meskers danke ich für die Einführung in die Tieftemperaturuntersuchungen, die Simulationen der Absorptionsspektren und die vielen Tipps im Labor.

Mein Dank gilt ebenso Frau Dr. C. Spies für zahlreiche wertvolle Anregungen und die ausgezeichnete Betreuung am VISUV.

Herrn PD Dr. N. Stribeck, Herrn Dr. A. Meyer, Herrn R. Döhrmann und Herrn M. Dommach gilt mein Dank für die erstklassige Betreuung und die vielen fruchtbaren Diskussionen im Bereich der Röntgenexperimente an der A2.

In diesen Zusammenhang möchte ich mich auch bei meinen drei Schwerpunktpraktikanten – Herrn Florian Gojny, Frau Verena Böhrsch and Herrn Holger Schuhmann – für ihr hervorragendes Engagement bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung / Summary	1
2	Einleitung	5
2.1	Konjugierte Polymere	5
2.1.1	Elektrisch leitfähige Polymere	6
2.1.2	Optoelektronische Eigenschaften konjugierter π -Elektronensysteme.....	8
2.1.2.1	Bändermodell.....	8
2.1.2.2	Molekulares Modell	9
2.1.3	Anwendungsgebiete	10
2.1.4	Erhöhung der Löslichkeit intrinsisch leitfähiger Polymerer	11
2.2	Poly(<i>p</i> -phenylenvinyl)en).....	12
2.2.1	Allgemeines	12
2.2.2	Darstellung von PPV.....	12
2.2.3	Metathese.....	13
2.2.3.1	Allgemeines	13
2.2.3.2	Mechanismus	14
2.2.3.3	Acyclische Dien-Metathese (ADMET)	15
2.2.4	PV-Oligomere als Modellsubstanzen für PPV	17
2.3	Lichtabsorption und -emission	18
2.3.1	Jablonski-Diagramm	18
2.3.1.1	Stokes-Regel	19
2.3.1.2	Franck-Condon Prinzip	20
2.3.1.3	Fluoreszenzlöschung.....	21
2.4	Fluoreszenzlebenszeiten und -quantenausbeuten	22
2.4.1	Grundlagen.....	22
2.4.2	Bimolekulare Wechselwirkungen	24
3	Aufgabenstellung.....	27
4	Optische Charakterisierung 2,5-diheptyloxysubstituierter PV-Oligomerer	30
4.1	Untersuchungen bei Raumtemperatur	30
4.1.1	Absorption	30
4.1.2	Prompte Emission	36
4.1.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	44
4.2	Untersuchungen bei tiefen Temperaturen.....	49
4.2.1	Absorption	49
4.2.2	Prompte Emission	60
4.2.3	Verzögerte Lumineszenz.....	64
4.2.4	Site-selektive Fluoreszenz.....	72
5	Optische Charakterisierung 2,5-diheptylsubstituierter PV-Oligomerer.....	77
5.1	Untersuchungen bei Raumtemperatur	77
5.1.1	Absorption	77

5.1.2	Prompte Emission	80
5.2	Untersuchungen bei tiefen Temperaturen.....	84
5.2.1	Absorption	84
5.2.2	Prompte Fluoreszenz.....	90
5.2.3	Zeitaufgelöste Lumineszenz.....	93
5.2.4	Site-selektive Fluoreszenz.....	95
6	Morphologie substituierter PV-Oligomerer	98
6.1	Röntgenmethoden	98
6.1.1	Röntgenbeugung am Pulver bei Raumtemperatur	98
6.1.2	Temperaturaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente	107
6.1.3	Röntgenbeugung unter streifendem Einfall	119
6.1.4	Reflektivität	130
6.2	Mikroskopie	134
6.2.1	Fluoreszenzmikroskopie.....	134
6.2.2	Konfokalmikroskopie.....	136
6.2.3	Elektronenmikroskopie	138
7	Experimenteller Teil.....	140
7.1	Optische Spektroskopie.....	140
7.1.1	UV/VIS-Spektroskopie	140
7.1.2	Photolumineszenzspektroskopie.....	140
7.2	Experimente mit Synchrotronstrahlung.....	142
7.2.1	Lichtquelle	142
7.2.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen	144
7.2.2.1	Einzelphotonenmessung.....	144
7.2.2.2	Grundlagen.....	144
7.2.2.3	Auswertung.....	146
7.2.2.4	Die Messstrecke VISUV (Visible und UV).....	148
7.2.3	Röntgenstreuung	150
7.2.3.1	Röntgenstreuung in Transmission	151
7.2.3.2	Röntgenexperimente unter streifendem Einfall	152
7.3	Mikroskopie	153
7.3.1	Fluoreszenzmikroskopie.....	153
7.3.2	Konfokalmikroskopie.....	153
7.3.3	Elektronenmikroskopie	154
7.4	Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien	154
8	Literaturverzeichnis	155
9	Anhang.....	161

Abkürzungsverzeichnis

\bar{P}_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
2MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
Abb.	Abbildung
ADMET	Acyclische Dien-Metathese
CDT	Cyclododecatrien
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DHep-OPV	2,5-diheptylsubstituiertes <i>p</i> -Phenylenvinylen-Oligomer
DHepO-OPV	2,5-diheptyloxysubstituiertes <i>p</i> -Phenylenvinylen-Oligomer
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E_g	Bandlücke
HASYLAB	Hamburger Synchrotronlabor
g-DHepO-OPV	geschütztes 2,5-diheptyloxysubstituiertes <i>p</i> -Phenylenvinylen-Oligomer
Hep	Heptyl
HepO	Heptyloxy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Interne Konversion
IR	Infrarot
ISC	Interkombinationsübergang
Kat.	Katalysator
LED	lichtemittierende Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Übergangsmetall
MA	Mehrkanal-Analysator
MAXS	Middle Angle X-Ray Scattering
Me	Methyl
MEH-PPV	Poly(2-methyloxy-5-(2-ethylhexyloxy)phenylenvinylen)
MHep-OPV	2-monoheptylsubstituiertes <i>p</i> -Phenylenvinylen-Oligomer
MO	Molekülorbital
OMA	Optischer Mehrkanal-Analysator
OPV	Oligo(<i>p</i> -phenylenvinylen)
Ph	Phenyl
ppm	parts per million

PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PM	Photomultiplier
PV	<i>p</i> -Phenylenvinylen
ROMP	ringöffnende metathetische Polymerisation
S	Singulett-Zustand
T	Triplett-Zustand
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbar
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering
ZAW	Zeit/Amplitude Wandler

1 Zusammenfassung / Summary

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen metathetisch dargestellte, monodisperse, all-*trans* konfigurierte, substituierte *p*-Phenylenvinylen (PV)-Oligomere (OPV). Diese Oligomere sind sowohl als Modellsubstanzen für das korrespondierende Polymer als auch als eigenständige Werkstoffe für die Optoelektronik wertvoll.

Die Oligomere wurden im Arbeitskreis Thorn-Csányi mittels Olefin-Metathese dargestellt. Die ungeschützten Oligomere wurden aus dem Polykondensat des entsprechend substituierten *p*-Divinylbenzols (Abb. 1.1, Mitte) und die geschützten aus dem Cross-Metathese-Produkt des Polykondensats (Abb. 1.1, rechts) isoliert.

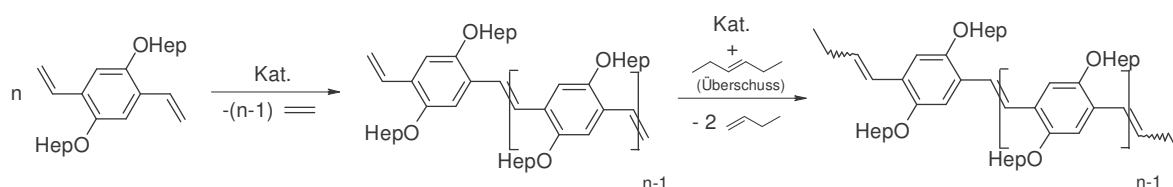


Abb. 1.1: Metathetische Darstellung von ungeschützten (Mitte) und geschützten (rechts) diheptyloxysubstituierten all-*trans* OPVs

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation lag der Schwerpunkt auf den photophysikalischen Eigenschaften diheptyl- und diheptyloxysubstituierter Oligomere (DHep-OPVs bzw. DHepO-OPVs). In beiden Fällen konvergieren die Absorptions- wie auch die Emissionseigenschaften mit steigender Kettenlänge gegen einen Grenzwert.

Im Vergleich zu diheptyloxysubstituierten Oligomeren zeigen diheptylsubstituierte Oligomere eine geringere Elektronendichte entlang der konjugierten Hauptkette. Die Folge ist eine Blauverschiebung der energetisch niedrigsten Übergänge, eine niedrigere Polarisierbarkeit, eine geringere Planarität und eine schwächere Tendenz zur Aggregat-Bildung. Die beiden Oligomertypen neigen dazu Aggregate zu bilden. Diese Tendenz nimmt mit zunehmender Konzentration und Kettenlänge zu, aber mit zunehmender Temperatur ab.

Site-selektive Fluoreszenzmessungen wurden bei 10 K in einer Matrix aus 2-Methyltetrahydrofuran durchgeführt. Für die untersuchten diheptylsubstituierten Oligomere (DHep-OPV3 und DHep-OPV6) wurden hierbei Stokesverschiebungen von 270 cm⁻¹ bzw. 260 cm⁻¹ gefunden. Das geschützte DHepO-OPV3 hingegen zeigte keine Verschiebung. Dieses Ergebnis belegt, dass die Steifigkeit der Hauptkette mit der molekularen Relaxation nach der optischen Anregung korreliert.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute stellt eine wichtige Kenngröße im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in LEDs dar. In Chloroform steigen die Quantenausbeuten beider Oligomerreihen bis zum OPV3 auf 84 % an. Während die Werte der höheren diheptylsubstituierten Oligomere auf einem annähernd konstant hohen Niveau von rund 70 % verbleiben, ist die Fluoreszenz für die höheren diheptyloxysubstituierten Oligomere deutlich vermindert. Diese Beobachtung konnte auf eine wesentlich geringere intermolekulare Wechselwirkung zwischen den diheptylsubstituierten Oligomeren im Vergleich zu den diheptyloxysubstituierten Oligomeren zurückgeführt werden. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass das Schützen der terminalen Vinylgruppen keine Auswirkung auf die Fluoreszenzquantenausbeute hat.

Die Quantenausbeute des DHepO-OPV1 liegt in Cyclohexan deutlich über dem Wert, der in Chloroform bestimmt wurde. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen haben ergeben, dass die geringere Quantenausbeute in Chloroform auf die Bildung von Exciplexen mit den Lösemittelmolekülen zurückzuführen ist, wobei deren Bildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Bei einer Temperatur von $T = 80$ K konnte in einer 2-Methyltetrahydrofuran-Matrix eine verzögerte Fluoreszenz für die geschützten DHepO-OPV n s ($n = 1 - 4$) beobachtet werden. Nähere Untersuchungen ergeben, dass für $n = 1$ und 2 die verzögerte Emission auf eine Triplett-Triplett-Annihilation zurückzuführen ist. Für $n = 3$ und 4 konnte der Mechanismus hingegen nicht eindeutig geklärt werden.

Die Untersuchung der Festkörperstruktur mit Röntgenbeugungsexperimenten zeigt für die diheptyloxysubstituierten Oligomere ab einer Kettenlänge von zwei Repetiereinheiten die Ausbildung einer sandischen Struktur. Die ungeschützten diheptyloxysubstituierten Oligomere vernetzen beim Erwärmen, wobei der Schichtabstand in grober Näherung beibehalten wird. Durch ein Schützen der Endgruppen kann die Vernetzung verhindert und die Probe wiederholt aufgeschmolzen und abgekühlt werden.

Im Hinblick auf die Verwendung der Oligomere in OLEDs sind filmartige, dünne Oligomerschichten wünschenswert. Reflektivitätsuntersuchungen ergaben, dass im Falle monosubstituierter PV-Oligomere durch die ungeordnete Struktur die filmbildenden Eigenschaften deutlich besser sind als von den hochgeordneten disubstituierten Oligomeren.

Die innere Struktur der Schichten zeigt bei allen untersuchten Oligomeren eine ausgeprägte Selbstorganisation. Die diheptylsubstituierten Oligomere ordnen sich in einer brettartigen Struktur senkrecht zur Waferoberfläche an. Im Falle der DHepO-OPVs sind die Bretter geringfügig relativ zur Wafernormalen verkippt.

Summary

This doctoral thesis focuses on all-*trans* configured, metathetically synthesized, substituted *p*-phenylene vinylene (PV) oligomers (OPVs). These oligomers are important model substances for the corresponding polymers as well as valuable materials for optoelectronic applications.

The substituted PV-oligomers have been synthesized in the workgroup of Prof. Thorn-Csányi via olefin metathesis. “Unprotected” PV-oligomers were isolated from the polycondensate of the respectively substituted *p*-divinyl benzene (Fig. 1.1, centre). End-capped (“protected”) oligomers were obtained via cross-methatesis with *trans*-3-hexene (Fig. 1.1, right)

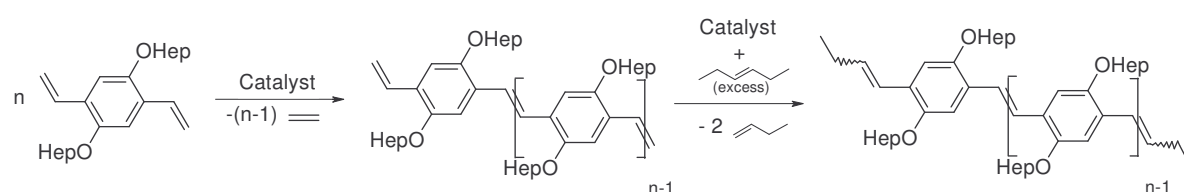


Fig. 1.1: Metathetic preparation of “unprotected” (centre) and end-capped (right) diheptyloxy substituted all-*trans* OPVs

In the first part of this work, the photo physical properties of diheptyl and diheptyloxy substituted oligomers (DHep-OPV and DHepO-OPV) have been investigated. In both cases, the absorption as well as the emission properties converge to a limiting value.

In contrast to the diheptyloxy substituted oligomers, the diheptyl substituted oligomers show a lower electron density along the conjugated backbone. This results in a blue shift of the lowest energy optical transitions, a lower polarization, a more perturbed system and in a weaker tendency to form aggregates. This tendency increases with increasing concentration and chain length, but decreases with increasing temperature.

Site-selective fluorescence measurements were performed at 10 K in a 2-methyltetrahydrofuran matrix. For the diheptyl substituted oligomers investigated (DHep-OPV3 and DHep-OPV6) Stokes shifts of 270 cm^{-1} and 260 cm^{-1} , respectively, have been observed. In contrast, the end-capped DHepO-OPV3 did not show any shift. This result proves that the rigidity of the oligomer backbone and molecular relaxation upon excitation are correlated.

The photoluminescence quantum yield is an important quantity for possible application of these systems in OLEDs. In chloroform, the quantum yields increase up to 84 % going from one to three repeating units. The measured values for the higher diheptyl substituted oligomers remain unchanged at about 70 %, whereas the fluorescence of the higher diheptyloxy substituted oligomers is quenched efficiently. This observation can be attributed to weaker intermolecular interactions between the diheptyl substituted oligomers in comparison to the diheptyloxy substituted oligomers. Furthermore, the results obtained confirm that the end-capped oligomers show the same quantum yields as the unprotected species.

The quantum yield of the DHepO-OPV1 is far higher in chloroform compared to the value obtained in cyclohexane. Time resolved fluorescence measurements have demonstrated that this behavior can be explained in terms of exciplex formation with solvent molecules. In this reaction, the formation of the exciplex is the rate determining process.

At a temperature of $T = 80$ K in a 2-methyltetrahydrofuran matrix, delayed fluorescence was observed for the end-capped DHepO-OPV n s. ($n = 1 - 4$). Further investigations verified, that triplet-triplet-annihilation is responsible for the delayed emission in the case of $n = 1$ and 2. For $n = 3$ and 4, the mechanism has yet to be resolved.

Investigations of the morphology in the bulk material using x-ray diffraction techniques showed a sandwich type structure for the diheptyloxy substituted oligomers, starting with two repeating units. The non protected diheptyloxy substituted oligomers undergo cross linking at higher temperatures, maintaining the layer distance in a first approximation. By protecting the vinylic end-groups, cross linking is hindered.

With regard to possible applications in OLEDs, thin layer-like films are desired. Reflectivity measurements showed that monosubstituted PV-oligomers give films of higher quality. This is due to a more disordered structure in comparison to the more regular structure of the disubstituted oligomers.

Morphology of thin layers was investigated using grazing incidence x-ray diffraction techniques. All oligomers show significant self-organization. The diheptyl substituted oligomers arrange in a board type structure vertically oriented. In the case of diheptyloxy substituted oligomers, the inner structure is very similar but the boards are slightly tilted towards the substrate surface.

2 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der spektroskopischen Charakterisierung von Oligomeren von substituierten *p*-Phenylenvinylenen (OPVs; Abb. 2.1) und deren Morphologie im Pulver als auch in dünnen Schichten.

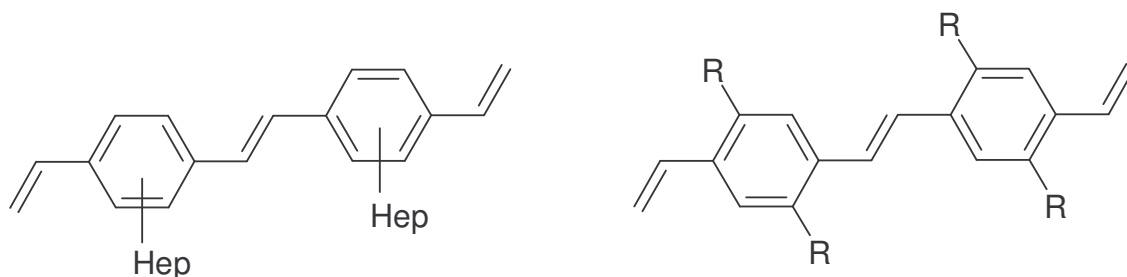


Abb. 2.1. Struktur von Oligomeren des 2-monosubstituierten und des 2,5-disubstituierten *p*-Phenylenvinylens (OPVs); R = Heptyl bzw. Heptyloxy

Diese Verbindungen dienen zum einen als wertvolle Modellsubstanzen für das entsprechend substituierte Poly(*p*-phenylenvinylene) (PPV). Zum anderen können sie als eigenständige Werkstoffe zum Einsatz kommen.¹ In den nachfolgenden Kapiteln soll ein Überblick über die große Klasse der konjugierten Polymere im Allgemeinen und über Poly(*p*-phenylenvinylene) im speziellen gegeben werden.

2.1 Konjugierte Polymere

Die Gruppe der konjugierten Polymere zeichnet sich durch ein ausgedehntes π -Elektronensystem aus. Zu ihr gehören der Prototyp Polyacetylen, sowie eine Folge von Verbindungen mit (hetero)aromatischen Ringen in der Hauptkette. Es sind neben Poly(*p*-phenylene), Polythiophen und Polypyrrol vor allem das in dieser Arbeit untersuchte Poly(*p*-phenylenvinylene) zu nennen. In Abb. 2.2 ist eine Auswahl konjugierter Polymerer dargestellt.

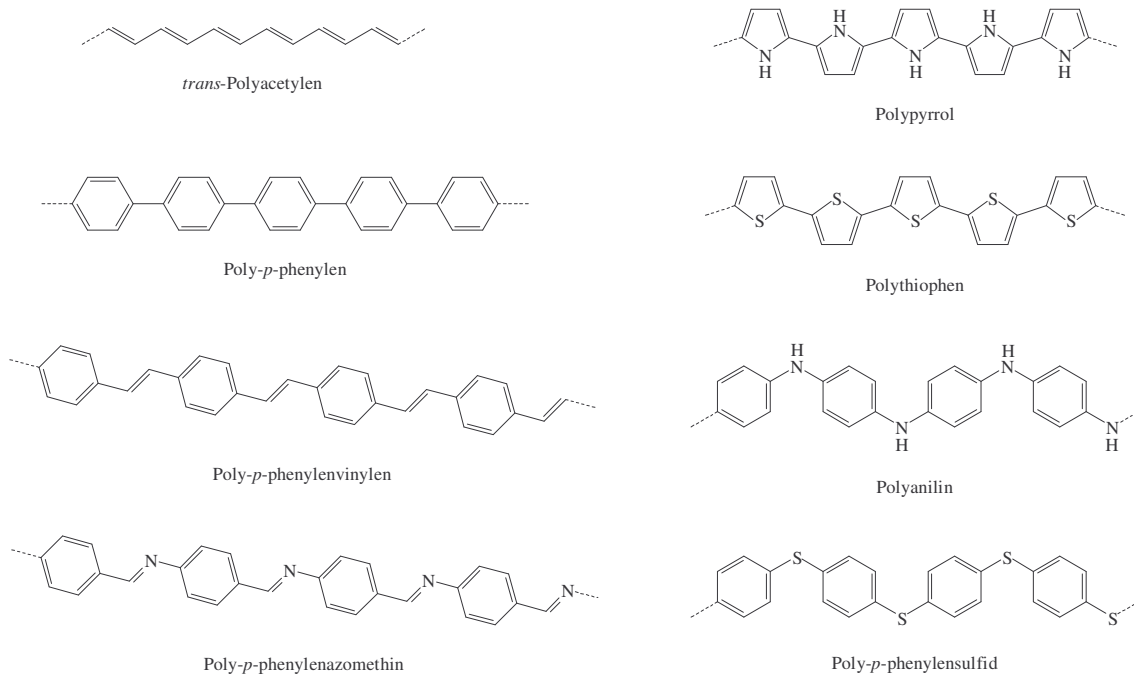


Abb. 2.2. Beispiele konjugierter Polymere

2.1.1 Elektrisch leitfähige Polymere

Auf Grund ihrer herausragenden Materialeigenschaften - wie z. B. gute Verarbeitbarkeit, niedriges spezifisches Gewicht, hohe Beständigkeit gegen Verrottung und Korrosion - sind polymere Werkstoffe ein fester Bestandteil in zahlreichen Anwendungsbereichen. Gegenstand mehrerer Forschungsprojekte ist es, diese Eigenschaften mit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen zu kombinieren.

Die klassischen Polymere sind von Natur aus ausgesprochene elektrische Isolatoren. Durch gezielte Maßnahmen können sie in elektrische Leiter überführt werden. Der allgemeine Weg, diesen Polymeren elektrische Leitfähigkeit zu vermitteln, ist die Zumischung leitfähiger Füllstoffe, die zu den so genannten gefüllten elektrisch leitfähigen Polymeren führt. Dieses Verfahren ist breit variabel hinsichtlich der Polymere und Füllstoffe, liefert aber nur elektrisch leitfähige Polymere mit im Allgemeinen relativ niedrigen Leitfähigkeitswerten. Diese hängen im starken Maße von der Art und der Konzentration der verwendeten Füllstoffe ab.² Hierbei kommen in der Technik häufig Ruß, Kohlenstoff-Fasern, Nickel-beschichtete Glimmer, Stahlfasern oder Aluminiumplättchen zum Einsatz (Tab. 2.1). Der Ladungstransport in den gefüllten elektrisch leitfähigen Polymeren erfolgt über ein von den Füllstoffen im Polymeren gebildetes durchgehendes Netzwerk.

Tab. 2.1. Leitfähigkeiten gefüllter elektrisch leitfähiger Polymerer in Abhängigkeit vom Füllstoff²

Füllstoff	Leitfähigkeit σ [S·cm ⁻¹]
Ruß	0.01 – 0.1
Kohlenstoff-Fasern	0.1 - 10
Glimmer, Ni-beschichtet	1 - 10
Stahlfasern	1 - 50
Aluminiumplättchen	1 - 50

Intrinsisch elektrisch leitfähige Polymere sind Makromoleküle mit quasi „eingebauter“ elektrischer Leitfähigkeit. Sie werden hergestellt durch eine Modifizierung, durch so genannte Dotierung (engl.: Doping), von konjugierten Polymeren über Oxidations- oder Reduktionsreaktionen zu Charge-Transferkomplexen mit einer metallischen elektrischen Leitfähigkeitscharakteristik. Polymere, die diese Voraussetzungen erfüllen, sind solche, bei denen Doppel- und Einfachbindungen in alternierender Folge vorliegen. Beispiele dieser Substanzen sind bereits in Abb. 2.2 gezeigt worden.

Beim Behandeln (Dotieren) solcher Polymerer mit starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln entstehen elektrisch leitfähige Polymere. Geeignete Dotierungsmittel sind in Tab. 2.2 zusammengestellt.

Tab. 2.2. Dotierungsmittel für intrinsisch leitfähige Polymere

Dotierungsmittel	
Oxidative Dotierung	Reduktive Dotierung
AsF ₅ , SbF ₅ , AgClO ₄ , I ₂ , Br ₂ , SO ₃	Na, K, Na/K-Legierungen, Naphthalinnatrium

Die bei den jeweiligen intrinsisch leitfähigen Polymeren erreichbare maximale Leitfähigkeit ist von der chemischen Struktur des Polymers sowie von der Art des eingesetzten Dotierungsmittels abhängig. Sie übertrifft gewichtsbezogen zum Teil die Leitfähigkeit von guten metallischen Leitern, wie Tab. 2.3 veranschaulicht.

Tab. 2.3. Leitfähigkeit unterschiedlicher Werkstoffe²

Werkstoff	Leitfähigkeit σ [S·cm ⁻¹]	Dichte ρ [g·cm ⁻³]	$\sigma \cdot \rho^{-1}$ [S · cm ⁻² · g ⁻¹]
Kupfer	$5.9 \cdot 10^5$	8.9	$6.6 \cdot 10^4$
Silber	$6.3 \cdot 10^5$	10.4	$6.0 \cdot 10^4$
Aluminium	$3.6 \cdot 10^5$	2.7	$1.3 \cdot 10^5$
Polyacetylen mit Iod	$2.0 \cdot 10^4$	0.8	$2.5 \cdot 10^4$
Polypyrrol mit Phenylsulfonat	$1.5 \cdot 10^2$	1.3	$1.2 \cdot 10^2$
Polystyrol	10^{-16}	1.05	$9.5 \cdot 10^{-17}$

2.1.2 Optoelektronische Eigenschaften konjugierter π -Elektronensysteme

Die optoelektronischen Eigenschaften und die Struktur konjugierter Polymerer zeigen eine Verwandtschaft zu organischen Halbleitern auf der einen Seite und zu Molekülkristallen auf der anderen Seite. Es wurden daher zwei Modelle entwickelt: Das Molekulare Modell³ und das Bändermodell⁴. Im Verlauf der letzten Jahre hat sich gezeigt, dass das Molekulare Modell zur Beschreibung der optoelektronischen Eigenschaften konjugierter Systeme am besten geeignet ist. Im Folgenden sollen das Bänder- und das molekulare Modell beschrieben und miteinander verglichen werden.

2.1.2.1 Bändermodell

Im Bändermodell entstehen infolge des konjugierten π -Elektronensystems zwei Bänder mit einer quasi-kontinuierlichen Energieverteilung. Diese zum einen aus π -Orbitalen (Valenzband) und zum anderen aus π^* -Orbitalen (Leitungsband) gebildeten Bänder werden durch eine Bandlücke ($E_g = \text{Energy gap}$) voneinander getrennt. Am absoluten Nullpunkt sollte das Leitungsband leer und das Valenzband voll gefüllt sein. Bei steigender Temperatur werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband thermisch angeregt. Die elektronischen Eigenschaften einer ideal angeordneten Polyacetylenkette können in diesem Modell mit Hilfe des Su-Schrieffer-Heeger-Hamiltonoperators beschrieben werden.⁵⁻⁷

Sowohl die Elektronen im Leitungsband als auch die unbesetzten Zustände (Defektelektronen), die im Valenzband auf Grund einer Anregung entstanden sind, bewegen sich nach dem Bändermodell unabhängig voneinander durch den Kristall und tragen so zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Beide treten durch ihre elektrische Ladung mit den Atomrümpfen bzw. den Elektronen des Gitters in Wechselwirkung und können so lokale Deformationen des Kristall-

gitters erzeugen. Diese Deformation folgt den Elektronen bzw. Defektelektronen bei ihrer Wanderung durch das Gitter. Eine solche Kombination aus (Defekt)elektron und seinem Dehnungsfeld wird als Polaron bezeichnet.⁸ In diesem Modell wird angenommen, dass die Ankopplung der Elektronen an Kettenverzerrungen durch Elektron-Phonon Wechselwirkungen dominierend ist, wohingegen die Elektron-Elektron Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Als primäre optische Anregung ergeben sich somit kohärente Zustände, die sehr schnell (< 1 ps) durch strukturelle Kettenverzerrungen lokalisiert werden. Des Weiteren erlaubt das Bändermodell die Bildung stabiler (energetisch abgesenkter) Zwei-Teilchen-Zustände aus zwei Polaronen. Im Falle gleichnamiger Ladung spricht man von Bipolaronen und im ungleichnamigen Fall von polaronischen Exzitonen. Letztere können strahlend rekombinieren und sind somit für die Lumineszenz verantwortlich. Die Bindungsenergie der Exzitonen ist ähnlich wie in anorganischen Halbleitern nur gering und liegt im Bereich von kT .⁴

Bei einer großen Bandlücke ($E_g > 3$ eV) reicht die thermische Energie nicht mehr aus, um genügend viele Ladungsträger zu generieren. Der Stoff ist ein Isolator.⁹ Im undotierten Zustand ist all-*trans*-PPV ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.5 eV.¹⁰

2.1.2.2 Molekulares Modell

Im Gegensatz zum Bändermodell berücksichtigt das Molekulare Modell die Coulomb-Wechselwirkungen sowie die Struktur konjugierter Polymerer. Die Konjugation entlang der Kette wird durch Verdrehungen, Defekte und Kettenfehler eingeschränkt. An die Stelle einer perfekten, unendlich langen Polymerkette tritt nun ein Ensemble von konjugierten Kettensegmenten, deren Längen statistisch verteilt sind. Elementare Anregungen sind in diesem Fall Exzitonen, die auf einem Kettensegment lokalisiert sind. Ihre Anregungsenergie ist von der Länge des angeregten Segments abhängig und unterliegt deshalb einer unordnungsbedingten Verteilung, die als gaußförmig angesehen werden kann. Die Bindungsenergie beträgt in diesem Modell etwa 0.5 eV und ist damit wesentlich größer als kT .

Die Ladungsträgergeneration ist ein Zwei-Schritt-Prozess. Das primär angeregte Exziton relaxiert zunächst in einen noch schwach gebundenen Elektron-Loch-Paarzustand. Und kann durch einen thermisch aktivierten, diffusiven Prozess dissoziieren. Der Ladungsträgertransport innerhalb der konjugierten Polymere geschieht durch phononisch unterstützte Hüpfprozesse (hopping-Transport). Untersuchungen haben ergeben, dass dieses Modell auch im Poly(*p*-phenylenvinyl) angewandt werden muss.^{11,12}

2.1.3 Anwendungsgebiete

Bereits im Jahre 1988 entwickelte die Firma Varta (BASF) eine wiederaufladbare Knopfzelle mit einer Lithium- und einer Polypyrrolfilmelektrode.^{13,14} Diese war in der Lage eine Spannung von 3 V zu liefern und zeichnet sich durch eine im Vergleich zu den herkömmlichen Zellen hohe Lebensdauer aus. Potentielle Verwendungsmöglichkeiten für intrinsisch elektrisch leitfähige Polymere sind jedoch verstärkt in der Herstellung optoelektronischer Bauteile zu suchen.

Die Elektrolumineszenz von organischen Verbindungen wurde schon in den 60er Jahren beschrieben, als Pope *et al.*¹⁵ sowie Helfrich und Schneider¹⁶ die elektrisch induzierte Lumineszenz in Anthrazenkristallen entdeckten. Ein Durchbruch gelang jedoch erst 1987 mit der Arbeit von Tang und van Slyke,¹⁷ die die Elektrolumineszenz amorpher Farbstoffschichten in einer Zweischichtanordnung beschreibt. Schwerpunkt der Forschung im PPV-Bereich ist seit 1990, als Friend *et al.*¹⁸ erkannten, dass sich PPV zur Darstellung von lichtemittierenden Dioden (LEDs)¹⁸⁻²⁵ verwenden lässt, die Photo- und Elektrolumineszenz.

Die Elektrolumineszenz von Polymeren lässt sich hierbei nicht nur zur Herstellung von großflächigen organischen Leuchtdioden (LEDs) nutzen, sie bildet auch die Grundlage für die Fabrikation hochauflösender Flachbildschirme. Pioneer war eines der ersten Unternehmen, das einen organischen Flachbildschirm vermarkten konnte.²⁶ Mitte 2001 stellte dann Toshiba den Prototypen eines organischen Polymer-Displays mit mehr als 260.000 Farben und 64 Graustufen vor.²⁷ Die großen Vorteile der LED-Technologie auf Polymerbasis sind hierbei attraktive Eigenschaften wie z. B.:²⁸

- geringes Gewicht
- effizient/energiesparend
- ideale Abstrahlcharakteristik (nahezu 180°)
- alle Farben herstellbar
- keine Farbverzerrung bei Blickwinkeländerung
- bei Bedarf transparent
- potentiell geringe Herstellungskosten
- große Helligkeit

Darüber hinaus werden konjugierte Polymere als Halbleitermaterialien in Feld-Effekt-Transistoren (FETs) und ²⁹⁻³⁴ Solarzellen³⁵ eingesetzt. Kürzlich gelang auch die Herstellung eines Lasers aus einem organischen Molekülkristall.^{36,37} Im großtechnischen Maßstab³⁸ wird

bisher jedoch nur Polyanilin als Korrosionsschutz,^{39,40} antistatischer Lack⁴¹ und für wieder-aufladbare Batterien⁴² hergestellt. Diese Verbindung ist eine der erfolgversprechendsten konjugierten Polymere.^{43,44} Nicht zuletzt aber dürfte die Verleihung des Chemie Nobelpreises 2000 für die Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polymeren den Aktivitäten auf diesem Gebiet neue Impulse verleihen.⁴⁵

Zukunftsträchtige Anwendungen für gefüllte elektrisch leitfähige Polymere sind Einsätze auf Gebieten, bei denen eine Abschirmung elektromagnetischer Wellen gefordert wird, z. B. beim Bau von Kunststoffgehäusen für elektronische Geräte.⁴⁶

2.1.4 Erhöhung der Löslichkeit intrinsisch leitfähiger Polymerer

Intrinsisch leitfähige Polymere sind auf Grund ihrer Struktur annähernd unlöslich und un-schmelzbar und stellen somit ein Problem bei der Verarbeitung dieser Materialien mit den ge-bräuchlichen Verfahren dar. Im Vergleich zu flexiblen Polymeren, welche in Lösung und Schmelze eine Vielzahl von Konformationen eingehen können und somit der Phasenübergang mit einem Entropiegewinn verbunden ist, behält ein starres Molekül unabhängig vom Aggre-gatzustand seine gestreckte Form bei. Der Löse- bzw. Schmelzvorgang dieser Stoffe geht so-mit wegen der hohen Kristallinität mit einem hohen Energieverbrauch, aber nur mit einem ge-ringen Entropiegewinn einher.

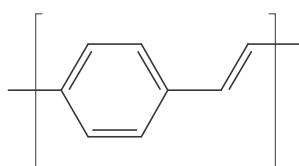
Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Darstellung über lösliche Precursor-Polymere. Eine andere besteht in der systematischen Modifikation der Struktur. So können flexible Spacergruppen oder verschieden große bzw. gewinkelte Comonomere zwischen die starren Einheiten eingebaut werden. Beide stören den Kristallverband und erniedrigen so die Schmelztemperatur. Der Nachteil ist allerdings ein teilweiser Verlust der elektrooptischen Ei-genschaften.

Ein weiterer Weg, der auch in unserem Arbeitskreis verfolgt wird, beinhaltet den Einbau fle-xibler Seitenketten in die Hauptkette. Dieses Konzept bietet den Vorteil, dass die lineare Form der Hauptkette vollständig erhalten bleibt.^{47,48} Die anheftenden Seitenketten können beim Schmelz- bzw. Lösevorgang wie flexible Polymerketten eine große Anzahl an Konformatio-nen einnehmen, wobei die Entropie des Systems erhöht wird. Polymere die eine solche kammartige Struktur aufweisen werden als „hairy rod“ Moleküle bezeichnet.

2.2 Poly(*p*-phenylenvinylen)

2.2.1 Allgemeines

Abb. 2.3 zeigt die Struktur von all-*trans*-Poly(*p*-phenylenvinylen), in welcher Phenylen- und Vinylen-Einheiten alternierend in der Hauptkette verknüpft sind. PPV weist sowohl interessante optische Eigenschaften (Lumineszenz und nicht lineare Optik) als auch eine elektrische Leitfähigkeit auf. Letztere wird durch Dotierung erreicht.



PPV

Abb. 2.3. Struktur von all-*trans*-Poly(*p*-phenylenvinylen)

PPV ist ein ockergelbes Polymer, das nach elektrischer als auch optischer Anregung stark fluoresziert. Weiterhin ist es in nahezu allen Lösemitteln unlöslich.

2.2.2 Darstellung von PPV

Die Precursor- bzw. Wessling-Zimmermann-Methode stellt das zurzeit am stärksten genutzte Verfahren zur Darstellung von PPV dar.^{10,18,48} Der Nachteil dieser Methode ist, dass häufig Defektstrukturen durch unvollständige Eliminierung entstehen, sowie Restanteile an *cis*-Verbindungen zurückbleiben. Auch andere Darstellungsmethoden wie die Poly-Wittig-Reaktion⁴⁹ oder die Poly-McMurry-Route⁵⁰ haben mit diesem Problem zu kämpfen. Neben den oben genannten Wegen ist es auch möglich, PPV durch direkte Metathese-Routen zu synthetisieren.⁵¹⁻⁵³



Abb. 2.4. Ringöffnende metathetische Polymerisation

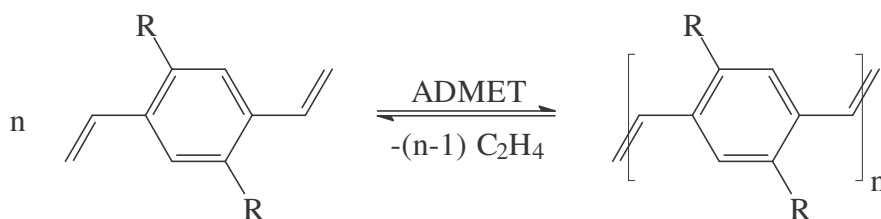


Abb. 2.5. Acyclische Dien-Metathese

Abb. 2.4 beschreibt die ringöffnende Polymerisation (ROMP) von [2.2]-Paracyclophan-1,9-dien. Die für diese Arbeit zur Verfügung gestellten Oligomere wurden jedoch mit Hilfe der in Abb. 2.5 dargestellten acyclischen Dien-Metathese (ADMET) von 2,5-Diheptyl(oxy)- bzw. 2-monoheptyl-1,4-divinylbenzolen synthetisiert. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass ausschließlich all-*trans*-PPV entsteht. Weiterhin handelt es sich bei dieser Darstellung um eine Fällungskondensation, so dass man zum Großteil niedere Oligomere mit einer engen Molmassenverteilung erhält. Auf die Grundlagen der Metathese soll im nachfolgenden Kapitel kurz eingegangen werden.

2.2.3 Metathese

2.2.3.1 Allgemeines

Metathese ist ein vom griechischen Wort *metathesis* (Umstellung, Versetzung) abgeleiteter Begriff für die Kommutation von Alkenen in Gegenwart von Katalysatoren. Formal kann man die Metathese als einen Austausch zwischen einem Metallorganyl und einem Metallhalogenid (Salzmetathese) bzw. einen Austausch von Alkyliden-Gruppen zwischen zwei Alkenen (Olefin-Metathese) auffassen.⁵⁴ Die in dieser Arbeit untersuchten Oligomere wurden über die Olefin-Metathese dargestellt.⁵⁵⁻⁵⁸

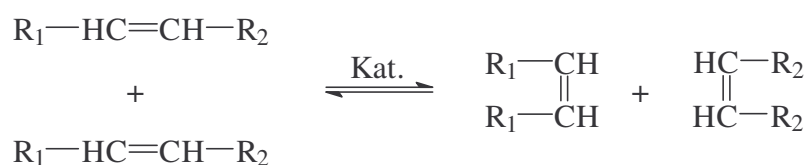


Abb. 2.6. Schema der Olefin-Metathese

Bei der in Abb. 2.6 schematisch dargestellten Olefin-Metathese handelt es sich um eine katalysierte Gleichgewichtsreaktion mit nachfolgenden Eigenschaften:

- hohe Reaktionsrate
- Gleichgewichtslage wird im Allgemeinen durch die Entropie bestimmt (Ausnahme: Stark gespannte Ringe wie Norbornen und stabile Ringe wie *all-trans*-CDT)
- niedrige Aktivierungsenergie

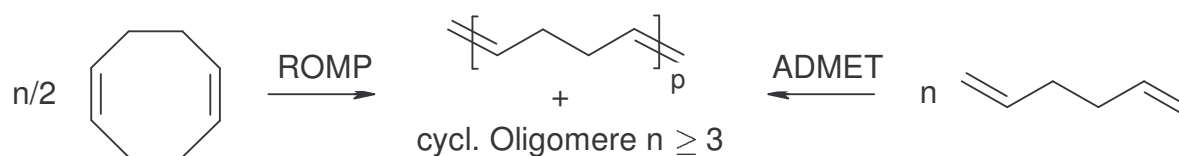


Abb. 2.7. Metathetische Polymeraufbaureaktionen: Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP) und acyclische Dien-Metathese (ADMET)

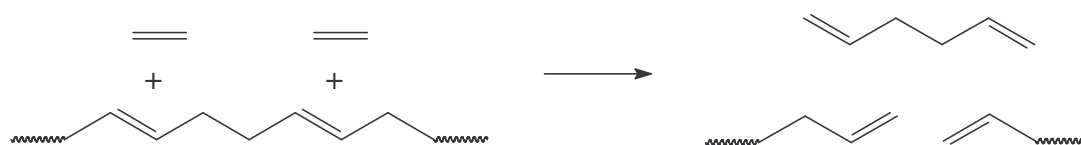


Abb. 2.8. Metathetischer Polymerabbau von 1,4-Polybutadien in Gegenwart von Ethen

Die Olefin-Metathese wird in drei Klassen eingeteilt. Abb. 2.7 zeigt mit der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP) und der acyclischen Dien-Metathese (ADMET) die beiden Polymeraufbaureaktionen. In Abb. 2.8 wird der Abbau von 1,4-Polybutadien (reversible acyclische Metathese) schematisch dargestellt.

2.2.3.2 Mechanismus

Der 1971 von Herrisson und Chauvin⁵⁹ vorgestellte nicht-paarweise Mechanismus wurde 1976 durch statistische Untersuchungen bei der Cross-Metathese zwischen deuteriertem und undeuteriertem 1,7-Octadien belegt.⁶⁰

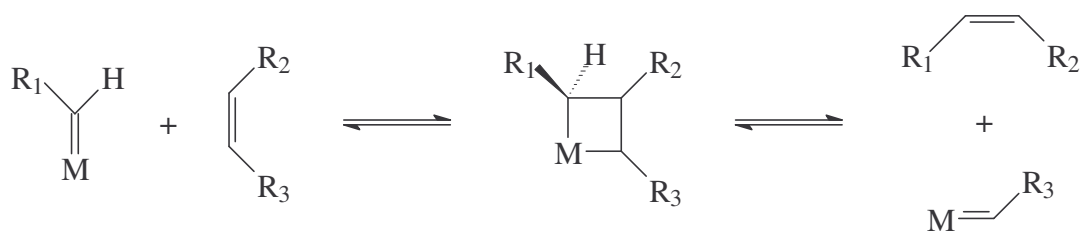


Abb. 2.9. Nicht-paarweiser Mechanismus nach Herrisson und Chauvin

Wie in Abb. 2.9 dargestellt, bilden das Olefin und der Metallcarben-Komplex im ersten Schritt unter Ablauf einer [2+2]-Cycloaddition eine, meist sehr reaktive, Metallacyclobutan-Zwischenstufe. Diese kann anschließend in die Edukte (regenerative Metathese) oder in die Produkte (produktive Metathese) zerfallen. Die Lage des Gleichgewichtes ist, wie unter Abschnitt 2.2.3.1 beschrieben, hauptsächlich entropieabhängig.

2.2.3.3 Acyclische Dien-Metathese (ADMET)

Bei der acyclischen Dien-Metathese (ADMET) handelt es sich um eine katalysierte Polykondensation die unter Abspaltung von Ethen verläuft (Abb. 2.5). Auf Grund der Tatsache, dass zum einen das gebildete Ethen ständig aus dem Gleichgewicht entweicht und zum anderen Oligomere ab einer bestimmten Kettenlänge ausfallen, wird das Gleichgewicht stark auf die Seite der Produkte verschoben.

In unserem Arbeitskreis wurde gezeigt, dass für endständige Olefine Katalysatoren, die auf Molybdän basieren, am besten geeignet sind.⁶¹ Die Übergangsmetall-Alkylidenspezies reagieren mit Aldehyden in einer Wittig-analogen Reaktion, die zum definierten Abbruch der Metathesereaktion ausgenutzt werden kann.⁴⁸

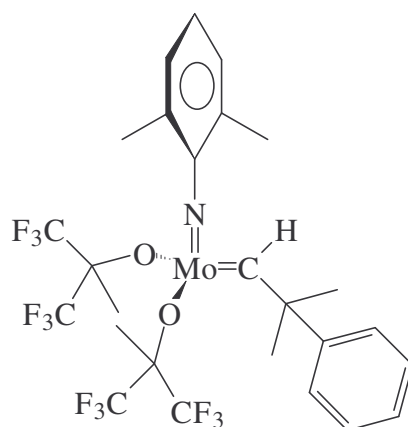


Abb. 2.10. Der Katalysator: $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{Me}_2})(\text{CHC}(\text{Me})_2\text{Ph})[\text{OC}(\text{Me})(\text{CF}_3)_2]_2$

Der als Katalysator verwendete Molybdän-Komplex ist in Abb. 2.10 gezeigt. In Abb. 2.11 wird die ADMET-Polykondensation schematisch beschrieben. Neben den gezeigten linearen Produkten erhält man im Allgemeinen auch cyclische Verbindungen. In diesem als *back-biting* bezeichneten Prozess reagieren die aktiven Spezies nicht nur mit den Doppelbindungen der Monomere, sondern auch mit den Doppelbindungen der Polymerkette selbst. Makromoleküle wie PPV neigen wegen ihrer Kettensteifigkeit nicht zur Bildung von Ringsystemen.

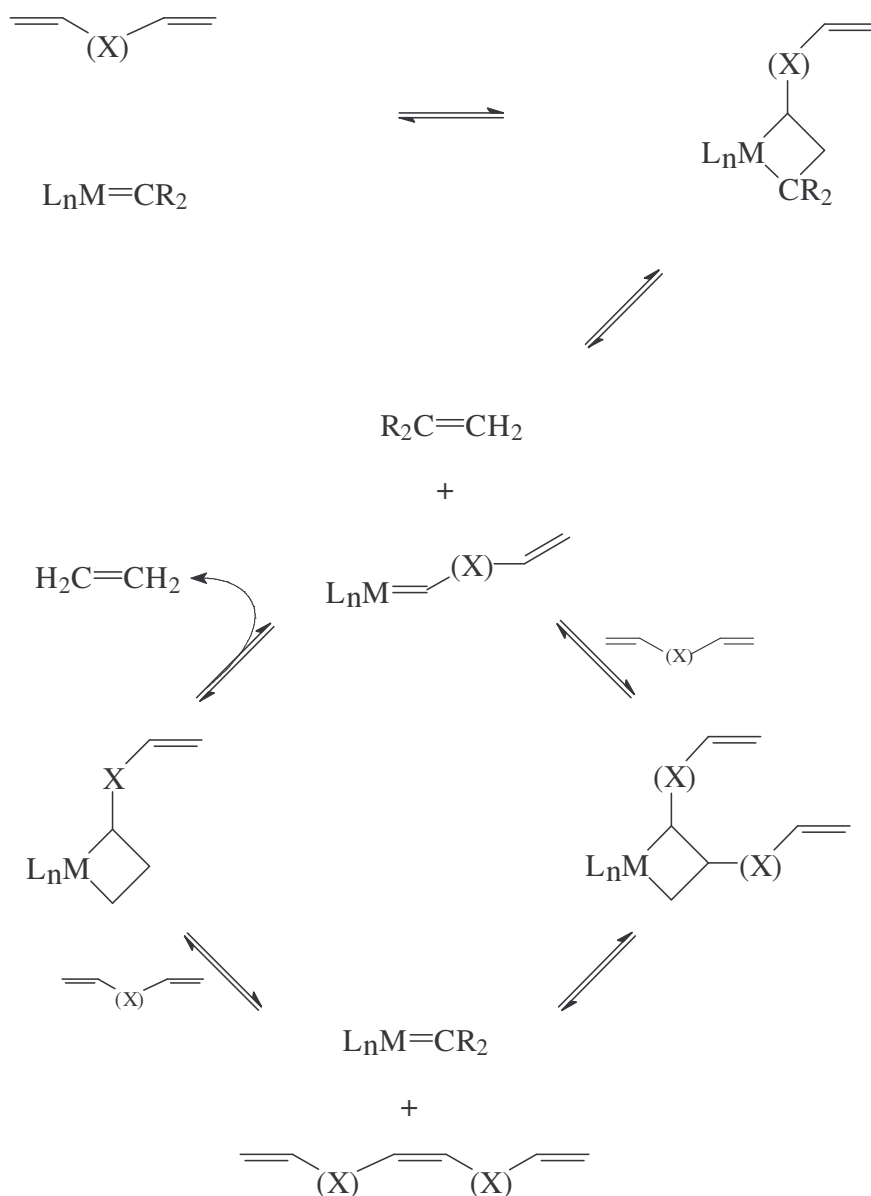


Abb. 2.11. Polykondensationszyklus der acyclischen Dien-Metathese (ADMET)

2.2.4 PV-Oligomere als Modellsubstanzen für PPV

PV-Oligomere bzw. deren partiell substituierte Derivate können als Modellsubstanzen zur Untersuchung des korrespondierenden Polymeren herangezogen werden, da sie gegenüber der makromolekularen Verbindung eine Reihe von Vorteilen aufweisen, wie

- definierte chemische Zusammensetzung
- gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln – abhängig von den Substituenten
- mögliche Charakterisierung in Lösung
- bekannte Konjugationslänge
- Untersuchung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit der Kettenlänge

In Abb. 2.12 ist eine Auswahl partiell substituiertes PV-Oligomere dargestellt. Es ist zu beachten, dass es sich hier nicht exakt um reine Oligomere handelt, da die Ketten nicht aus identischen Repetiereinheiten aufgebaut sind.

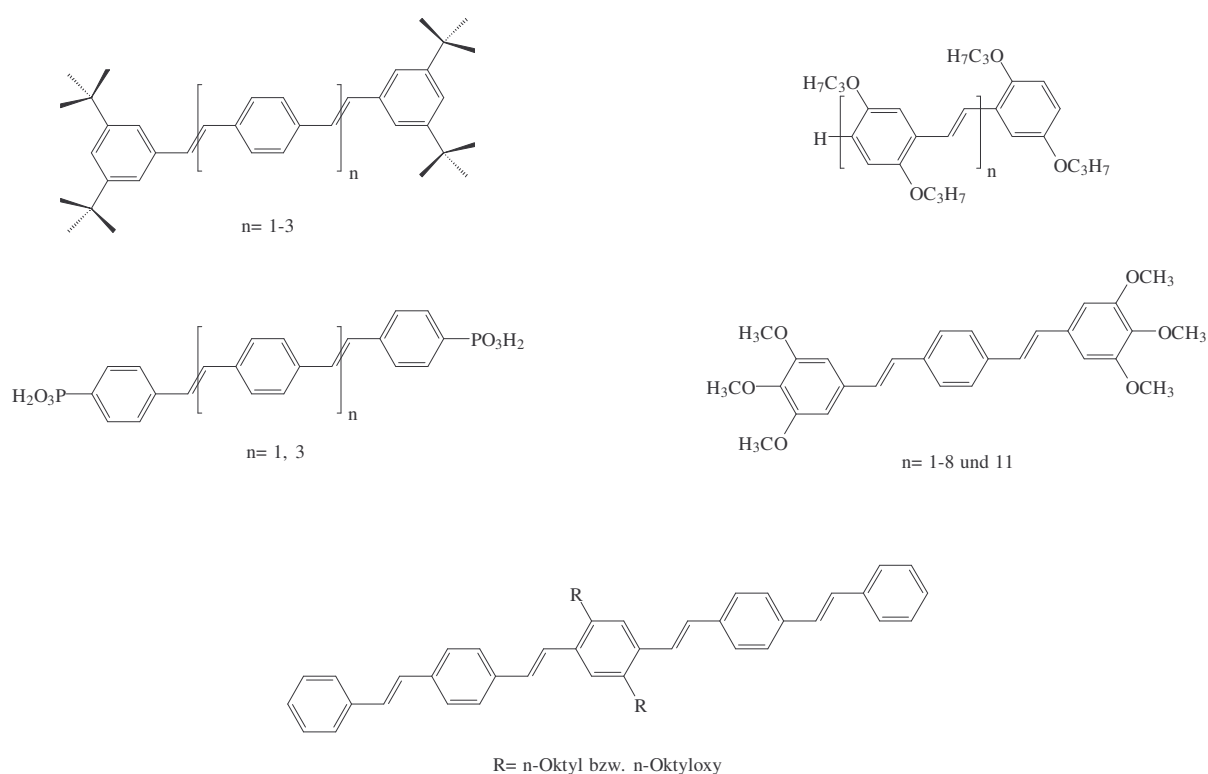


Abb. 2.12. PV-Oligomere⁶²⁻⁶⁷

In unserem Arbeitskreis ist es gelungen, „richtige“ Oligomere substituierter PPV-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten (Alkyl und Alkyloxy) herzustellen und zu isolieren (Abb. 2.13).

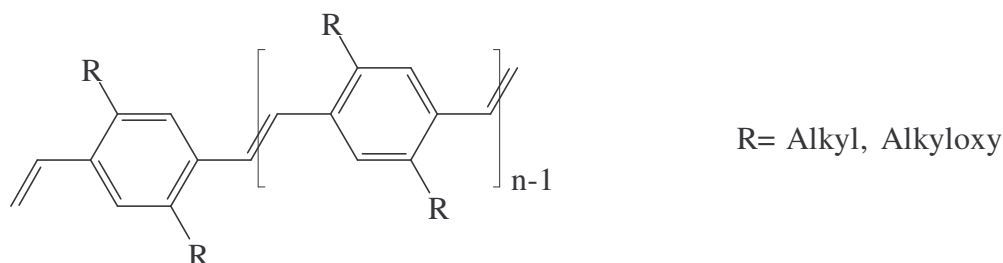


Abb. 2.13. Oligomere substituierter PPV-Derivate

2.3 Lichtabsorption und –emission

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem Photoabsorptions- bzw. Photoemissionsverhalten von substituierten OPVs. Die optische Spektroskopie bietet hierbei zum einen die Möglichkeit einer Voruntersuchung im Hinblick auf den Emissionsbereich und der Quantenausbeute der Elektrolumineszenz. Zum anderen können die Wechselwirkungen der Chromophore untereinander als auch Struktur/Eigenschafts-Beziehungen untersucht werden. Dieses Kapitel fasst daher die Grundlagen⁶⁸⁻⁷³ der Lichtabsorption und –emission zusammen. Weiterführende Theorien und Gesetzmäßigkeiten werden in den folgenden Kapiteln zusammen mit den Ergebnissen vorgestellt und diskutiert.

2.3.1 Jablonski-Diagramm

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im untersten Schwingungsniveau $v = 0$ des elektronischen Grundzustandes S_0 . Diese können unter anderem durch Absorption von Licht angeregt werden. Abb. 2.14 zeigt eine energetisch vereinfachte Darstellung der Schwingungsniveaus in verschiedenen elektronischen Anregungszuständen. Verzichtet wurde hierbei auf die Darstellung der Rotationsniveaus, da für die untersuchten Moleküle in Lösung die einzelnen Niveaus so eng beieinander liegen, dass die Schwingungsniveaus besser als Bänder, welche die Rotationsniveaus enthalten, bezeichnet werden sollten.

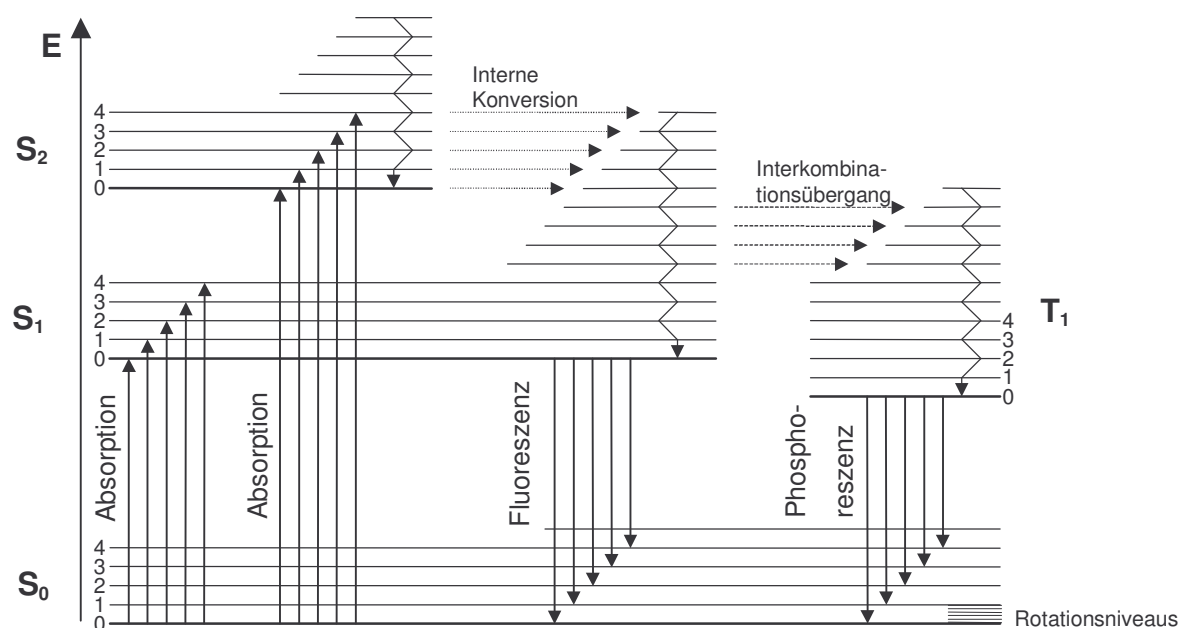


Abb. 2.14. Jablonski-Diagramm

Moleküle, die auf ein Schwingungsniveau $v > 0$ eines angeregten elektronischen Zustandes angehoben werden, verlieren sehr schnell ihre Energie durch Stöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen (dargestellt durch die Wellenlinien). Weiterhin können angeregte Moleküle in den nächst tiefer gelegenen elektronischen Zustand zurückfallen. Dieser Prozess wird als interne Konversion (engl. Internal Conversion) bezeichnet (Abb. 2.14). Die Übergänge $S_n \rightarrow S_{n-1}$ ($n > 1$) verlaufen strahlungslos und sind innerhalb von etwa 10^{-12} - 10^{-14} s abgeschlossen. Der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ hingegen ist ein vergleichsweise langsamer Prozess und kann unter Emission von Photonen verlaufen. Letzteres wird als Fluoreszenz bezeichnet. Die Lebensdauer eines Moleküls im ersten angeregten Zustand liegt im Nanosekunden-Bereich. Den strahlungslosen Übergang $S_n \rightarrow T_n$ bezeichnet man als Interkombinationsübergang (engl. Intersystem Crossing). Innerhalb der Triplett-Zustände finden analog zu den Singulett-Zuständen die oben genannten Übergänge statt. Als Folge der geringen Wahrscheinlichkeit des $T_1 \rightarrow S_0$ Überganges besitzt das Molekül im untersten Schwingungsniveau des T_1 Zustandes in der Regel eine Lebensdauer von über 10^{-4} s. Die während des Übergangs $T_1 \rightarrow S_0$ emittierte Strahlung wird als Phosphoreszenz bezeichnet.

2.3.1.1 Stokes-Regel

Auf Grund der Tatsache, dass bei Raumtemperatur die Absorption fast ausschließlich vom niedrigsten Schwingungsniveau des S_0 Zustandes ausgehend stattfindet und die Emission fast ausschließlich vom untersten Schwingungsniveau des S_1 Zustandes beginnt, ist der 0 - 0

Übergang der alleinige gemeinsame Übergang. D.h. alle anderen Übergänge der Absorption bedürfen mehr Energie als die Übergänge, welche im Emissionsspektrum beobachtet werden. Dies ist die von Sir G. G. Stokes abgeleitete, jedoch erst später aufgeklärte Regelmäßigkeit bei Lichtabsorption und -emission (*Stokes-Linien*). Erfolgt die Anregung von einem energetisch höheren Schwingungsniveau mit der Schwingungsquantenzahl $\nu > 0$, so kann die Wellenlänge des Fluoreszenzüberganges kürzer als die des Anregungslichtes sein (*Anti-Stokes-Linien*).

In den meisten Fällen ist das Emissionsspektrum beinahe ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums der ersten Absorptionsbande, da die energetische Verteilung der Schwingungsniveaus im S_1 Zustand oft ähnlich der Verteilung im S_0 Zustand ist (*Spiegelbild-Regel*).

2.3.1.2 Franck-Condon Prinzip

Das Franck-Condon Prinzip basiert auf der Gegebenheit, dass der Prozess der Lichtabsorption innerhalb von rund 10^{-15} s abgeschossen ist. In diesem Zeitintervall sind die Kerne, aufgrund ihrer hohen Masse, nicht in der Lage auf die elektronischen Veränderungen zu reagieren. In Abb. 2.15 sind die Potentialkurven eines Moleküls vor und nach der Absorption wiedergegeben. Das Molekül befindet sich vor der Absorption im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes. Aus der ebenfalls dargestellten Schwingungswellenfunktion ist zu entnehmen, dass sich die Kerne mit der höchsten Wahrscheinlichkeit im Gleichgewichtsabstand R_{Gl} befinden.

Die obere Kurve beschreibt den Zustand des Moleküls nach erfolgter Anregung. Die Lage der Atome bleibt jedoch zunächst unverändert (Franck-Condon Prinzip). Dieser „vertikale“ Übergang ist in der Abb. 2.15 durch eine senkrechte Linie dargestellt. Es ist zu erkennen, dass dieser Übergang nicht im Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands endet, sondern in einem höheren, mit einem Stern gekennzeichneten, Niveau. In diesem Niveau ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Abstand der Kerne dem anfänglichen Abstand entspricht, am größten. Es ist jedoch zu beachten, dass auch für die benachbarten Niveaus die Übergangswahrscheinlichkeit ungleich Null ist.

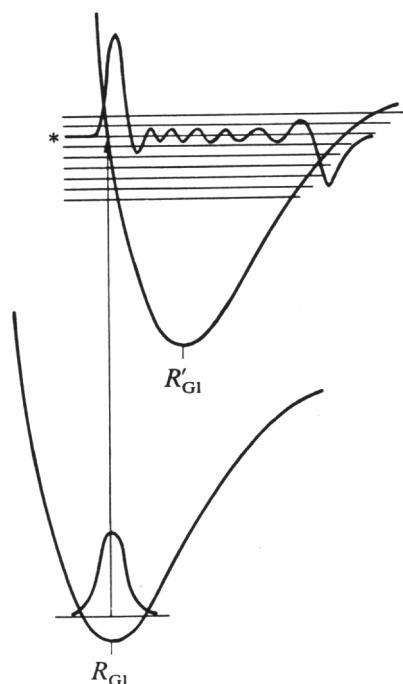


Abb. 2.15. Vertikaler Übergang im Franck-Condon-Prinzip⁶⁹

2.3.1.3 Fluoreszenzlöschung

Mit dem Oberbegriff Fluoreszenzlöschung (engl. Quenching) werden Prozesse bezeichnet, die zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität führen, indem die Anregungsenergie eines Fluorophors in einer anderen Form als der Fluoreszenzstrahlung abgegeben wird. Neben der bereits erwähnten internen Konversion gibt es zwei weitere Gruppen der Fluoreszenzlöschung. Beim Löschen durch Kollision wird der strahlungslose Energieverlust durch den Zusammenstoß des angeregten Teilchens mit anderen Spezies wie z. B. gelöstem Sauerstoff, Lösemittel, Verunreinigungen aber auch durch Stöße mit der Gefäßwand verursacht. Unter Selbstlöschung hingegen versteht man die Energieabgabe infolge eines Stoßes mit einem Molekül der eigenen Spezies. Weiterhin treten Reabsorptionsprozesse auf, wenn Anregungs- und Emissionsspektren stark überlappen. In diesem Fall wird das emittierte Fluoreszenzlicht von der gleichen Molekülart teilweise reabsorbiert.

Auf Grund der obigen Ausführungen sind Löscheffekte besonders bei hohen Konzentrationen und verunreinigten Lösemitteln zu erwarten. Mit einer Fluoreszenzlöschung infolge von gelöstem Sauerstoff muss hingegen stets gerechnet werden, wenn nicht unter völligem Sauerstoffausschluss gearbeitet wird.

2.4 Fluoreszenzlebenszeiten und -quantenausbeuten

2.4.1 Grundlagen

Ein System, das mit einer Anregungswellenlänge konstanter Intensität bestrahlt wird und dessen optische Dichte so gering ist, dass die Rate der Lichtabsorption I_A in jedem Volumenelement der Lösung gleich ist, befindet sich in einem stationären Zustand, wenn die Dauer der Bestrahlung lang ist im Vergleich zur Fluoreszenzlebenszeit. In diesem Zustand ist die Rate der Entstehung und des Zerfalls der angeregten Moleküle $^1M^*$ gleich.

Es gilt:

$$I_A = (k_R + k_{IC} + k_{ISC} + k_D)[^1M^*], \text{ mit} \quad (2.1)$$

$[^1M^*]$: Konzentration der Moleküle im angeregten Zustand

k_R : Übergangsrate des Fluoreszenzprozesses



k_{IC} : Übergangsrate der internen Konversion



k_{ISC} : Übergangsrate des Interkombinationsübergangs



k_D : Übergangsrate des Dissoziationsprozesses



Die Quantenausbeute Φ_F ist definiert als Quotient aus der Anzahl der pro Zeiteinheit emittierten Photonen Q und der Anzahl der pro Zeiteinheit absorbierten Photonen I_A . Q ist demnach gleich

$$k_R[{}^1M^*] = Q = I_A \Phi_F = (k_R + k_{IC} + k_{ISC} + k_D)[{}^1M^*] \Phi_F. \quad (2.6)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute ergibt sich somit zu

$$\phi_F = \frac{k_R}{k_R + k_{IC} + k_{ISC} + k_D} = \frac{k_R}{k_R + \sum k_{NR}} \quad (2.7)$$

Betrachtet man das System direkt nach dem Ausschalten des Erregerlichts, so befindet sich eine begrenzte Anzahl $[{}^1M^*]_{t=0}$ von Molekülen im ersten angeregten Zustand. Die Anzahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit t Licht emittieren, ist proportional der Zahl $[{}^1M^*]_t$ der angeregten Moleküle,

$$\frac{d[{}^1M^*]}{dt} = -(k_R + \sum k_{NR}) \cdot [{}^1M^*] \quad (2.8)$$

bzw. nach der Integration

$$[{}^1M^*] = [{}^1M^*]_{t=0} \cdot e^{-(k_R + \sum k_{NR})t} \quad (2.9)$$

Die Rate der Lichtemission ist folglich gegeben durch

$$-\frac{d[{}^1M^*]}{dt} = (k_R + \sum k_{NR}) [{}^1M^*]_{t=0} e^{-(k_R + \sum k_{NR})t} \quad (2.10)$$

Das bedeutet, dass die Fluoreszenzintensität exponentiell abfällt.

Als Fluoreszenzlebenszeit τ wird die Lebenszeit eines Moleküls in dem angeregten S_1 Zustand bezeichnet, bis es in den Grundzustand S_0 übergeht.

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{IC} + k_{ISC} + k_D} \quad (2.11)$$

τ ist die Zeit, die benötigt wird, bis die Fluoreszenzintensität auf das e^{-1} -fache des Anfangswertes abgeklungen ist.

Analog ist die natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ_R definiert, die bei Abwesenheit von strahlungslosen Prozessen angegeben wird.

$$\tau_R = \frac{1}{k_R} \quad (2.12)$$

Die Fluoreszenzquantenausbeute berechnet sich damit zu:

$$\Phi_F = \frac{\tau}{\tau_R} \quad (2.13)$$

Einer direkten Messung ist lediglich τ zugänglich, da in realen Systemen die strahlungslosen Prozesse nicht vernachlässigt werden dürfen.

2.4.2 Bimolekulare Wechselwirkungen

In dem oben beschriebenen kinetischen Modell wurden bimolekulare, fluoreszenzlöschende Prozesse vernachlässigt. Erhöht man die Konzentration des Fluorophors, so wird auch die Wahrscheinlichkeit erhöht, mit der Teilchen der gleichen Spezies miteinander wechselwirken. Dies kann zu einem Löschen des angeregten Zustandes führen:



Auf Grund dieser Konzentrationslöschung muss Gl. 2.12 erweitert werden, wobei das Produkt $k_M[M]$ als konstant betrachtet wird.

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{IC} + k_{ISC} + k_D + k_M[M]} = \frac{1}{k_R + \sum k_{NR}} \quad (2.15)$$

Die Konzentrationslöschung wird in vielen Systemen durch das Entstehen einer breiten Emissionsbande begleitet. Diese ist relativ zum unkomplexierten Molekül ${}^1M^*$ bathochrom verschoben (Abb. 2.16) und beruht auf der Bildung eines angeregten Dimeren, eines sogenannten Excimeren.

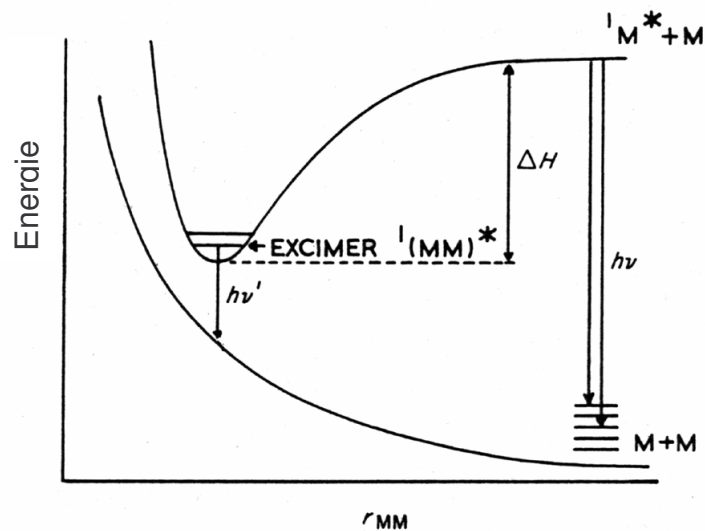


Abb. 2.16. Potentialdiagramm der Excimerfluoreszenz.⁷⁰

Abb. 2.17 zeigt ein von Birks aufgestelltes Modell zur Beschreibung der kinetischen Prozesse bei der Excimerbildung bzw. dessen Zerfall.

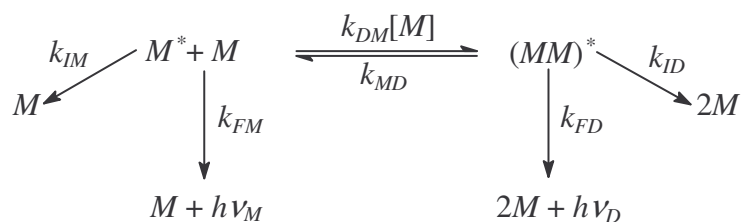


Abb. 2.17. Kinetisches Modell der Excimerbildung und dessen Zerfall nach Birks⁷⁴

Eine Analyse dieses Modells führt zu den folgenden Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Fluoreszenzintensität I , die von einfachen Molekülen befolgt werden:

$$I_M(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) \quad (2.17)$$

$$I_D(t) = A_D[\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)] \quad (2.18)$$

Mit

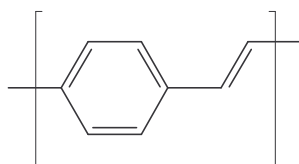
$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} (k_{IM} + k_{FM} + k_{DM} [M] + k_{ID} + k_{FD} + k_{MD}) \\ \pm \left[(k_{DM} + k_{FM} + k_{DM} [M] - k_{ID} - k_{FD} - k_{MD})^2 + 4k_{DM} [M] k_{MD} \right]^{1/2} \end{array} \right\} \quad (2.19)$$

Der Monomerzerfall kann nun nicht mehr nur durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. Bei Excimerbildung ist demnach ein biexponentieller Verlauf der Abklingkurven zu erwarten, wenn $k_{DM}[M]$ nicht sehr viel größer als k_{MD} ist.

Wie in Abschnitt 2.3.1.3 bereits ausgeführt wurde, sind die hier beschriebenen Wechselwirkungen nicht auf zwei gleichartige Teilchen beschränkt. Auch bei Anwesenheit von Verunreinigungen können elektronisch angeregte Zustände gelöscht werden, z. B. durch Übertragung elektronischer Energie, durch chemische Reaktionen oder durch Komplexbildung. Im letzten Fall kann manchmal eine neue Fluoreszenzbande beobachtet werden, die der der Excimerfluoreszenz ähnelt. Es entsteht durch Ladungstransfer ein angeregter Komplex, ein sogenannter Exciplex. Die Kinetik ist direkt mit der des Excimeren vergleichbar. Ein weiterer potentieller Fluoreszenzlöcher ist Sauerstoff, der in gelöster Form in jedem Lösemittel vorhanden ist, wenn in der Luftatmosphäre gearbeitet wird.

3 Aufgabenstellung

Poly-*p*-phenylvinylen (PPV, Abb. 3.1) und seine Derivate wurden in den letzten Jahren im Hinblick auf ihre wertvollen elektrooptischen Eigenschaften mit verstärktem Interesse untersucht.



PPV

Abb. 3.1: Struktur von all-*trans*-Poly(*p*-phenylvinylen) (PPV)

Ein großer Nachteil von unsubstituiertem PPV ist seine schlechte Verarbeitbarkeit, da es weder löslich noch schmelzbar ist. Durch die Einführung von flexiblen Seitenketten kann eine Löslichkeit der kettensteifen Moleküle erreicht werden. Für all-*trans*-PPV ist sie jedoch auf die Oligomere beschränkt.

Monodisperse Oligomere bieten die Möglichkeit Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Diese sind zum einen im Hinblick auf das große industrielle Potential von PPV und zum anderen auf Grund der möglichen Anwendung von PV-Oligomeren in organischen Bauteilen von besonderem Interesse.

In dieser Arbeit sollen (i) die photophysikalischen Charakteristika und (ii) die Morphologien von löslichen, substituierten PV-Oligomeren untersucht werden. Die Oligomere wurden im Arbeitskreis Thorn-Csányi mittels acyclischer Dien-Metathese (ADMET) dargestellt und mit Hilfe gängiger organischer Trennmethoden in monodisperse Fraktionen aufgetrennt. Im Verlauf der Arbeit ergab sich auf dem Gebiet der optischen Untersuchungen eine Kooperation mit Herrn Prof. H. Bäßler in Marburg.

Die photophysikalischen Eigenschaften diheptyl- als auch diheptyloxysubstituierter PV-Oligomere sind in unterschiedlichen Lösemitteln (Cyclohexan, Chloroform und 2-Methyltetrahydrofuran) als auch im Festkörper bei Temperaturen im Bereich von 10 K bis 290 K zu analysieren.

Intermolekulare Wechselwirkungen beeinflussen die optischen Eigenschaften. In der Optoelektronik werden PV-Produkte in Form von dünnen Schichten eingesetzt und es ist daher von besonderem Interesse zu wissen, wie ausgeprägt die Tendenz zu einer solchen Wechselwirkung ist. Diese kann an Hand der Aggregat-Bildung untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit gilt deshalb ein besonderes Augenmerk der möglichen Aggregation der Oligomere. Es sollen daher konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Es ist zu klären in wie weit die Substituenten, die Kettenlänge und die Temperatur einen Einfluss auf die Aggregation haben.

Eine wichtige Kenngröße für die Eignung einer Substanz als lichtemittierende Schicht in LEDs ist die Elektrolumineszenz(EL)-Quantenausbeute. Sie beschreibt die Leuchtkraft der Verbindung. Eine geeignete und gut zugängliche Voruntersuchung ist hierfür die Bestimmung der Photolumineszenz(PL)-Quantenausbeute, da eine hohe EL-Quantenausbeute nur bei gleichzeitigem Vorliegen hoher PL-Werte zu erwarten ist. Die Quantenausbeuten der PV-Oligomere sind daher bei Raumtemperatur in Lösung zu bestimmen und der Einfluss der Kettenlänge, der Substituenten und des Lösemittels zu analysieren. Zusätzlich soll geklärt werden, in wie weit die thermische Stabilisierung der Oligomere durch ein „Schützen“ der terminalen Doppelbindung sich auf die Quantenausbeute auswirkt.

Neben der prompten Emission sollen in dieser Arbeit auch verzögerte Emissionen untersucht und deren Ursachen geklärt werden. Hierfür sind zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren bei 80 K in einer Matrix aus 2-Methyltetrahydrofuran aufzunehmen.

Site-selektive Fluoreszenzmessungen sind geeignet, um Veränderungen der Konformation nach einer optischen Anregung festzustellen. Es ist zu klären, in wie weit die Art der Substituenten (Heptyl- vs. Heptyloxy-) einen Einfluss auf diese Veränderung hat. Hierfür sind Fluoreszenzspektren der Oligomere in einer Matrix aus 2-Methyltetrahydrofuran bei 10 K mit Hilfe eines schmalbandigen Lasers aufzunehmen und zu interpretieren.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bieten einen Zugang zur detaillierten Beschreibung des Emissionsverhaltens von Fluorophoren, u. a. zur Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkung. In dieser Arbeit soll anhand des 2,5-diheptyloxysubstituierten *p*-Divinylbenzols der Einfluss des Lösemittels (Cyclohexan bzw. Chloroform) auf die Fluoreszenzabklingzeiten untersucht und die Ergebnisse zur Interpretation der gemessenen Photo-

lumineszenzquantenausbeuten herangezogen werden. Ferner sind die Abklingzeiten der diheptyloxysubstituierten Oligomere in Cyclohexan als auch in Chloroform zu bestimmen.

Zur Untersuchung der Morphologie der Oligomere sollen Röntgenstreuexperimente am HASYLAB / DESY temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden. Die erhaltenen Daten sind mit den vorliegenden DSC-Messungen zu vergleichen und zu interpretieren. Hierbei ist insbesondere die Änderung der Morphologie bei Phasenübergängen, das Verhalten nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze sowie die Ausbildung nanodimensionaler Strukturen in Abhängigkeit von der Kettenlänge zu untersuchen.

Im Hinblick auf eine mögliche Verwendung der Oligomere in Form einer dünnen Schicht in elektrooptischen Bauteilen sollen Reflektivitätsmessungen und zweidimensionale Röntgendiffraktogramme an dünnen Oligomerschichten Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit und der Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten geben.

4 Optische Charakterisierung 2,5-diheptyloxysubstituierter PV-Oligomerer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei homologe Reihen monodisperser, *all-trans* konfigurierter Oligomerer des 2,5-diheptyloxysubstituierten *p*-Divinylbenzols (Abb. 4.1) untersucht. In dem nachfolgenden Kapitel werden dann die korrespondierenden 2,5-diheptylsubstituierten Oligomere eingehend beschrieben und der Einfluss der Seitenketten auf das Verhalten der Oligomere erörtert.

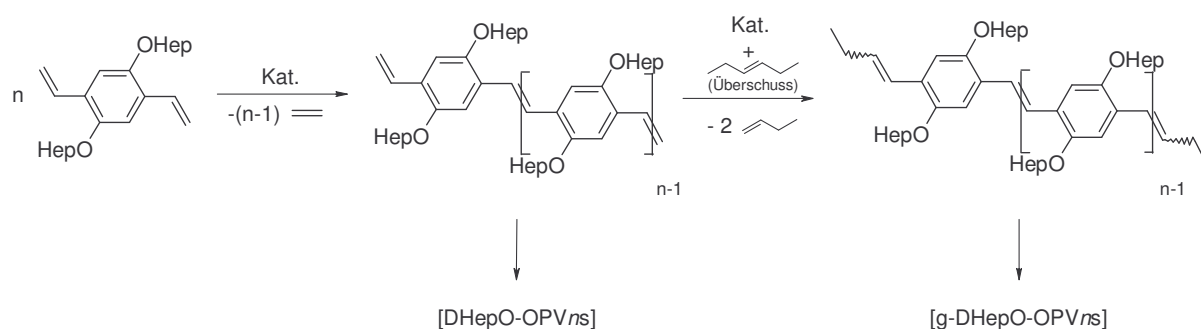


Abb. 4.1: Metathetische Darstellung von *all-trans* konfigurierten Oligomeren des 2,5-diheptyloxysubstituierten *p*-Divinylbenzols⁷⁵

4.1 Untersuchungen bei Raumtemperatur

4.1.1 Absorption

Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens bei Raumtemperatur wurden spektroskopische Experimente in Cyclohexan und Chloroform durchgeführt. Zur Illustration der optischen Übergänge $S_n \leftarrow S_0$ bis zu 50000 cm^{-1} , sind in Abb. 4.2 die in Cyclohexan aufgenommenen Absorptionsspektren der untersuchten g-DHepO-OPVns dargestellt. Die Kurven zeigen breite und unstrukturierte Absorptionsbanden, wobei bis zum g-DHepO-OPV3 vier optische Übergänge zu erkennen sind. Ab dem g-DHepO-OPV4 ist eine weitere Absorptionsbande im Bereich von 30000 cm^{-1} zu beobachten. Es ist auffällig, dass im Allgemeinen die energetisch niedrigste und die energetisch höchste Absorptionsbande in etwa die gleiche Intensität besitzen, während die weiteren Übergänge ein geringeres Absorptionsvermögen aufweisen. Ferner zeigen die niederenergetischen Absorptionsmaxima eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Länge der Hauptkette. Dieser Beobachtung stehen die beiden hochenergetischen Absorptionen gegenüber, die ab dem g-DHepO-OPV3 keine Verschiebung mit zunehmender Moleküllänge aufweisen. Die $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima der g-DHepO-OPVns sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

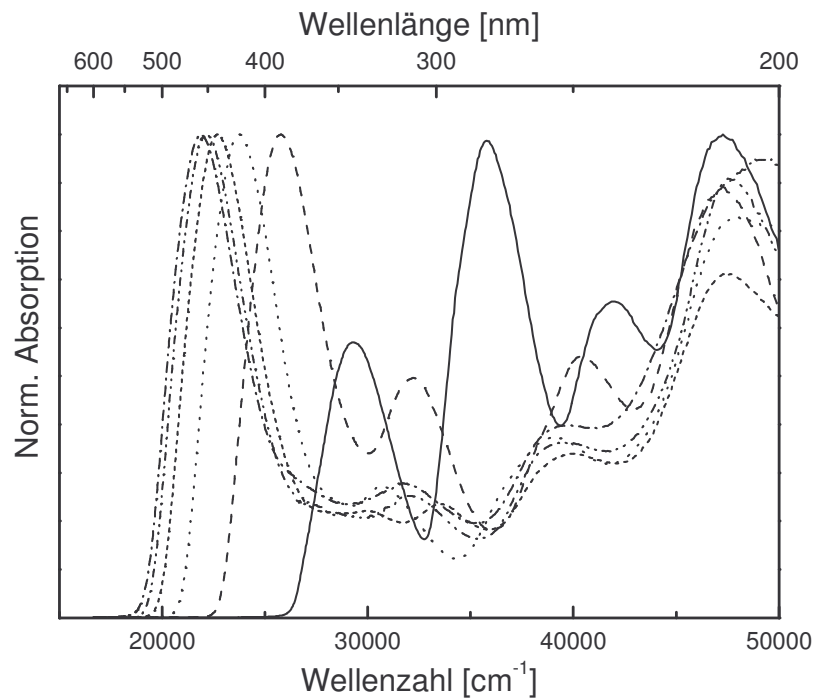


Abb. 4.2: Normierte Absorptionsspektren der g-DHepO-OPVns in Cyclohexan bei Raumtemperatur (g-DHepO-OPV1 (—); g-DHepO-OPV2 (- - -); g-DHepO-OPV3 (·····); g-DHepO-OPV4 (- - - - -); g-DHepO-OPV5 (- · - · -); g-DHepO-OPV6 (- · - · -)).

Tab. 4.1: $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima der g-DHepO-OPVns bei Raumtemperatur in Cyclohexan und Chloroform

n	Cyclohexan	Chloroform
	$S_1 \leftarrow S_0$ [cm ⁻¹]	$S_1 \leftarrow S_0$ [cm ⁻¹]
1	29370	29290
2	25810	25640
3	23750	23390
4	22720	22320
5	22170	21690
6	21910	21280

Spektren aromatischer Moleküle, die in einer fluiden Matrix untersucht werden, sind im Allgemeinen bei Raumtemperatur breit und zeigen meistens keine Schwingungsfeinstruktur. In den oben beschriebenen Spektren können die Absorptionsbanden als Faltung mehrerer vibronischer Moden, wie z. B. Schwingungen der Phenylenringe, interpretiert werden. Die Struktur dieser Schwingungen geht jedoch dadurch verloren, dass die Oligomere im Grundzustand ei-

nen energetisch undefinierten Zustand einnehmen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt u. a. in Twist-Schwingungen entlang der Hauptkette begründet. Hieraus resultiert ein Ensemble von Oligomeren unterschiedlicher effektiver Konjugationslängen. Die aufgenommenen Spektren sind folglich eine Überlagerung der Spektren verschiedener Moleküle mit geringfügig unterschiedlichen optischen Eigenschaften.

Mit steigender Kettenlänge ist deutlich eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima ($S_1 \leftarrow S_0$) zu beobachten. Diese liegt in der Verlängerung des konjugierten Systems begründet. Hierdurch sinkt zwar der energetische Schwerpunkt der π -Orbitale infolge der Mesomerie ab, die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird jedoch mit zunehmender Kettenlänge kleiner. Aus Abb. 4.2 lässt sich weiterhin entnehmen, dass die niederenergetischen Absorptionsbanden mit zunehmender Konjugationslänge einem Grenzwert entgegen streben, der jedoch mit dem g-DHepO-OPV6 noch nicht erreicht ist. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Meier *et al.*⁶⁴ und Peeters *et al.*,⁷⁶ die an homologen Reihen 2,5-dipropoxy- bzw. 2,5-di[2-(S)-methylbutoxy]-substituierter OPVs durchgeführt wurden. Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften konjugierter Systeme wurden von Meier *et al.* ein empirisches Modell entwickelt das die energetischen Lagen der $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima als Funktion der Kettenlänge beschreibt.

$$E(n) = E_{\infty} + [E(1) - E_{\infty}] \exp[-a(n - 1)] \quad (4.1)$$

In diesem Modell ist $E(n)$ die Übergangsenergie eines Oligomers mit n Wiederholungseinheiten und dementsprechend ist $E(1)$ die Energie des Monomeren. E_{∞} ist der bereits angesprochene energetische Grenzwert für $E(n)$ mit $n \rightarrow \infty$, wobei der Parameter a ein Maß dafür ist, wie schnell dieser Grenzwert erreicht wird. $E(1) - E_{\infty}$ beschreibt somit den Gesamteffekt der Konjugation.

Die gemessenen Absorptionsmaxima der g-DHepO-OPVs in Cyclohexan und Chloroform als auch die iterativ angepassten Modellkurven sind in Abb. 4.3 dargestellt und die gefundenen Werte aus der Modellrechnung sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Es konnte mit dieser Modellrechnung belegt werden, dass der Grenzwert weder in Cyclohexan noch in Chloroform mit dem g-DHepO-OPV6 erreicht ist. Die Differenzen betragen in Cyclohexan 350 cm^{-1} und in Chloroform 470 cm^{-1} . Der Grenzwert wird also in Cyclohexan schneller erreicht als in Chloroform. Dies wird auch durch den Parameter a wiedergegeben, der für die Versuchsreihe in Cyclohexan 0.63 und für die in Chloroform 0.55 beträgt.

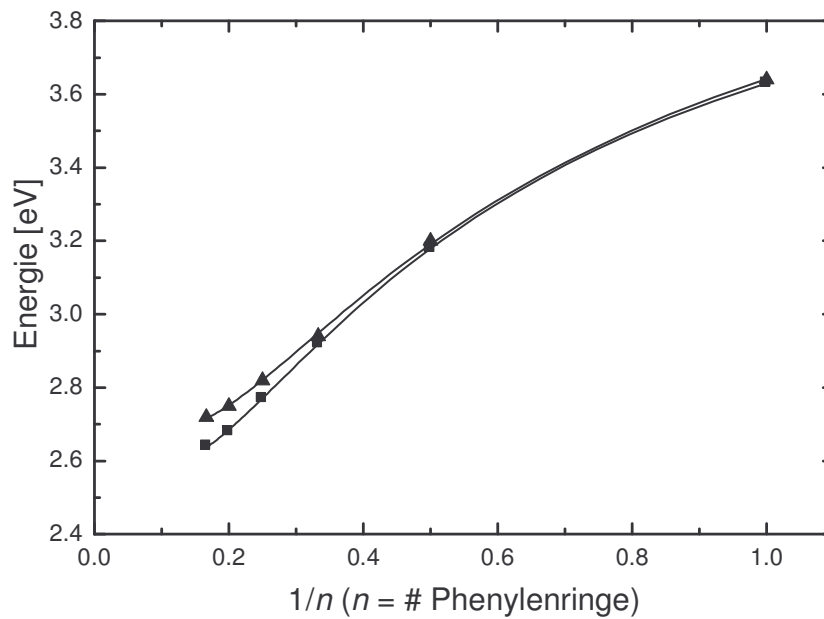


Abb. 4.3: Abhängigkeit der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge ($T = 290$ K) der g-DHepO-OPVs von der Kettenlänge in Cyclohexan (▲) und Chloroform (■). Die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassung der experimentellen Daten nach Gl. 4.1.

Tab. 4.2: Konjugationsanalyse ($S_1 \leftarrow S_0$ bei $\tilde{\nu}_{\max}$) der g-DHepO-OPVs in Chloroform und Cyclohexan nach Gl. 4.1

T [K]	Lösemittel	Übergang	E_∞ [eV]	$E(1)-E_\infty$ [eV]	a
290	Chloroform	$S_1 \leftarrow S_0$	2.58	1.85	0.55
290	Cyclohexan	$S_1 \leftarrow S_0$	2.67	1.81	0.63

Unter Einwirkung von Strahlung wird ein korreliertes Elektron-Loch-Paar erzeugt, ein so genanntes Exziton. Dieses Quasiteilchen kann, innerhalb der Grenzen des konjugierten Systems, entlang der Hauptkette wandern. Das bedeutet, dass die Annäherung der optischen Eigenschaften an einen Grenzwert mit Hilfe eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten erklärt werden kann. Da das Exziton eine vollständige Mehrteilchen-Wellenfunktion darstellt, hat diese Beschreibung nichts mit dem üblichen Teilchen-im-Kasten-Modell zu tun, welches zu einer L^{-1} Abhängigkeit führt. In dem hier betrachteten Modell ist die Energie des energetisch niedrigsten Übergangs proportional zu L^{-2} , wobei L die Breite des Kastens beschreibt. Bei der Betrachtung von Oligomeren kann die Anzahl der Wiederholungseinheiten n als ein Maß für diese Länge genommen werden und es ist nun verständlich, warum das lineare Ver-

halten, welches im Bereich von $n = 2$ und $n = 5$ vorliegt, bei längeren Ketten abweichen muss, wenn die Übergangsenergie gegen n^{-1} aufgetragen wird. Weiterhin fällt die Übergangsenergie für das g-DHepO-OPV1 deutlich geringer aus als erwartet. In diesem Fall muss berücksichtigt werden, dass die intrinsische Länge des Elektron-Loch-Paares im Bereich von $4 - 7 \text{ \AA}$ liegt.^{77,78} Die molekulare Länge des g-DHepO-OPV1 liegt jedoch unterhalb von 10 \AA und die Wechselwirkungen der Wellenfunktion mit den Grenzen des konjugierten Systems wird dominant. Es resultiert somit eine Sonderstellung des g-DHepO-OPV1 im Bezug auf die optischen Eigenschaften.

Werden außerdem die in Cyclohexan aufgenommenen niederenergetischen Absorptionsbanden mit denen verglichen, die in Chloroform als Lösemittel aufgenommen wurden, so zeigt sich im letzteren Fall eine geringfügige Verschiebung der Absorptionsbanden zu niedrigeren Energien. Dieser Lösemiteleinfluss nimmt mit steigender Kettenlänge zu. Während für das g-DHepO-OPV1 die Differenz lediglich 100 cm^{-1} beträgt, nimmt diese bis zum g-DHepO-OPV6 auf rund 600 cm^{-1} zu (Tab. 4.1.).

Im elektronischen Grundzustand wie auch im angeregten elektronischen Zustand sind die Moleküle auf Grund von Dipol - Dipol Wechselwirkungen durch permanente oder induzierte Dipole solvatisiert. Im angeregten Zustand ist die Elektronendichteverteilung anders als im Grundzustand. Die Folge ist ein verändertes Dipolmoment und/oder eine veränderte Polarisierbarkeit und somit ein anderer Grad der Solvation.

Bei Raumtemperatur sind die Lösemittelmoleküle nicht in der Lage, sich während der Lichtabsorption neu zu orientieren (Abb. 4.4). Die Orientierung und der Grad der Solvation direkt nach der Absorption (II) sind daher gleich dem im Grundzustand (I). Erst im Anschluss an diesen Prozess haben die Moleküle genügend Zeit in den energieärmeren Gleichgewichtszustand (III) überzugehen. Diese energetische Relaxation erfolgt durch Abgabe von Wärme an das Lösemittel. Auf Grund der vergrößerten Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand werden die Chromophore durch polare Lösemittel wie z. B. Chloroform besser stabilisiert als durch unpolare Lösemittel wie z. B. Cyclohexan. Dieser Effekt steigt mit zunehmender Konjugationslänge auf Grund besserer Polarisierbarkeit der längeren Oligomere. Analog verläuft der Emissionsvorgang. Direkt nach der Emission befindet sich das Molekül in einem instabilen Zustand (IV) und geht erst anschließend in den stabilen Grundzustand (I) über. Aus Abb. 4.4 ist somit ersichtlich, dass bei der Absorption mehr Energie aufgenommen werden muss, als bei der Emission abgegeben wird. Es resultiert eine Lösemittel bedingte Stokes Verschiebung. Die Emissionseigenschaften werden im direkten Anschluss an die Diskussion der Absorption behandelt.

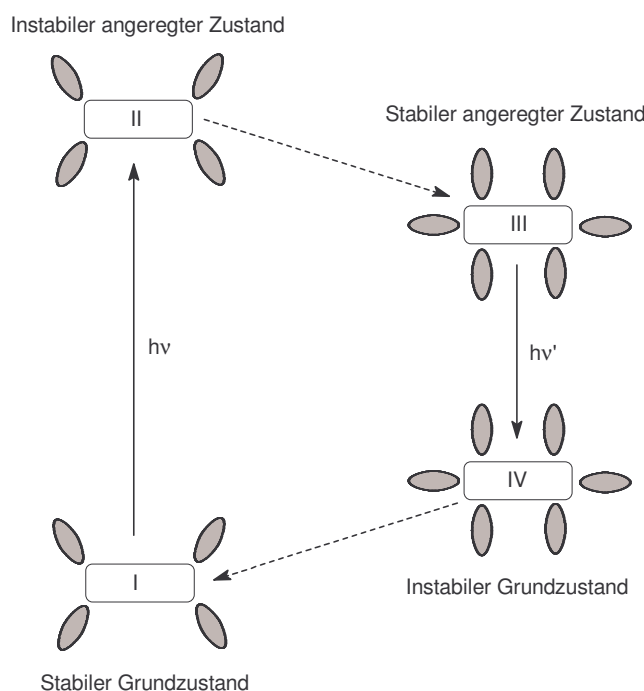


Abb. 4.4. Änderung der Solvatation im Grund- und im angeregten Zustand

Cornil *et al.*⁷⁹ haben anhand von theoretischen Berechnungen an unsubstituierten und OPVs gezeigt, dass unterhalb des HOMO und oberhalb des LUMO elektronische Zustände existieren, die durch niedrige LCAO-Koeffizienten an den Vinylen-Kohlenstoffatomen und den benachbarten Ring-*para*-Kohlenstoffatomen charakterisiert sind. Es handelt sich hierbei um π -Orbitale, die auf den Phenylringen lokalisiert und die Energien dieser Übergänge somit unabhängig von der Gesamtlänge des konjugierten Systems sind. Weiterhin haben die Berechnungen ergeben, dass ab dem 2,5-dimethyloxysubstituierten OPV4 eine weitere Bande mit geringer Intensität sichtbar wird. Dieses Ergebnis ist in direkter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.

In Tab. 4.3 sind die molaren Absorptionskoeffizienten aufgeführt, welche mit zunehmender Länge der konjugierten Hauptkette ansteigen. Die Ursache hierfür liegt in einer Zunahme des Übergangsdipolmomentes begründet. Diese führt zu einer Erhöhung der Oszillatorstärke und somit zu einer höheren Übergangswahrscheinlichkeit. In Abb. 4.5 sind die molaren Absorptionskoeffizienten als Funktion der Kettenlänge aufgetragen und es lässt sich ein linearer Verlauf erkennen. Meier *et al.* als auch Peeters *et al.* haben bei den strukturell sehr eng verwandten Oligo(2,5-dipropoxy-*p*-phenylenvinyl)en bzw. den α,ω -Dimethyl-oligo(2,5-bis[2-(S)-methylbutoxy]-*p*-phenylenvinyl)en ebenso einen linearen Verlauf beobachten können.^{64,76}

Die lineare Regression führt zu einem Wert für ϵ/n von $21000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Meier *et al.*

und Peeters *et al.* fanden in Ihren Untersuchungen Steigung von $19000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $23000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die geringfügig abweichenden Werte können auf die strukturellen Unterschiede zurückgeführt werden.

Tab. 4.3: Molare Absorptionskoeffizienten des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs der g-DHepO-OPVs bei Raumtemperatur in Cyclohexan und Chloroform

n	Cyclohexan	Chloroform
	ϵ_{\max} [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	ϵ_{\max} [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
1	8000	8000
2	27000	25000
3	49000	46000
4	71000	70000
5	-	92000
6	-	112000

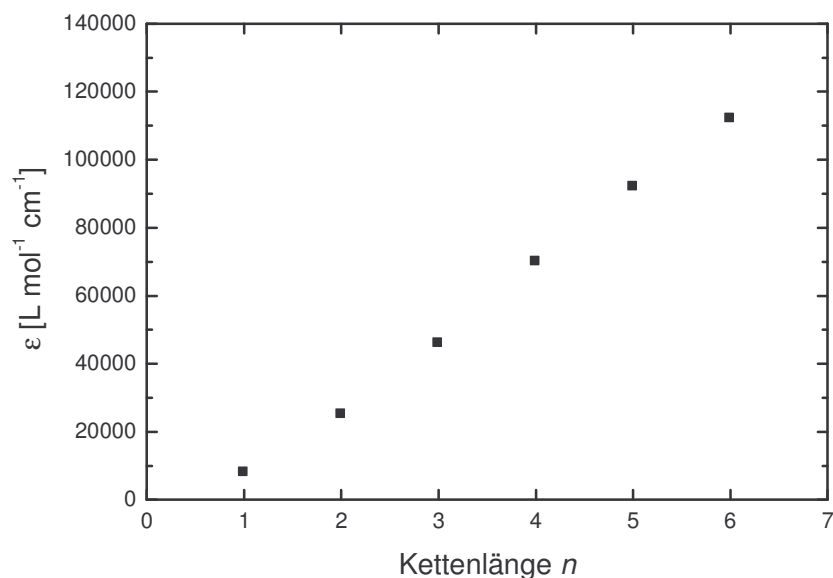


Abb. 4.5: Molare Absorptionskoeffizienten der g-DHepO-OPVns ($n = 1 - 6$) in Chloroform als Funktion der Kettenlänge

4.1.2 Prompte Emission

Im Verlauf dieser Arbeit sollen die Emissionen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Der Begriff „prompte“ Emission beschreibt im Allgemeinen die Lumineszenz kurzlebiger Spezies wie z. B. die Emission von Molekülen im Singulett-Zustand und wird direkt nach der Anre-

gung gemessen. Dem gegenüber steht die „verzögerte“ Lumineszenz, die relativ zur Anregung zeitlich versetzt aufgenommen wird und so das Emissionsverhalten langlebiger oder verzögert gebildeter Spezies beschreibt. In diesem Abschnitt wird die prompte Fluoreszenz der g-DHepO-OPVs bei Raumtemperatur untersucht.

Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren ist bei den Emissionsspektren bereits bei Raumtemperatur eine vibronische Struktur, wobei die Intensität des elektronischen $S_1 \rightarrow S_0$ $0 - 0$ Übergangs relativ zum $0 - 1$ Übergang mit steigender Kettenlänge zunimmt (Abb. 4.6). Wie oben beschrieben, zeigen auch die Emissionsbanden eine bathochrome Verschiebung mit steigender Kettenlänge und bei einem Wechsel von unpolaren zu polaren Lösemitteln. Im letzteren Fall sind die Differenzen jedoch mit etwa 600 cm^{-1} annähernd konstant (Tab. 4.4).

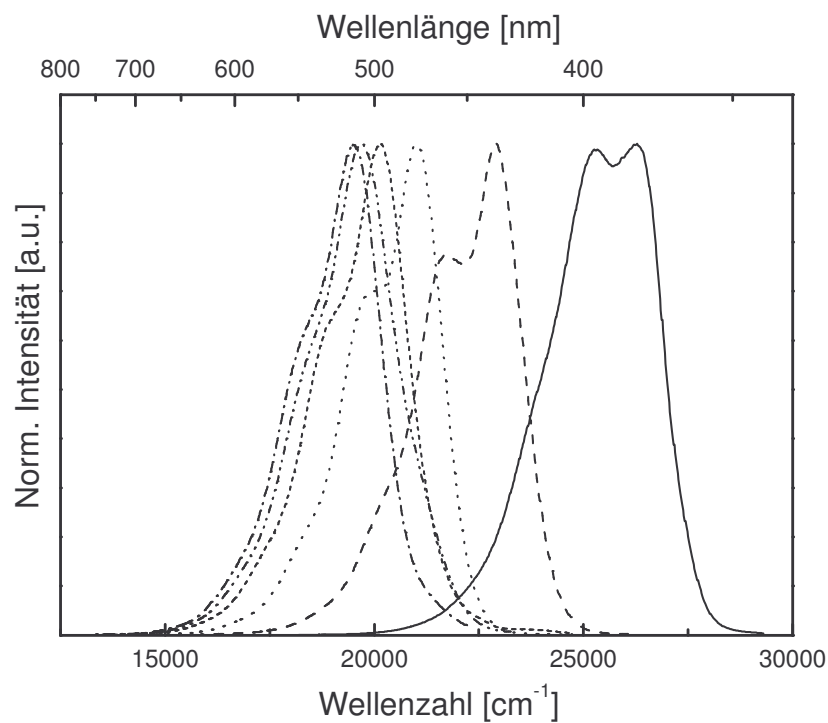


Abb. 4.6: Normierte Photolumineszenzspektren der g-DHepO-OPV ns ($n = 1 - 6$) in Cyclohexan bei Raumtemperatur (g-DHepO-OPV1 (—)); g-DHepO-OPV2 (- - -); g-DHepO-OPV3 (·····); g-DHepO-OPV4 (-----); g-DHepO-OPV5 (-·-·-·-); g-DHepO-OPV6 (-·-·-·-))

Tab. 4.4: $S_1 \rightarrow S_0$ Emissionsmaxima der g-DHepO-OPV n s bei Raumtemperatur in Cyclohexan und Chloroform

n	Cyclohexan		Chloroform	
	0 – 0 [cm ⁻¹]	0 – 1 [cm ⁻¹]	0 – 0 [cm ⁻¹]	0 – 1 [cm ⁻¹]
1	26260	25320	25340	24800
2	22920	21760	22220	21370
3	21020	19920	20590	19640
4	20150	19180	19560	18640
5	19700	18740	19060	18040
6	19520	18520	18840	17760
7	-	-	18700	17710

Die vibronische Struktur findet ihren Ursprung in einem energetisch definierten S_1 0 – 0 Zustand, resultierend aus einer ausgeprägteren Planarität des emittierenden Systems. Im Angeregten Zustand müssen somit im Vergleich zum Grundzustand u. a. die Twist-Schwingungen deutlich eingeschränkt sein, so dass eine Verschmierung der Spektren durch Moleküle unterschiedlicher effektiver Konjugationslänge weitgehend reduziert wird. Dennoch zeigen die Spektren nur einen einzigen vibronischen Übergang und dessen Obertöne. Dieser Übergang repräsentiert jedoch lediglich eine Faltung mehrerer starker Schwingungsmoden, wie z. B. Schwingungen der Phenylringe. Ein Grund für den Verlust der Schwingungsstruktur ist die Wechselwirkung der Dipole im angeregten Zustand mit den Lösemittelmolekülen. Wie oben bereits beschrieben, kommt es in Folge der Anregung zu einer veränderten Elektronendichteverteilung und einer sich neu organisierenden Solvathülle. Die statistische Natur dieses Reorganisationsprozesses führt zu einer Linienverbreiterung und erklärt somit den Verlust an Feinstruktur.

Die Änderungen des optischen Verhaltens mit steigender Konjugationslänge ist unter 4.1.1 ausführlich diskutiert worden. Ebenso kann das dort vorgestellte Modell zur Beschreibung des Emissionsverhaltens der Oligomere herangezogen werden. Die Energien des $S_1 \rightarrow S_0$ 0 – 0 Übergangs der g-DHepO-OPVs in Cyclohexan und Chloroform sind in Abb. 4.7 als Funktion der reziproken Kettenlänge dargestellt. Es zeigt sich auch hier eine Annäherung an einen Grenzwert. Unter Berücksichtigung der Gl. 4.1 kann jedoch dargelegt werden, dass dieser in Cyclohexan mit dem g-DHepO-OPV6 ($\Delta\tilde{\nu} = 320 \text{ cm}^{-1}$) und in Chloroform mit dem g-DHepO-OPV7 ($\Delta\tilde{\nu} = 230 \text{ cm}^{-1}$) noch nicht erreicht ist, wobei der Parameter a auch hier wieder anzeigt, dass die Konvergenzgrenze in Cyclohexan früher erreicht wird als in Chloroform.

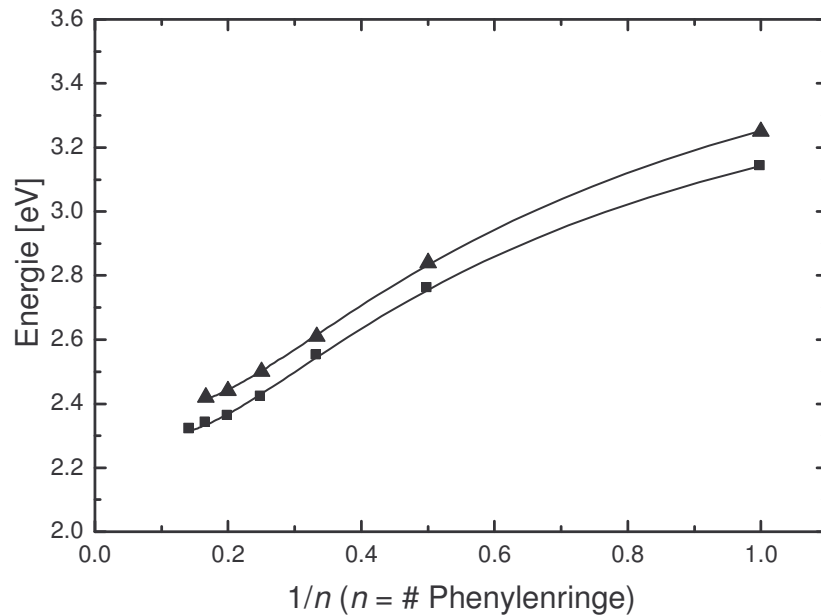


Abb. 4.7: Abhängigkeit der $S_1 \rightarrow S_0 0 - 0$ Übergänge ($T = 290$ K) der g-DHepO-OPVs von der Kettenlänge in Cyclohexan (▲) und Chloroform (■). Die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassung der experimentellen Daten nach Gl. 4.1.

Tab. 4.5: Konjugationsanalyse ($S_1 \rightarrow S_0 0 - 0$) der g-DHepO-OPVs in Chloroform und Cyclohexan nach Gl. 4.1

T [K]	Lösemittel	Übergang	E_∞ [eV]	$E(1)-E_\infty$ [eV]	a
290	Chloroform	0 - 0	2.29	1.56	0.61
290	Cyclohexan	0 - 0	2.38	1.68	0.67

Wie bereits beschrieben, ändert sich die Ladungsverteilung und ebenso die molekulare Kräfte im Verlauf der elektronischen Anregung. Als Reaktion auf diese veränderten Zustände beginnt das Molekulargerüst zu vibrieren und relaxiert in eine neue Gleichgewichtskonfiguration. Soweit es die vibronischen Prozesse betrifft, kann die Konstellation durch das Franck-Condon Prinzip beschrieben werden (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.1.2). Die optischen Übergänge finden zwischen dem HOMO und dem LUMO statt. Im Fall der Kopplung an einen harmonischen Oszillator mit der reduzierten Masse M und der Kreisfrequenz ω kann die Stärke der der Kopplung durch den Huang-Rhys Faktor

$$S = \frac{M\omega}{2\hbar}(\Delta Q)^2 \quad (4.2)$$

beschrieben werden. Hierbei ist ΔQ die Änderung der nuklearen Koordinaten im Verlauf der elektronischen Anregung. Es ist zu Beachten, dass ohne eine Verschiebung der Potentialkurven (durch Veränderungen der Bindungslängen) aus Gründen der Orthogonalität der Wellenfunktionen lediglich eine Emissionslinie erlaubt wäre. Diese würde dem $S_1 \rightarrow S_0 0 - 0$ Übergang entsprechen.

In dem in Gl. 4.2 beschriebenen Fall besteht das Emissionsspektrum aus einem elektronischen Ursprung ($S_1 \rightarrow S_0 0 - 0$) und seinen Obertönen ($S_1 \rightarrow S_0 n \leftarrow 0$). Die Intensitäten der nachfolgenden vibronischen Banden in den Emissionsspektren werden durch die Franck-Condon Faktoren bestimmt. In der harmonischen Näherung können die Übergänge aus dem Schwingungsgrundzustand 0 des ersten elektronisch angeregten Zustands und dem vibronischen Zustand n des elektronischen Grundzustands durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$I_n = \frac{e^{-S} \cdot S^n}{n!} \quad (4.3)$$

S ist in dieser Gleichung der Huang-Rhys Faktor, der das Ausmaß der geometrischen Deformation des angeregten Zustands beschreibt, denn nach Gl. 4.2 ist S direkt proportional zum Quadrat der Verschiebung der Potentialkurven. Der Huang-Rhys Faktor kann entweder durch den Anteil der Intensität des $0 - 0$ Übergangs an der Gesamtintensität

$$\frac{I_{0 \leftarrow 0}}{\sum_{n=0}^{\infty} I_{n \leftarrow 0}} = e^{-S} \quad (4.4)$$

oder über

$$\frac{I_{1 \leftarrow 0}}{I_{0 \leftarrow 0}} = S \quad (4.5)$$

bestimmt werden.

Die Huang-Rhys Parameter, die aus der Abb. 4.6 erhalten wurden, sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Die bestimmten Werte nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab und zeigen so

eine geringere Verschiebung der Potentialkurven für die höheren Oligomere an.

Tab. 4.6: Huang-Rhys Parameter für die $S_1 \rightarrow S_0$ Emission der g-DHepO-OPVs in Cyclohexan und Chloroform

n	Cyclohexan	Chloroform
	S	S
1	0.99	1.27
2	0.78	0.93
3	0.70	0.77
4	0.66	0.67
5	0.63	0.63
6	0.61	0.61
7	-	0.60

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Absorptions- und Emissionsmessungen können die Photolumineszenz-Quantenausbeuten Φ_F der Oligomere ermittelt werden. Diese Größe ist definiert als Quotient aus der Anzahl der pro Zeiteinheit emittierten Photonen und der Anzahl der pro Zeiteinheit absorbierten Photonen. Sie stellt eine wichtige Kenngröße im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in LEDs dar, weil mit ihr das „Leuchtvermögen“ der Oligomere beschrieben wird.

Zur Berechnung der Quantenausbeute wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der angeregten Moleküle proportional zu ihrer Absorption bei der Anregungswellenlänge ist. Ein Maß für die Anzahl der emittierenden Moleküle ist die Fläche unter dem Fluoreszenzspektrum. Durch einen Vergleich der experimentell bestimmten Daten mit einem Fluoreszenzstandard mit bekannter Quantenausbeute Φ_S kann die Quantenausbeute Φ_F der Probe erhalten werden. Unter Berücksichtigung eventuell unterschiedlicher Brechungsindizes der Standardlösung und der Probenlösung auf Grund verschiedener Lösemittel ergibt sich:

$$\Phi_F = \Phi_S \frac{F_P \cdot A_S \cdot n_P^2}{F_S \cdot A_P \cdot n_S^2} \quad (4.6)$$

mit

$$F = \int_0^{\infty} G(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} . \quad (4.7)$$

In Gl. 4.6 beschreibt der Parameter F die Fläche unter der Emissionskurve und A die Absorption bei der genutzten Erregerwellenlänge. Die unterschiedlichen Brechungsindizes n werden ebenfalls berücksichtigt. Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurden mindestens jeweils vier Versuchsreihen durchgeführt, die jeweils mit mindestens zwei Standards verglichen wurden. Als Standards kamen je nach Emissionsbereich der Oligomere 9,10-Diphenylanthracen, Bis-*o*-methylstyrylbenzol, Chininsulfat und Fluorescein zum Einsatz. Ferner wurden zur Verifizierung der Untersuchungsmethode die Standards untereinander verglichen, wobei die Literaturwerte reproduziert werden konnten.

Die experimentell bestimmten Quantenausbeuten sind in Abb. 4.8 abgebildet. An dieser Stelle werden auch zu Vergleichszwecken die Werte der ungeschützten Oligomere mit dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Schützen keine Auswirkung auf die Quantenausbeuten hat. Das Lösemittel hingegen hat einen starken Einfluss, wie am g-DHepO-OPV1 zu erkennen ist. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen nach der Methode der Einzelphotonenzählung haben zeigen können, dass die Bildung von Exciplexen für die geringe Quantenausbeute in Chloroform verantwortlich ist. Dies sind in dem vorliegenden Fall angeregte Donor-Akzeptor-Komplexe aus g-DHepO-OPV1-Molekülen und Chloroformmolekülen, die nach ihrer Entstehung strahlungslos zerfallen und somit die Fluoreszenz löschen. Dieser Vorgang wird in Abschnitt 4.1.3 detailliert beschrieben.

In Chloroform durchläuft die Quantenausbeute ein Maximum von über 80 %. Dieser hohe Wert steht im Einklang mit Literaturwerten für strukturell ähnliche Systeme mit unterschiedlichen Substituenten wie z. B. 1,4-Distyrylbenzol (87 %), 1-Styryl-4-(4'-methylstyryl)benzol (88 %), 1-Styryl-4-(4'-methyloxystyryl)benzol (82 %) ⁸⁰ und 1,4-Bis[(4-isopropylphenyl)ethenyl]benzol (94 %) ⁸¹. Im weiteren Verlauf sinken die Quantenausbeuten rapide, so dass für die höheren Oligomere nur noch Werte im Bereich von 20 % gemessen werden konnten. Peeters *et al.* haben für sterisch anspruchsvollere verzweigt alkyloxysubstituierte Oligomere ebenso einen Abfall der Quantenausbeuten bei längeren Ketten beobachten können. Der von ihnen gefundene Wert für ein System mit sechs Repetiereinheiten beträgt jedoch noch 41 %. Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt werden wird, neigen die g-DHepO-OPVs bei tiefen Temperaturen zur Bildung von Aggregaten, wobei die Tendenz mit der Verlängerung des konjugierten Systems deutlich zunimmt. Bei Raumtemperatur wurden bisher keine Anzeichen auf eine mögliche Aggregation festgestellt, doch können auch verstärkte intermolekulare Wechselwirkungen der Moleküle im angeregten Zustand die Fluoreszenz löschen (vergl. 2.4.2). Die Differenz in der Quantenausbeute zu den Ergebnissen von Peeters *et al.* könnte dann auf die sterisch anspruchsvolleren Seitenketten zurückgeführt werden.

Gestützt werden diese Vermutungen erneut durch Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit Hilfe der Einzelphotonenzählung. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen mit steigender Kettenlänge zunehmen. Diese Beobachtung ist umso deutlicher, wenn man zu dem schlechteren Lösemittel Cyclohexan wechselt. Dies wird auch in den Quantenausbeuten widerspiegelt, die für die längeren Ketten in Cyclohexan deutlich niedriger ist als in Chloroform (Tab. 4.7).

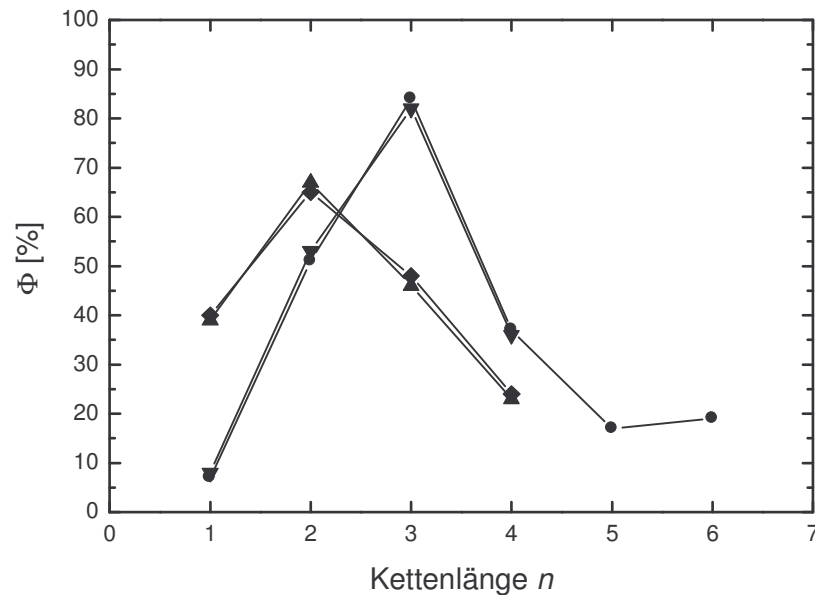


Abb. 4.8: Photolumineszenz-Quantenausbeuten geschützter und ungeschützter DHepO-OPVs in (i) Cyclohexan (geschützt (◆), ungeschützt (▲)) und (ii) Chloroform (geschützt (▼), ungeschützt (●)) bei Raumtemperatur

Tab. 4.7: Photolumineszenz-Quantenausbeuten von geschützten und ungeschützten DHepO-OPVs

n	Cyclohexan		Chloroform	
	geschützt	ungeschützt	geschützt	ungeschützt
	[%]	[%]	[%]	[%]
1	40	39	8	7
2	65	67	53	51
3	48	46	82	84
4	24	23	36	37
5	-	-	-	17
6	-	-	-	19

4.1.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

An dieser Stelle sollen Ergebnisse diskutiert werden, die bei der Untersuchung ungeschützter DHepO-OPVs erhalten wurden, um darüber Hinweise auf die Ursachen für (i) die unterschiedlichen Quantenausbeuten des (g-)DHepO-OPV1 in Cyclohexan und Chloroform und (ii) die geringen Quantenausbeuten der längeren Oligomere zu erhalten. Ein Vergleich der geschützten und ungeschützten Oligomere ist zulässig, da die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, dass die Quantenausbeuten mit steigender Kettenlänge ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und somit auf einen analogen Mechanismus der Fluoreszenzlöschung geschlossen werden kann.

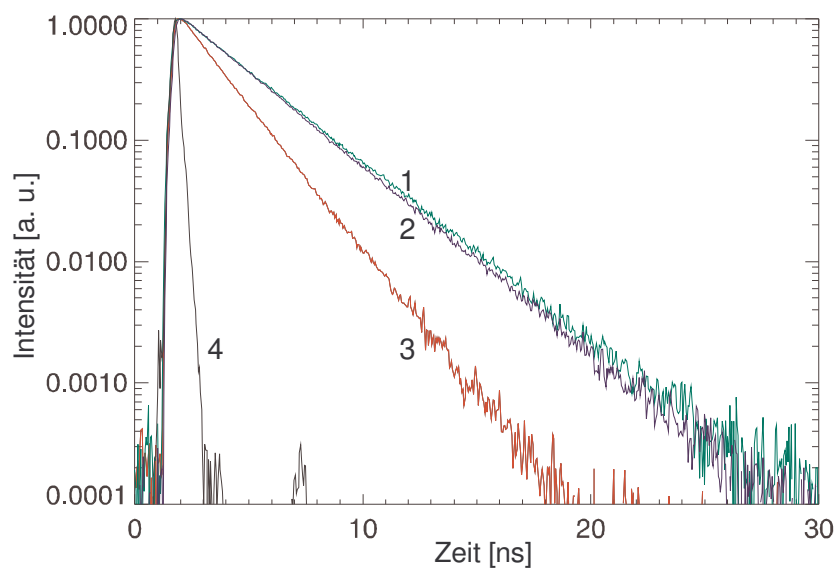


Abb. 4.9. Abklingkurven des DHepO-OPV1 in Ethanol (1), Cyclohexan (2) und Chloroform (3), Anregungspuls (4) bei 298 K

Das Fluoreszenzabklingverhalten des DHepO-OPV1 ist in dem Lösemittel Chloroform, Cyclohexan und Ethanol untersucht worden (Abb. 4.9). Es zeigt sich hierbei, dass die Lebenszeit in Chloroform deutlich geringer ist als in den anderen beiden Lösemitteln. In den letzten Jahren sind eine Vielzahl an Arbeiten publiziert worden, die sich mit chlorierten Methanen als effektive Löscher der Fluoreszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe beschäftigen.⁸²⁻⁸⁹ Als möglicher Mechanismus wird in den meisten Fällen ein kurzlebiger und nicht fluoreszierender Exciplex vorgeschlagen. Dies würde die drastischen Unterschiede der Abklingzeiten in den verschiedenen Lösemitteln erklären.

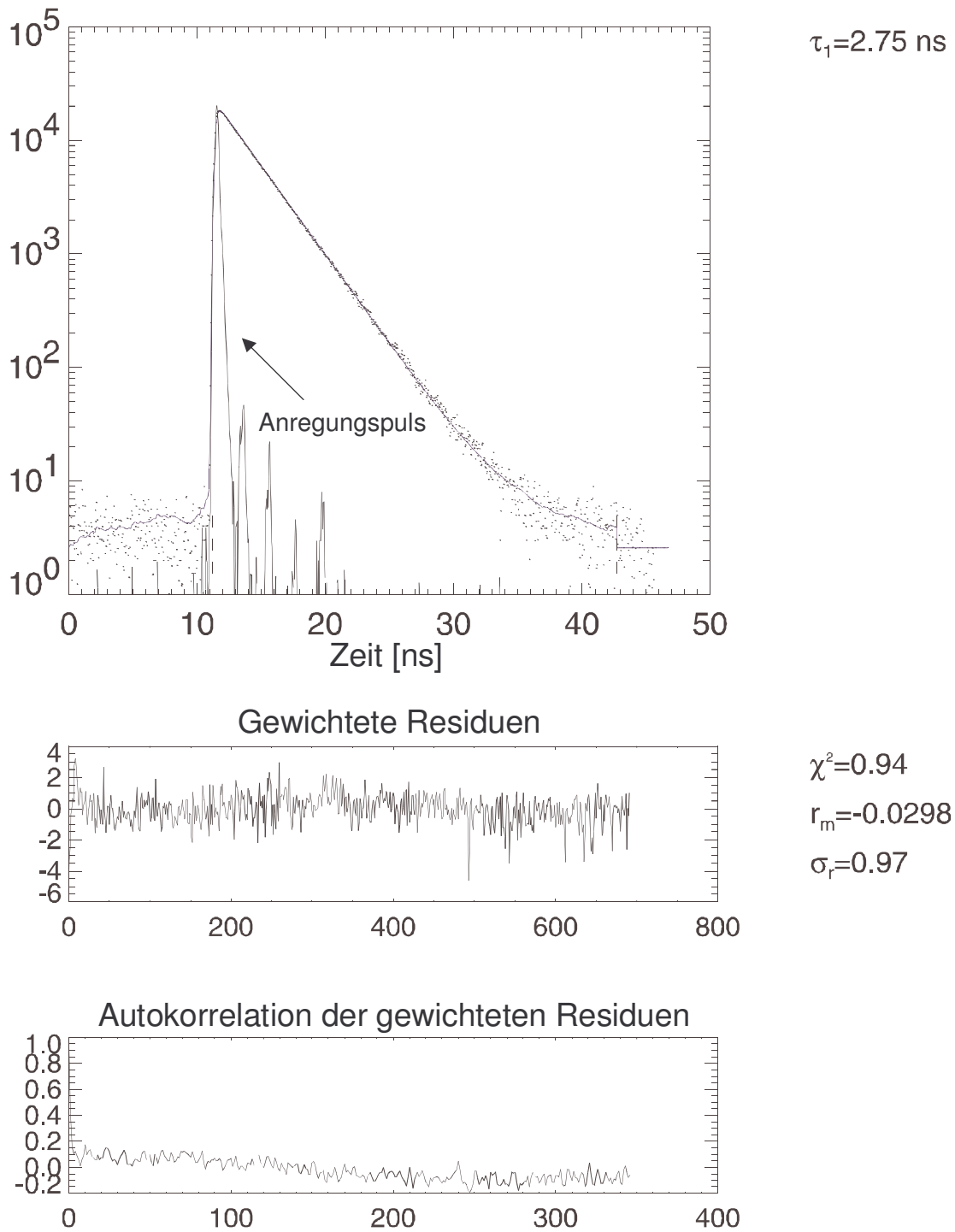


Abb. 4.10. Abklingkurve des DHepO-OPV1 in Cyclohexan (oben) sowie die gewichteten Residuen und deren Autokorrelation (unten) – die durchgezogene Kurve zeigt die angepasste Exponentialfunktion an die Messwerte (durch Punkte dargestellt). ($\tilde{\nu}_{exc} = 28990 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{em} = 25320 \text{ cm}^{-1}$, 289 K). Der Anregungspuls ist ebenfalls dargestellt.

Bei der halblogarithmischen Darstellung ist der monoexponentielle Abfall der Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Zeit deutlich zu erkennen. Dies entspricht zunächst den Erwartungen (s. Abschnitt 2.4.1). Es gilt:

$$-\frac{d[{}^1M^*]_t}{dt} = (k_R + \sum k_{NR}) \cdot [{}^1M^*]_{t=0} \cdot e^{-(k_R + \sum k_{NR})t} \quad (2.10)$$

- $[{}^1M^*]_t$: Anzahl der angeregten Moleküle
 k_R : Übergangsrate des strahlenden Prozesses
 $\sum k_{NR}$: Summe über alle Übergangsraten der nicht strahlenden Prozesse

Eine genaue Beurteilung der angepaßten Exponentialfunktion im Hinblick auf deren Güte erhält man durch die Auswertung der gewichteten Residuen und deren Autokorrelation, sowie aus den hieraus berechneten Vertrauensparametern χ^2 , r_m und σ_r . Bei einer guten Anpassung der Meßdaten sollte χ^2 zwischen 0.8 und 1.2, r_m um 0.0 und σ_r bei etwa 1.0 liegen.

Die gewichteten Residuen und deren Autokorrelation schwanken, wie bei einer guten Anpassung zu erwarten ist, um den Wert 0 (Abb. 4.10). Ebenso weisen die Vertrauensparameter χ^2 , r_m und σ_r auf eine hohe Güte der Anpassungskurve hin. Weiterhin ist aus der obigen Abbildung zu entnehmen, dass neben dem eigentlichen Hauptpuls auch kleine Nebenpulse auftreten können. Diese sind technisch bedingt und stammen von Positronpaketen im Speicherring, die im Abstand von 2 ns zirkulieren. Man beachte jedoch die sehr geringe Intensität (log. Maßstab) dieser Signale.

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen der Chromophore mit den Chloroformmolekülen ist in Abb. 4.11 das kinetische Modell von Birks für die Excimerbildung verallgemeinert dargestellt. Q ist in diesem Zusammenhang ein potentieller Fluoreszenzlöcher, der zur Excimer- bzw. Exciplexbildung befähigt ist.

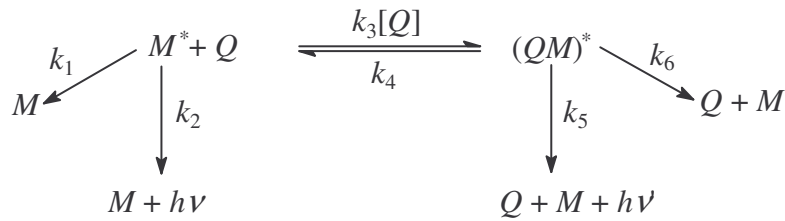


Abb. 4.11. Kinetisches Modell der Excimer- bzw. Exciplexbildung.

Für die Wechselwirkung mit dem Lösemittel Chloroform können nach dem obigen Modell drei Fälle unterschieden werden:

a) Exciplexbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion:

Abb. 4.9 zeigt die Abklingkurven des DHepO-OPV1 in den untersuchten Lösemitteln Ethanol, Cyclohexan und Chloroform. Es ist ersichtlich, dass alle drei Kurven streng monoexponentiell abfallen. Nach dem obigen Modell sollte die Abklingkurve bei einer merklichen Rückreaktion, unabhängig von dem Zerfallsweg des angeregten Komplexes, biexponentiell verlaufen. Die reversible Bildung eines Exciplexes kann somit ausgeschlossen werden.

b) Exciplexbildung verläuft irreversibel und der Komplex zerfällt strahlend:

Bei allen Proben wurde die Emissionswellenlänge über einen weiten Bereich variiert. Hierbei änderte sich weder die Monoexponentialität noch änderte sich die Abklingzeit. Dies bedeutet, dass keine Exciplexe nach einer irreversiblen Bildung strahlend zerfallen.

c) Exciplexbildung verläuft irreversibel und der Komplex zerfällt nicht strahlend:

Exciplexe, die nach einer irreversiblen Bildung strahlungslos zerfallen, können nicht ausgeschlossen werden. Um zu prüfen ob das Chloroform einen löschenden Einfluss auf die Fluoreszenz des DHepO-OPV1 hat, wurden die Lebenszeiten in Cyclohexan mit unterschiedlichen Anteilen Chloroform gemessen und in einem Stern-Vollmer-Plott aufgetragen. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (4.8)$$

In dieser Gleichung repräsentiert τ_0 die gemessene Lebenszeit in reinem Cyclohexan, τ die gemessene Lebenszeit unter Beimischung von Chloroform und k_q ist die Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenzlöschende Reaktion. Aus der Auftragung der gemessenen Daten

als Funktion der Chloroformkonzentration ist ersichtlich, dass die Lebenszeit mit steigender Konzentration abnimmt (Abb. 4.12). Aus der Steigung erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k_q einen Wert von $3.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Geschwindigkeitskonstante ist um etwa drei Größenordnungen kleiner als die Geschwindigkeitskonstante des Diffusionsprozesses.⁸⁹ Mit den erhaltenen Ergebnissen ist somit zweifelsfrei gezeigt worden, dass die geringere Quantenausbeute in Chloroform auf die Bildung von Exciplexen mit den Lösemittelmolekülen zurückzuführen ist, wobei deren Bildung die Geschwindigkeit der Fluoreszenzlöschung bestimmt.

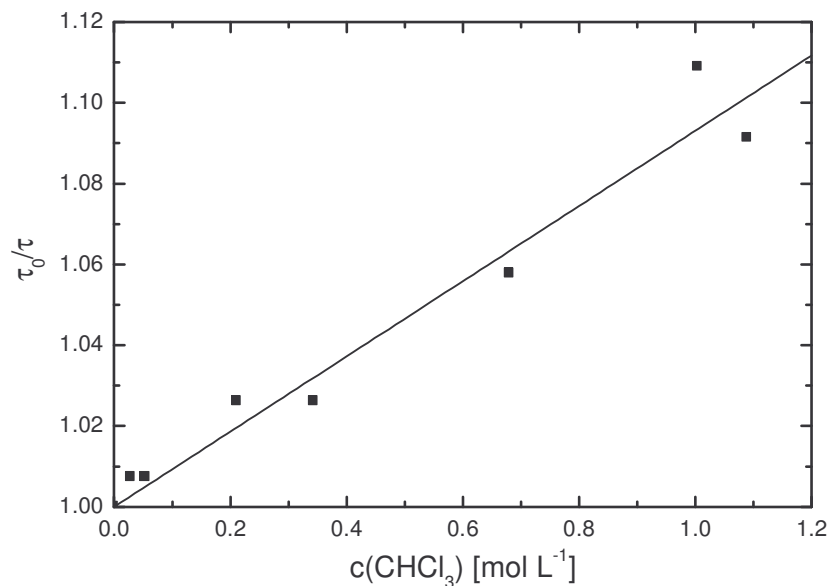


Abb. 4.12: Stern-Vollmer-Plot zur Untersuchung der fluoreszenzlöschenden Wirkung des Chloroforms gegenüber dem DHepO-OPV1

Trotz der fluoreszenzlöschenden Wirkung des Chloroforms gegenüber dem DHepO-OPV1 liegt die Quantenausbeute für das DHepO-OPV3 in Chloroform über dem Wert, der in Cyclohexan gemessen wurde. Bei der Exciplexbildung handelt es sich um einen Donor-Akzeptor-Komplex, wobei das Chloroform den Akzeptor darstellt. Mit länger werdender Hauptkette sinkt jedoch das Donorniveau so weit ab, dass Exciplexe nicht mehr gebildet werden. Dieses Phänomen konnte bereits bei den DHep-OPVs beobachtet werden, bei denen die Fluoreszenzlebenszeiten der höheren Oligomere in Chloroform länger waren als in Cyclohexan.⁹⁰

Für die wesentlich geringeren Quantenausbeuten der höheren DHepO-OPVs ist bereits vermutet worden, dass dies auf Wechselwirkungen der Moleküle untereinander zurückzuführen ist. Es konnten in diesem Zusammenhang keine Excimere beobachtet werden die strahlend zerfallen, da sich das Abklingverhalten mit steigender Emissionswellenlänge nicht veränderte.

Aus dem in Abb. 4.11 gezeigten kinetischen Modell der Exciplex- bzw. Excimerbildung geht jedoch hervor, dass bei einer reversiblen Wechselwirkung ein biexponentielles Abklingverhalten zu beobachten sein sollte. In Abb. 4.13 sind die Fluoreszenzabklingkurven der ersten fünf Oligomere in Cyclohexan dargestellt. Eine Auswertung ergab, dass lediglich die ersten drei Kurven mittels einer Exponentialfunktion beschrieben werden können. Beim Übergang zum besseren Lösemittel Chloroform ist dieses Verhalten erst ab dem DHepO-OPV4 zu beobachten. Dieses Ergebnis unterstützt die Modellvorstellung von verstärkten Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, die höchst wahrscheinlich für die geringen Quantenausbeuten verantwortlich sind.

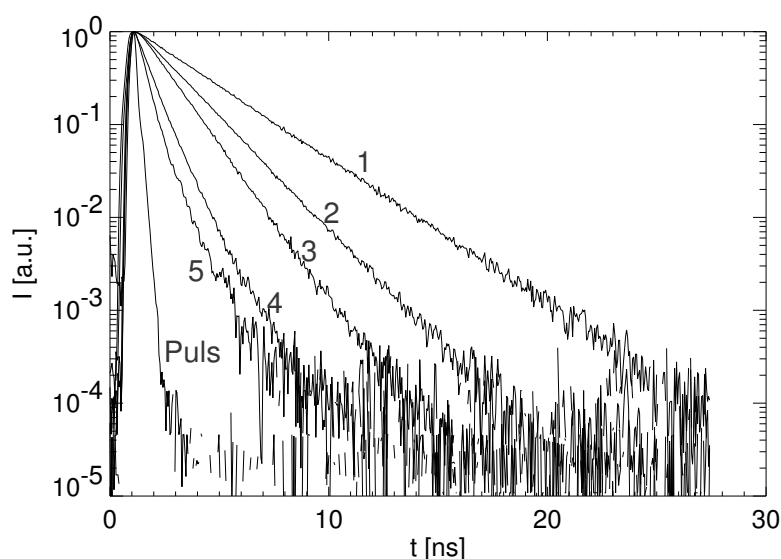


Abb. 4.13 Fluoreszenzabklingkurven der DHepO-OPVns ($n = 1 - 5$) in Cyclohexan bei 296 K; der Anregungspuls ist ebenfalls dargestellt

4.2 Untersuchungen bei tiefen Temperaturen

4.2.1 Absorption

Das optische Verhalten der g-DHepO-OPVs ist ebenfalls bei tiefen Temperaturen untersucht worden. Hierfür wurden die Oligomere in eine Matrix aus gefrorenem 2-Methyltetrahydrofuran (2MeTHF) eingebettet, da 2MeTHF bei etwa 120 K ein Glas bildet. Bei diesen Untersuchungen wurden signifikante Veränderungen im Absorptionsverhalten als Funktion der Temperatur, Konzentration und Kettenlänge beobachtet. Exemplarisch für die Temperaturabhängigkeit sind die Absorptionsspektren einer verdünnten Lösung ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) des g-DHepO-OPV2 in Abb. 4.14 dargestellt.

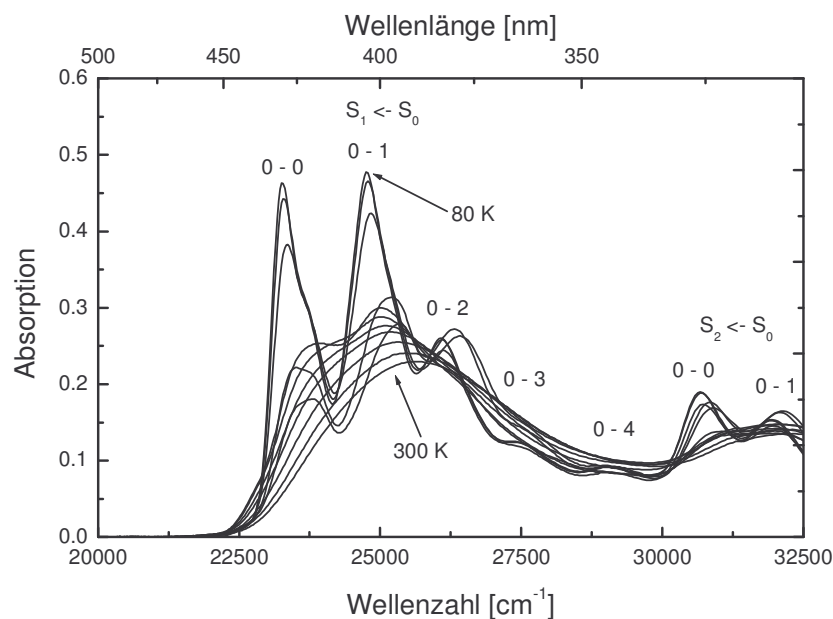


Abb. 4.14: Absorptionsspektren des g-DHepO-OPV2 in 2MeTHF bei verschiedenen Temperaturen zwischen 80 K und 300 K in 20 K Schritten ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Bei Raumtemperatur ist auch in 2MeTHF lediglich eine inhomogen verbreiterte $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\tilde{\nu} = 25800 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Mit fallender Temperatur verschiebt sich diese zu niedrigeren Wellenzahlen und die Absorptionsintensität nimmt zu. Bei etwa 180 K beginnt sich eine vibronische Struktur zu entwickeln und ein weiteres Abkühlen resultiert in einer charakteristischen Verschmälerung der vibronischen Banden. Bei 80 K können fünf dieser Banden beobachtet werden. Weiterhin ist zu bemerken, dass sich der Onset der $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsbande nur geringfügig mit fallender Temperatur verschiebt, während die Absorption bei $\tilde{\nu} = 23300 \text{ cm}^{-1}$ (0 – 0 Übergang) um einen Faktor 8 ansteigt. Bei 80 K scheint es als ob die oben beschriebenen Änderungen mit der Temperatur zu einem Ende kommen.

Die aufgezeichnete bathochrome Verschiebung kann auf einen kontinuierlichen Verlust an Freiheitsgraden zurückgeführt werden. Mit fallender Temperatur werden Twist-Schwingungen entlang der konjugierten Hauptkette eingeschränkt und somit die effektive Konjugationslänge erhöht. Dieser Effekt verringert den HOMO - LUMO Abstand und bedingt so die beobachtete Rotverschiebung.

In einer festen Matrix sind die bereits besprochenen Lösemiteleinflüsse anders als in fluiden Systemen. In einer gefrorenen Lösung sind die Lösemittelmoleküle zwar zufällig verteilt, aber dennoch räumlich fixiert. Die inhomogene spektrale Verbreiterung spiegelt somit lediglich die lokal variierenden van der Waals Wechselwirkungen eines Chromophors mit seinen Nachbarn wieder. Weiterhin ist die Energieverteilung der Moleküle im Grundzustand wesentlich schma-

ler auf Grund der verminderten Deformationen entlang der Hauptkette. Daher ist der Ausgangspunkt des optischen Übergangs aus energetischer Sicht sehr viel definierter als der bei einer fluiden Lösung bei Raumtemperatur. Dieses sind die beiden Hauptursachen für die deutlich reduzierte inhomogene Verbreiterung und der damit verbundenen Beobachtung einer gut aufgelösten Schwingungsstruktur.

Für die ersten fünf Oligomere wurden Absorptionsspektren in 2MeTHF aufgenommen. Zusätzlich wurden von den ersten vier Oligomeren dünne Schichten im Schleuderguss-Verfahren auf Quarzglas aufgebracht und ebenfalls spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen in 2MeTHF bei 80 K sind in Abb. 4.15 und Tab. 4.8 zusammengestellt.

Tab. 4.8: $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima der g-DHepO-OPVns bei 80 K in 2MeTHF ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für $n = 1$ und $c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für $n > 1$)

n	0 - 0 [cm ⁻¹]	0 - 1 [cm ⁻¹]	0 - 2 [cm ⁻¹]
1	27100	28250	-
2	23260	24720	26080
3	21210	22750	24070
4	20100	21720	23020
5	19440	21120	22320

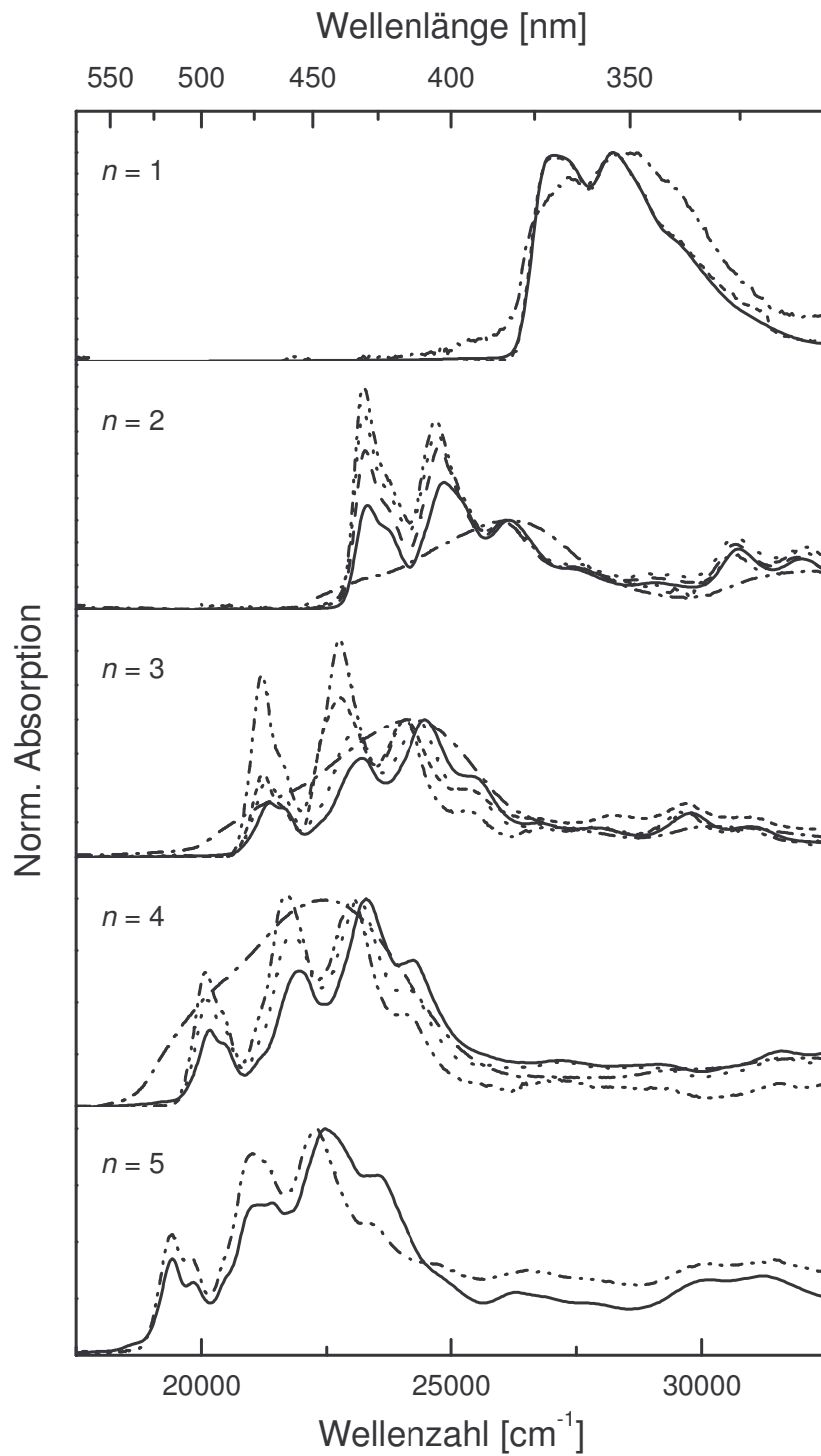


Abb. 4.15: Normierte Absorptionsspektren der g-DHepO-OPVns bei 80 K in 2MeTHF ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (-·-·-·-); $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (- - - - -); $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (·····); $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (- - - -); $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (———)) und als dünne Schicht (-·-·-·-)

Die in 2MeTHF aufgenommenen Spektren zeigen eine gut aufgelöste Schwingungsstruktur, deren Ursachen exemplarisch am g-DHepO-OPV2 bereits beschrieben wurden. Ebenso wie bei Raumtemperatur beobachtet, verschiebt sich auch bei tiefen Temperaturen erwartungsgemäß die Absorption des 0 – 0 Übergangs mit zunehmender Konjugationslänge zu niedrigeren Energien. Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsspektren wurden verschieden konzentrierte Lösungen untersucht. Es hat sich hierbei gezeigt, dass die Spektren des g-DHepO-OPV1 in dem untersuchten Konzentrationsbereich von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ unabhängig von der Konzentration der Lösung sind. Die Spektren der höheren Oligomere zeigen hingegen eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration. Angefangen beim g-DHepO-OPV2 kann mit abnehmender Konzentration eine relative Zunahme an Absorptionsintensität des 0 – 0 Übergangs verglichen mit dem 0 – 1 Übergang festgestellt werden. Zusätzlich kann eine Rotverschiebung und eine bessere Auflösung aller vibronischer Absorptionsbanden mit abnehmender Konzentration beobachtet werden. Insbesondere die bei höheren Konzentrationen verstärkt auftretende Schulter im blauen Bereich des 0 – 0 Übergangs wird mit zunehmender Verdünnung schwächer.

Diese Beobachtung kann mit der Bildung von Aggregaten erklärt werden. Es ist bekannt, dass Aggregate von alkyloxysubstituierten PPVs wie z. B. Poly(2-methyloxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl) (MEH-PPV) bereits in Lösung eine bedeutende Rolle spielen.⁹¹⁻⁹⁵ Cornil *et al.* haben die energetischen Veränderungen bei der Dimerisierung von OPVs untersucht.⁹⁶ Bei einer cofacialen Annäherung zweier Ketten zu einem hochsymmetrischen Komplex kommt es zu einer Delokalisation der elektronischen Wellenfunktion über beide Moleküle. Die hieraus resultierende Aufspaltung der Molekülorbitale ist in Abb. 4.16 anhand zweier komplexierter *trans*-Stilben Moleküle (einem *trans*-Stilben-Dimer) veranschaulicht. Das HOMO (H) wird hierbei stärker aufgespalten als das LUMO (L) und die Paritäten ändern sich dahingehend, dass der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang auf Grund der Auswahlregeln nur noch eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzt. Der energetisch niedrigste erlaubte Übergang ist ein $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang, der eine Kombination aus $L + 1 \leftarrow H$ und $L \leftarrow H - 1$ darstellt. Dieser weist eine höhere Energie als der im nicht aggregierten Fall beobachtbare $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang auf. Es kommt zu einer hypsochromen Verschiebung.

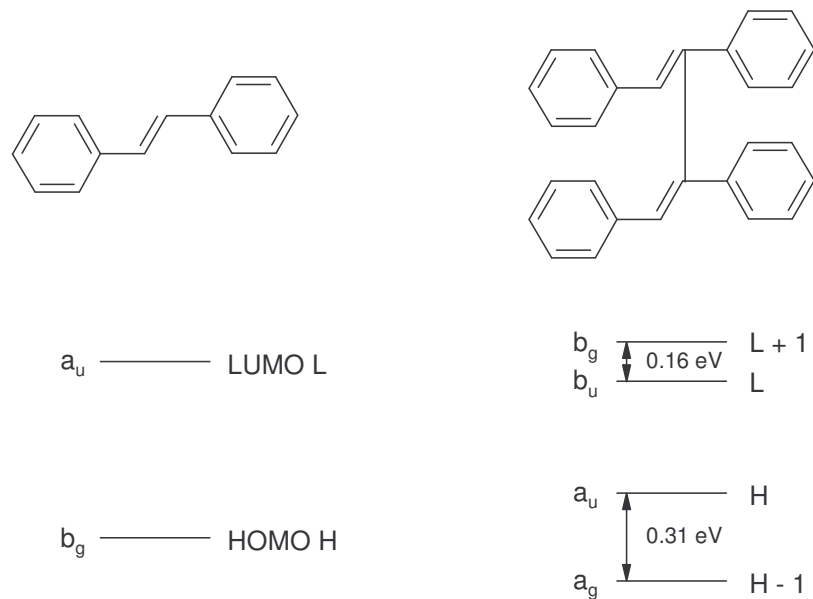


Abb. 4.16: Berechnete HOMO-LUMO-Aufspaltung eines *trans*-Stilben-Dimeren bei einem intermolekularen Abstand von 4 \AA ⁹⁶

Das Ausmaß der Blauverschiebung ist abhängig von dem intermolekularen Abstand sowie von der Länge der Oligomerkette. In dem in Abb. 4.16 gezeigten *trans*-Stilben Dimer kommt es erst unterhalb eines kritischen Abstands von etwa 7 \AA zu einer Delokalisation der Molekülorbitale über die beiden Molekülketten. Diese wird total symmetrisch unterhalb von 5 \AA . Geht man von dem Zwei-Ring-System auf längere Ketten über, so korrespondiert die kritische Distanz in etwa mit der Moleküllänge und konvergiert bei etwa 14 \AA . Die gemessenen Tieftemperatur-Absorptionsspektren können daher als Überlagerung von aggregierten und isolierten Molekülen betrachtet werden.

Gestützt wird die Annahme der Aggregatbildung durch die Untersuchung der Absorptionseigenschaften dünner Oligomerschichten. Hierbei ist ebenfalls eine deutliche hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu den Lösungsspektren festzustellen. Ausgenommen ist an dieser Stelle wieder das g-DHepO-OPV1, bei dem sich das Festkörperspektrum und die Spektren, die in einer 2MeTHF-Matrix aufgenommen wurden, annähernd identisch sind. Es ist weiterhin anzumerken, dass die Festkörperspektren fast keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen (nicht dargestellt). Die Auflösung der Festkörperspektren ist jedoch in beiden Fällen bei weitem nicht so gut wie die der Tieftemperaturspektren, da sich in Filmen aus organischen Molekülen die einzelnen Moleküle unordnungsbedingt in individuellen Umgebungen befinden. Dies führt zu einer statistischen Verteilung der Umgebungspolarisation und der Relaxationsenergie der Umgebung nach erfolgter optischer Anregung. Eine Bandenverbreiterung in der Absorption als auch in der Emission ist die Folge. Daher kann die Feinstruktur in der Re-

gel bei Festkörpern nicht beobachtet werden.

Im Kapitel 6 wird die Morphologie der substituierten OPVs untersucht. Es wird mit Hilfe von Röntgendiffraktionsmessungen gezeigt, dass die g-DHepO-OPVs ab einer Kettenlänge von zwei Repetiereinheiten sanidische Strukturen ausbilden (Abb. 4.17). Diese entspricht der Geometrie die in Abb. 4.16 beschrieben wurde. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Struktur auch für die Änderungen der Absorptionsspektren bei tiefen Temperaturen verantwortlich ist und somit Aggregate gebildet werden.

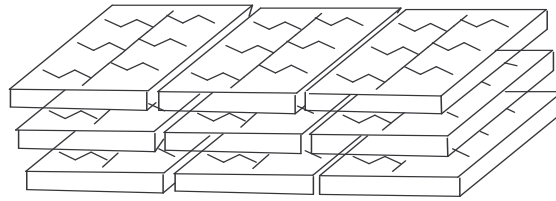


Abb. 4.17: Sanidische Schichtstruktur

Abschließend bleibt festzuhalten, dass neben der beschriebenen Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit auch die Kettenlänge einen Einfluss auf die Aggregatbildung hat. Mit zunehmender Moleküllänge erhöht sich die Tendenz zur Aggregation. Dies ist in Abb. 4.15 deutlich zu erkennen. Hierfür liegt die Ursache zum einen in der besseren Polarisierbarkeit der höheren Oligomere und zum anderen in der größeren kritischen Distanz.

Theoretische Modelle sind entwickelt worden, um den Effekt der interchromophoren Wechselwirkungen im angeregten Zustand zu analysieren. Diese Modelle wurden herangezogen, um die Änderungen der Bandenform im Verlauf der Aggregation von Pseudo-Isocyanin-Farbstoffen (Bildung von J- bzw. Scheibe-Aggregaten)⁹⁷ zu beschreiben. Kürzlich wurden auch die Änderungen des Absorptions-⁹⁸⁻¹⁰⁰ und Emissionsverhaltens¹⁰¹⁻¹⁰³ von aggregierten π -konjugierten Oligomeren beschrieben.

Das Hauptproblem in der Beschreibung der Absorptions- und/oder Emissionsspektren von interagierenden Chromophoren liegt in der Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung. Zwei Grenzfälle können unterschieden werden, bei denen diese Näherung problemlos angewandt werden kann. Der erste Fall beinhaltet eine äußerst schwache Wechselwirkung zwischen den Chromophoren. In diesem Fall kann die Born-Oppenheimer-Näherung auf den eigenständigen Chromophor angewandt und die Wechselwirkungen können als Störungen angesehen werden. Das andere Extrem beinhaltet eine sehr starke Kopplung zwischen den Molekülen, so dass die Born-Oppenheimer-Näherung auf das Aggregat als ganzes angewandt

werden kann. Dies bedeutet, dass die gesamte Anordnung der Chromophore als Supermolekül behandelt wird. In diesem Fall wird nun die Kopplung zwischen Anregung und nuklearer Bewegung, die die Franck-Condon-Progression in den Spektren der isolierten Moleküle verursacht, als Störung interpretiert. In den dazwischen liegenden Fällen kann die Born-Oppenheimer-Näherung nicht a priori angewandt werden. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, ist die numerische Diagonalisierung eines Modell-Hamiltonian, der sowohl die Effekte der interchromophoren Wechselwirkung als auch die Kopplung zwischen Anregung und Kernbewegung beinhaltet.¹⁰⁴

Zur weitergehenden Analyse der experimentell bestimmten Absorptionsspektren wurden von S. Meskers Spektren simuliert, die sowohl die isolierten Moleküle als auch die aggregierten Spezies beschreiben.¹⁰⁵ In diesen Berechnungen wurde angenommen, dass lediglich eine Schwingungsmode mit der elektronischen Anregung koppelt und der Huang-Rhys Faktor S einen Wert von 1 besitzt. Ferner wurden nur Aggregate simuliert, die aus vier Einzelmolekülen bestehen und deren Übergangsdipolmomente parallel zueinander liegen. Zur Berücksichtigung der Unordnung in realen Systemen wurden die Anregungsenergien der 0. Ordnung nach dem Zufallsprinzip aus einer Gausverteilung mit der Standardabweichung $\sigma = 1/3 h\nu_{vib}$ entnommen, wobei das Energiequantum der Schwingung $h\nu_{vib}$, welches mit der aktiven Schwingung verknüpft ist, als Energieeinheit in diesen Simulationen fungiert. Ebenso wurden die Matrixelemente, die die elektromagnetische Wechselwirkung durch den Raum zwischen den einzelnen Chromophoren beschreiben, einer Gausverteilung entnommen (mit der Standardabweichung $\sigma = 1/8 h\nu_{vib}$ und dem Mittelwert $m = +3/8 h\nu_{vib}$). Die Chromophore wurden mit ihren Mittelpunkten in Form eines Quadrates angeordnet, wobei die Übergangsdipolmomente senkrecht auf diesem imaginären Quadrat stehen (Einsatz Abb. 4.18).

Um die inhomogen verbreiterten Banden zu simulieren, wurden 1000 Diagonalisierungen gemittelt. Die Ergebnisse für das g-DHepO-OPV3 sind in Abb. 4.18 wiedergegeben. Die gepunktete Linie zeigt die Simulation der isolierten und die durchgezogene Linie beschreibt die der bereits aggregierten Oligomere. Es ist deutlich zu erkennen, dass auf Grund der Wechselwirkung der Chromophore untereinander (i) die Intensität des 0 – 0 Übergangs stark reduziert, (ii) das Maximum der Absorption in den höherenergetischen Bereich des Spektrums verschoben und (iii) der Abstand der Schwingungsmoden nicht mehr konstant ist. Werden die experimentell gewonnenen Daten für das g-DHepO-OPV3 (Abb. 4.18; oberer Einsatz) mit den simulierten Spektren verglichen, so kann eine hervorragende Übereinstimmung festgestellt werden. Es bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass das experimentell erhaltene Spektrum bei einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ immer eine Überlagerung aus aggregierten und nicht

nicht aggregierten Oligomeren darstellt. Ein Vergleich der Spektren der Konzentration $c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mit denen der Konzentration $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lässt erkennen, dass der Beitrag der nicht aggregierten Spezies stark limitiert ist und somit einen Vergleich zwischen den experimentellen und den simulierten Daten zulässig ist. Mit Hilfe dieser Simulation ist nun auch die beobachtete Schulter im blauen Bereich des 0 – 0 Übergangs als Überlagerung von aggregierten und nicht aggregierten Spezies zu erklären.

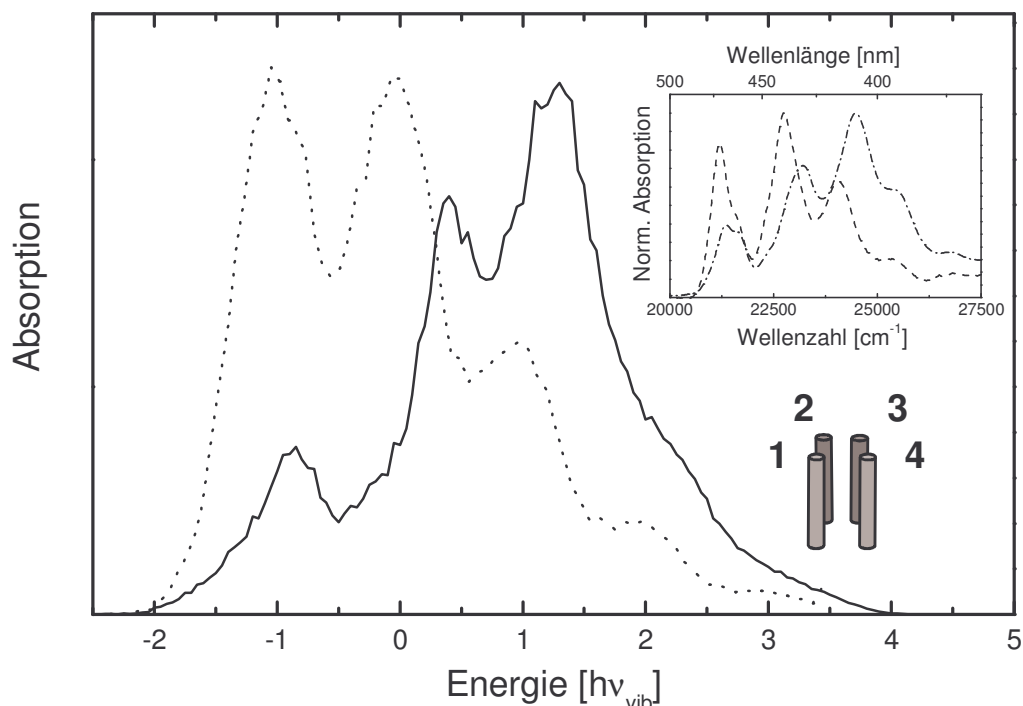


Abb. 4.18: Simulierte Absorptionsspektren für isoliertes (······) und aggregiertes (——) g-DHepO-OPV3. Die Berechnungen beziehen sich auf ein Tetrameres in dem die Chromophore mit ihren Mittelpunkten in Form eines Quadrates angeordnet sind und die Übergangsdipolmomente senkrecht auf diesem imaginären Quadrat stehen (unterer Einsatz). Zum Vergleich sind die Absorptionsspektren in 2MeTHF bei 80 K und einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (---) bzw. $c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (---) dargestellt (oberer Einsatz).

In Abb. 4.19 sind exemplarisch die Absorptionsspektren des g-DHepO-OPV4 in 2MeTHF bei Raumtemperatur dargestellt. Die in 2 MeTHF aufgenommenen Spektren sind weitestgehend unabhängig von der Lösungskonzentration. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die bei tiefen Temperaturen gebildeten Aggregate bei Raumtemperatur zumindest so weit wieder zerfallen sind, dass sie mit der relativ unempfindlichen Methode der Absorptionsspektroskopie nicht mehr zu erkennen sind.

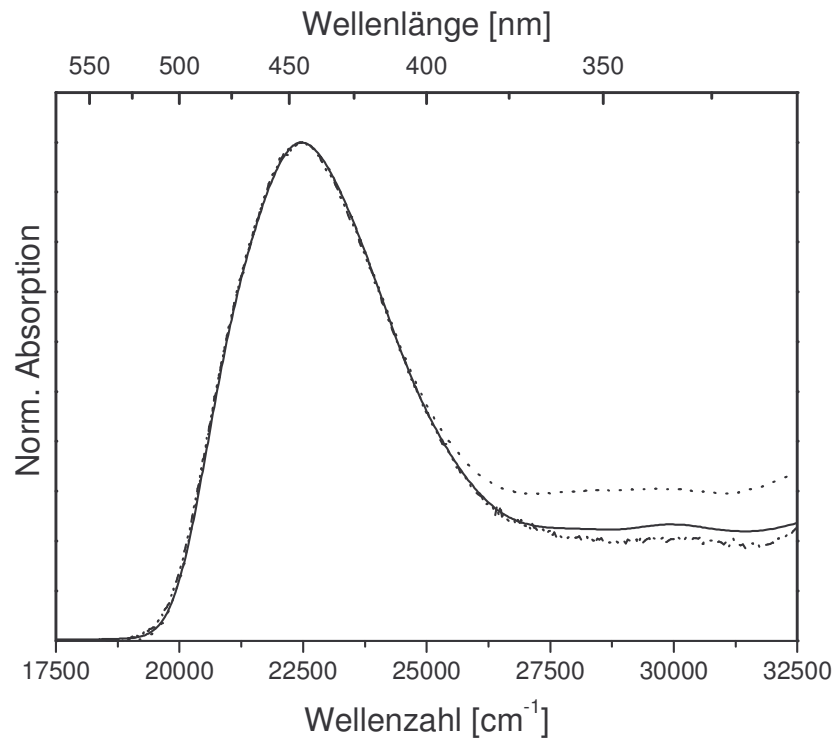


Abb. 4.19: Normierte Absorptionsspektren des g-DHepO-OPV4 in 2MeTHF bei Raumtemperatur ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (---); $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (.....); $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (——))

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse ist es trotz der Überlagerung der Spektren aggregierter und nicht aggregierter Spezies möglich, eine Konjugationsanalyse nach Gl. 4.1 durchzuführen, da der 0 – 0 Übergang der nicht aggregierten Spezies deutlich zu separieren ist. Die Analyse ergibt die schon aus den spektroskopischen Daten bei Raumtemperatur erhaltene Gesetzmäßigkeit. Diese ist in Abb. 4.20 für die Übergangsenergien der 0 – 0 Übergänge dargestellt. Auch bei 80 K ist zu erkennen, dass das g-DHepO-OPV1 von dem linearen Verhalten der folgenden vier Oligomere abweicht. Ebenso kann durch Anpassung der experimentell bestimmten Daten nach Gl. 4.1 (s. Seite 32) ein Grenzwert berechnet werden, der energetisch um 730 cm^{-1} niedriger liegt als der Wert, der für das g-DHepO-OPV5 bestimmt wurde. Im Vergleich zu dem bei Raumtemperatur ermittelten Grenzwert liegt der Wert bei 80 K energetisch um 2020 cm^{-1} tiefer. Dies ist vor allem darauf zurück zu führen, dass in der hier vorliegenden Betrachtung der $S_1 \leftarrow S_0$ 0 – 0 Übergang verfolgt wurde. Bei den Experimenten bei Raumtemperatur wurde hingegen das Maximum der $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsbande beobachtet, die eine Überlagerung mehrerer effektiver Konjugationslängen repräsentiert. Vergleiche hierzu Abb. 4.14.

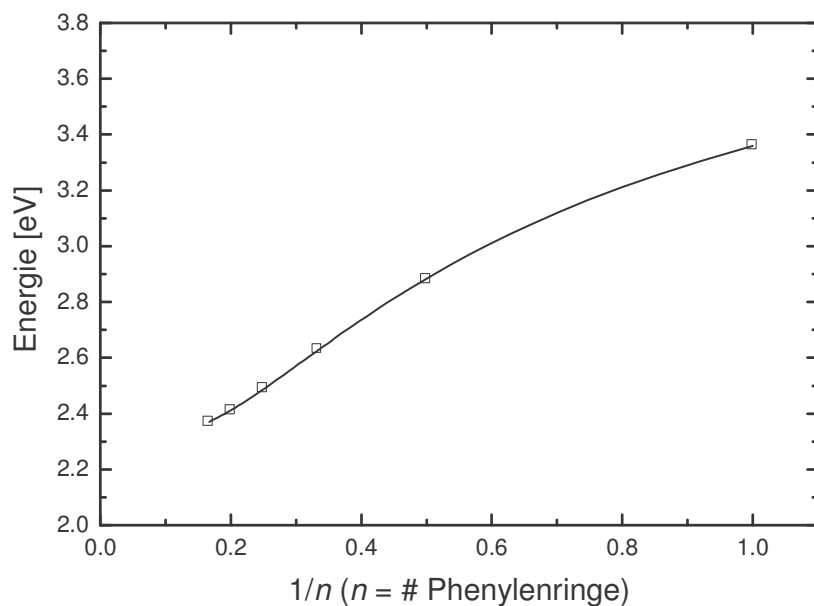


Abb. 4.20: Abhängigkeit der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge ($T = 80$ K) der g-DHepO-OPVs von der Kettenlänge in 2MeTHF. Die durchgezogene Linie beschreibt die Anpassung der experimentellen Daten nach Gl. 4.1.

Tab. 4.9: Konjugationsanalyse ($S_1 \leftarrow S_0$ 0 – 0) der g-DHepO-OPVs in 2MeTHF bei 80 K nach Gl. 4.1

T [K]	Lösemittel	Übergang	E_∞ [eV]	$E(1)-E_\infty$ [eV]	a
80	2MeTHF	0 – 0	2.32	1.95	0.61

4.2.2 Prompte Emission

Ebenso wie die Absorptionsspektren zeigen auch die Emissionsspektren bei tiefen Temperaturen eine gut aufgelöste Schwingungsfeinstruktur und eine bathochrome Verschiebung mit steigender Kettenlänge. Die Gründe für die bessere Auflösung sind bereits im vorhergehenden Abschnitt am Beispiel der Absorption ausführlich diskutiert worden. In Abb. 4.21 sind die Emissionsspektren den Absorptionsspektren gegenüber gestellt. Hierbei ist leicht zu erkennen, dass die im Allgemeinen übliche Spiegelbild-Symmetrie lediglich für das g-DHepO-OPV1 vorliegt. Untersuchungen von Peeters *et al.* an OPVs mit verzweigten und damit sterisch anspruchsvolleren Alkyloxy-Seitenketten haben gezeigt, dass die Emissionsspektren dieser Oligomere von dem 0 – 0 Übergang dominiert werden.⁷⁶ Dieses Verhalten wurde bei Raumtemperatur auch bei den hier untersuchten g-DHepO-OPVs gefunden. Bei 80 K zeigen die Spektren ab dem g-DHepO-OPV1 jedoch eine Dominanz des 0 – 1 Übergangs. Die spektroskopisch ermittelten Daten sind in Tab. 4.10 wiedergegeben.

Tab. 4.10: $S_1 \rightarrow S_0$ Emissionsmaxima der g-DHepO-OPVns bei 80 K in 2MeTHF ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

n	0 - 0 [cm ⁻¹]	0 - 1 [cm ⁻¹]	0 - 2 [cm ⁻¹]
1	26370	25100	-
2	22870	21460	20080
3	20610	19210	17840
4	19200	18090	16730

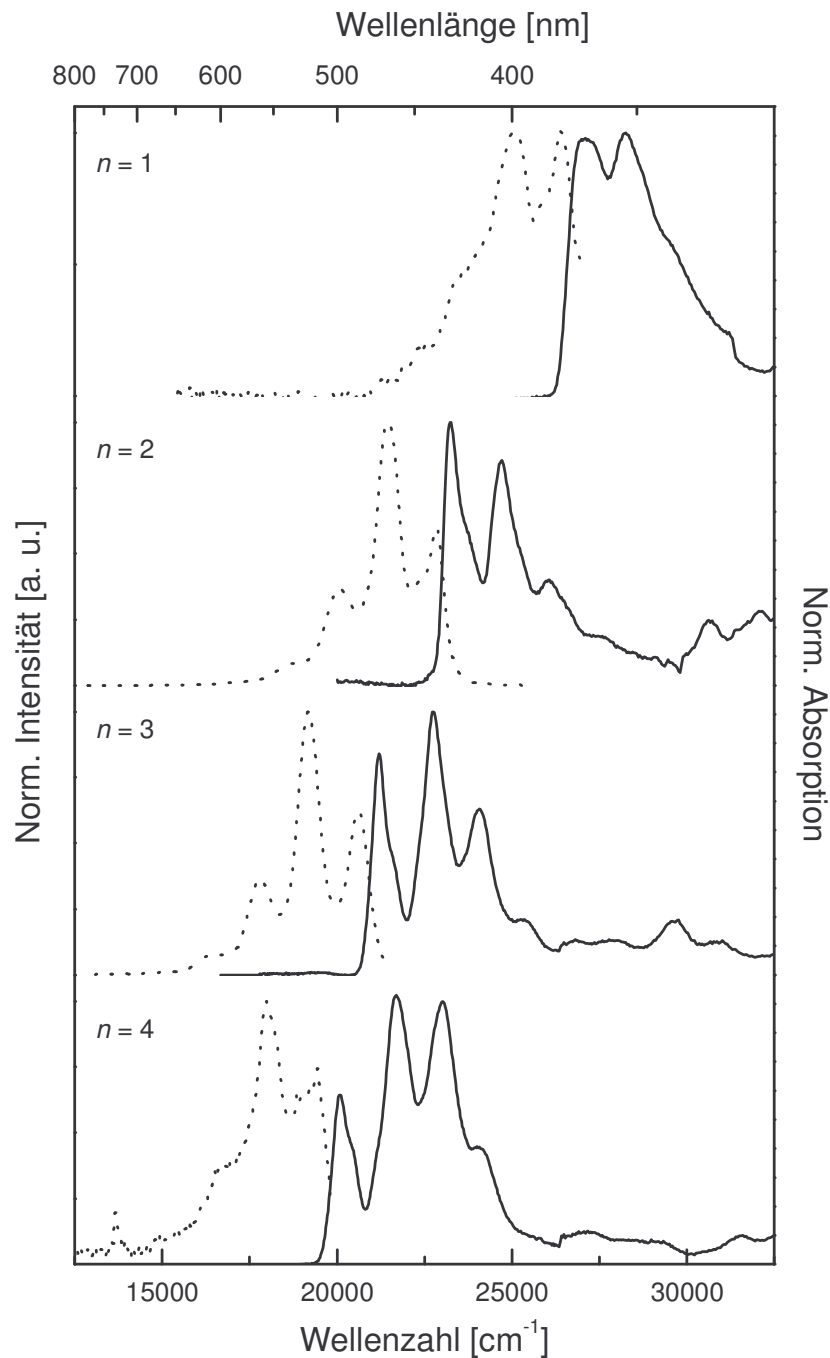


Abb. 4.21: Normierte Absorptions- ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (—)) und Emissionsspektren ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (·····)) der g-DHepO-OPVns in 2MeTHF bei 80K

In Abb. 4.22 sind die Energien der verschiedenen optischen Übergänge als Funktion der Kettenlänge zum Vergleich zusammengefasst (s. a. Tab. 4.11). Es ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf für die Emission bei 80 K in der bereits beschriebenen n^{-1} Auftragung deutlich von dem erwarteten Verhalten abweicht, da die gemessenen Übergangenergien der höheren Oligomere wesentlich niedriger liegen als erwartet. Berücksichtigt man jedoch die verstärkte Wechselwirkung der Oligomere bei tiefen Temperaturen, so können die gemessenen Spektren

als eine Überlagerung der Emissionen von (i) isolierten Ketten, (ii) aggregierten Oligomeren und (iii) Excimeren betrachtet werden.

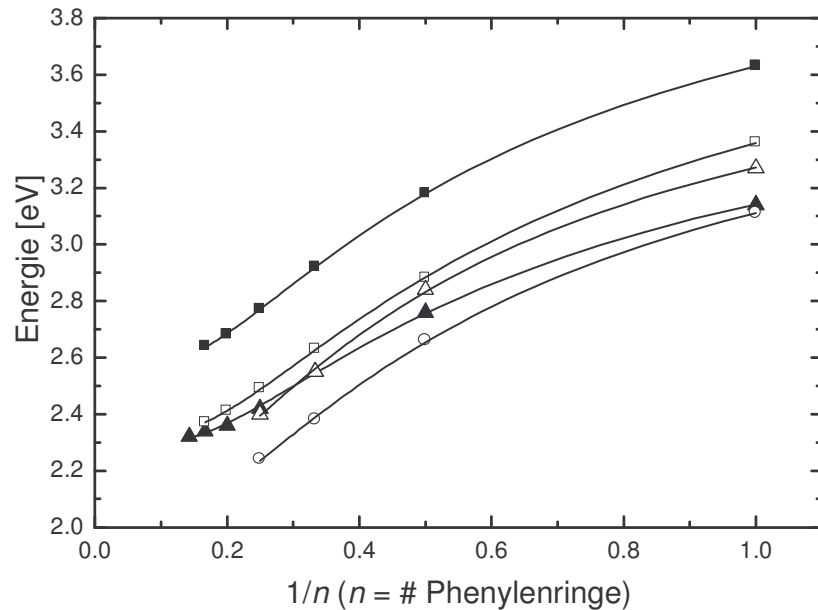


Abb. 4.22: Abhängigkeit der optischen Übergänge der g-DHepO-OPVs von der Kettenlänge ($S_1 \leftarrow S_0$, 290 K in CHCl_3 (■); $S_1 \rightarrow S_0$ (0-0), 290 K in CHCl_3 (▲); $S_1 \leftarrow S_0$ (0-0), 80 K in 2MeTHF (□); $S_1 \rightarrow S_0$ (0-0), 80 K in 2MeTHF (△); $S_1 \rightarrow S_0$ (0-1), 80 K in 2MeTHF (○)). Die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassung der experimentellen Daten nach Gl. 4.1.

Tab. 4.11: Konjugationsanalyse ($S_1 \rightarrow S_0$) der g-DHepO-OPVs in 2MeTHF nach Gl. 4.1

T [K]	Lösemittel	Übergang	E_∞ [eV]	$E(1)-E_\infty$ [eV]	a
80	2MeTHF	0-0	2.13	1.86	0.49
80	2MeTHF	0-1	2.03	1.88	0.55

Aus dem in Abb. 4.16 veranschaulichten Modell von Cornil *et al.* geht neben der bereits besprochenen Blauverschiebung der Absorption im Falle der Dimerisierung auch eine Rotverschiebung der Emission hervor. Ebenso rot verschoben emittieren Excimere. Im Grundzustand wirken zwischen Molekülen nur schwache van der Waals-Wechselwirkungen – die Energiehyperfläche ist repulsiv. Die Wechselwirkungen können jedoch im angeregten Zustand deutlich stärker sein. Ist das der Fall, so hat die Energiehyperfläche des angeregten Zu-

stands ein Minimum für einen optimalen Donor-Akzeptor-Abstand und es bildet sich ein Excimer. Die Excimerfluoreszenz ist jedoch nicht wie die bisher beschriebenen Emissionen strukturiert, sondern zeigt ein breites und strukturloses Emissionsverhalten (Abb. 4.23).

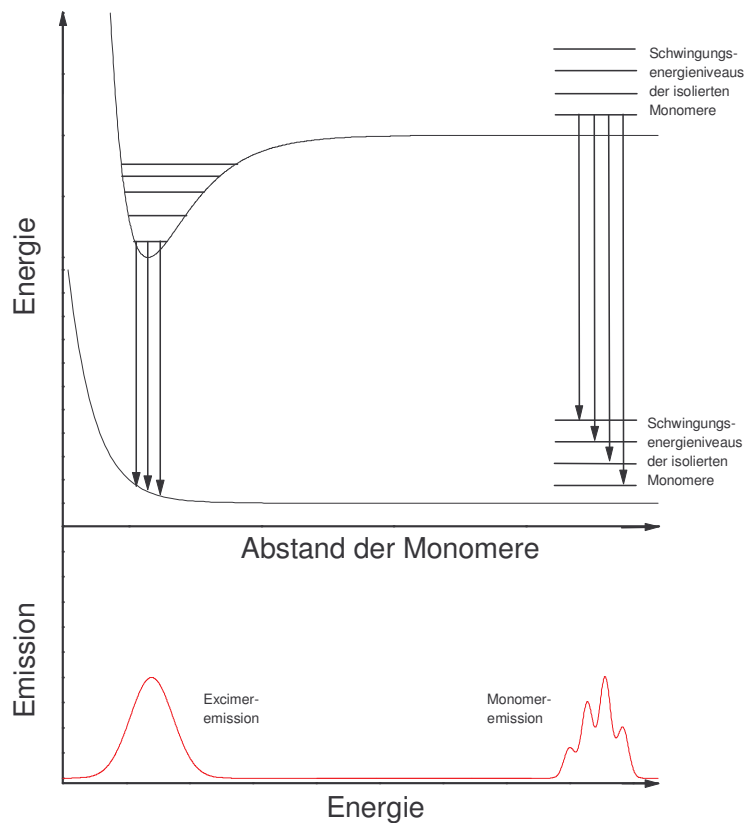


Abb. 4.23: Potentialkurven der elektronischen Zustände in einem Excimer und das daraus resultierende Emissionsspektrum im Vergleich zum Monomerspektrum.¹⁰⁶

Weiterhin haben Peeters *et al.* festgestellt, dass die von ihnen untersuchten Oligomere ab fünf Wiederholungseinheiten in schlechten Lösemitteln (z. B. Ethanol) aggregieren. Die Emissionsspektren der Aggregate sind sehr ähnlich mit den hier dargestellten Spektren. In beiden Fällen wird das Spektrum durch den 0 – 1 Übergang dominiert. Zusammenfassend kann hervorgehoben werden, dass auch die Fluoreszenzmessungen mit einer Aggregation der g-DHepO-OPVs bei tiefen Temperaturen vereinbar sind und auch hier wieder gezeigt werden konnte, dass die Aggregation bei einer Konzentration von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ erst ab dem g-DHepO-OPV2 beginnt.

4.2.3 Verzögerte Lumineszenz

Die spektroskopische Beobachtung langlebiger Zustände wie, z. B. Triplett-Zuständen ist bei den hier untersuchten PV-Oligomeren mit konventionellen spektroskopischen Methoden nicht möglich. Die Effizienz des Interkombinationsübergangs liegt bei diesen Substanzen im Bereich von nur wenigen Prozent, so dass die geringe Intensität der Phosphoreszenz durch die Überlagerung der bisher beschriebenen prompten Fluoreszenz nicht mehr zu erfassen ist. Es ist jedoch möglich mit Hilfe der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie die Spektren dieser beiden Übergänge von einander zu separieren. Die Fluoreszenzlebenszeiten angeregter PV-Oligomere und -Polymere im ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 liegen im Nanosekundenbereich und die Fluoreszenz ist somit schnell abgeklungen. Auf Grund des verbotenen Übergangs $T_1 \rightarrow S_0$ sind die Lebenszeiten im ersten angeregten Triplett-Zustand deutlich länger. Dies hat zur Folge, dass eine Phosphoreszenz bei Raumtemperatur auf Grund von strahlungsloser Desaktivierung durch Kollisionen mit z. B. den Lösemittelmolekülen oder Energietransfer auf gelösten molekularen Sauerstoff im Allgemeinen nicht beobachtet werden kann. Bei tiefen Temperaturen in einer festen Matrix ist dies jedoch möglich, wenn die Spektren mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung hinsichtlich des Erregerpulses aufgenommen werden, da die Phosphoreszenz auch noch zu beobachten ist, wenn die prompte Fluoreszenz bereits abgeklungen ist. In Abb. 4.24 sind die zeitaufgelösten Phosphoreszenzspektren des g-DHepO-OPV1 ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei einer Startverzögerung von $1 \mu\text{s}$ und einem Inkrement von 50 ns dargestellt. Die im Abschnitt 4.2.2 abgebildeten Fluoreszenzspektren zeigen eine prompte Fluoreszenz bei 26370 cm^{-1} . Diese ist in den hier dargestellten Spektren bereits so stark abgeklungen, dass sie fast nicht mehr detektiert werden kann. Stattdessen ist eine neue Bande zu erkennen, die ein Maximum bei 19400 cm^{-1} aufweist und eine lange Lebenszeit besitzt. Diese Bande kann der Phosphoreszenz, also dem $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang, zugeordnet werden. Erhöht man die Konzentration auf $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ so kann neben der langlebigen Phosphoreszenz auch eine verzögerte Fluoreszenz beobachtet werden (Abb. 4.25).

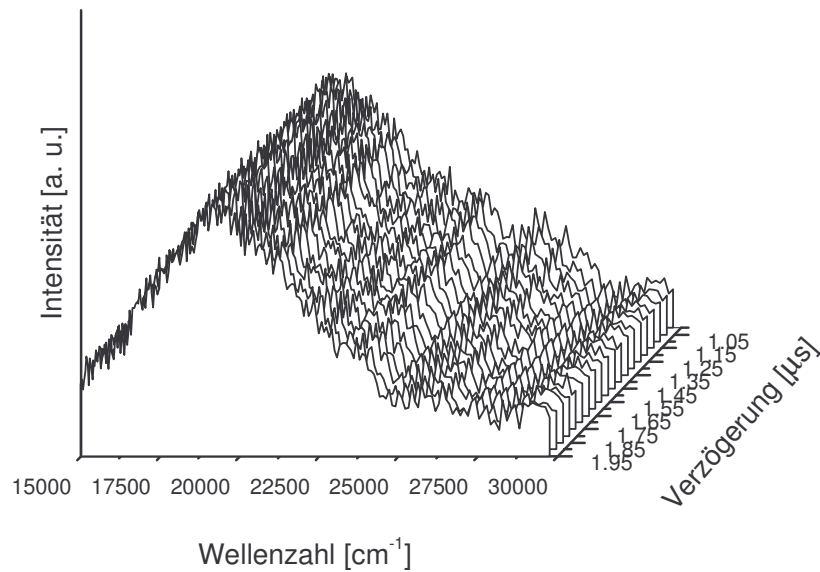


Abb. 4.24: Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren des g-DHepO-OPV1 in 2MeTHF bei 80 K ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

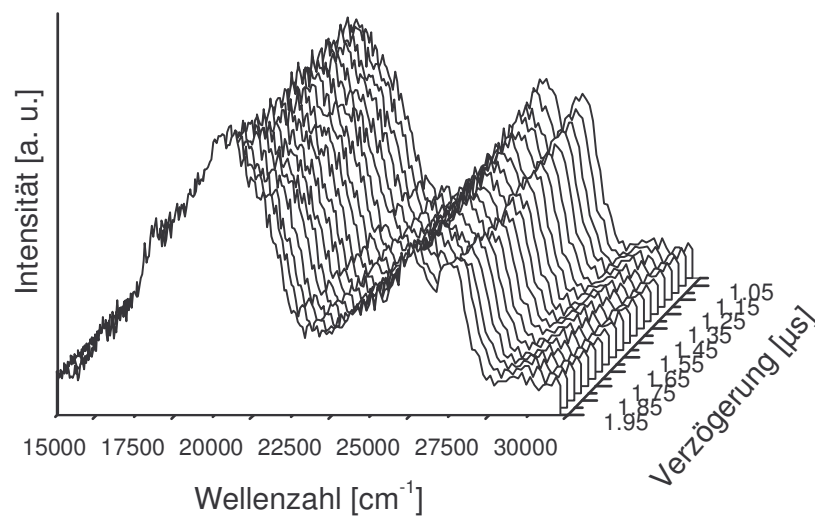


Abb. 4.25: Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren des g-DHepO-OPV1 in 2MeTHF bei 80 K ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Die verzögerte Fluoreszenz kann durch zwei Mechanismen ausgelöst werden. Die am häufigsten auftretende Ursache ist eine Kollision zweier Moleküle im ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 . Bei diesem Zusammenstoß fällt ein Chromophor in den Grundzustand S_0 zurück, während der andere energetisch auf einen angeregten Singulett-Zustand angehoben wird und anschließend durch interne Konversion strahlungslos in den S_1 -Zustand relaxiert. Dieser Vorgang wird als Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) bezeichnet und ist in Gl. 4.9 beschrieben:



Der auf diesem Weg neu populierte S_1 -Zustand kann strahlend in den Grundzustand zurückfallen und zeigt somit ein analoges Emissionsverhalten wie die bereits ausführlich beschriebene prompte Fluoreszenz. Der große Unterschied zwischen prompter und verzögerter Fluoreszenz liegt in der Lebenszeit der Chromophore im Angeregten Zustand. Auf Grund Ihrer Entstehung zeigt die verzögerte Fluoreszenz ein ähnlich langsames Abklingverhalten wie die Phosphoreszenz.

Der zweite Prozess, der zu verzögerter Fluoreszenz führen kann, ist die Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren. Durch die exzitonische Natur der primären Anregung befinden sich zunächst Elektron und Loch in Orbitalen desselben Chromophors. Dieses neutrale Exziton kann unter Zufuhr von Energie in einen Zustand überführt werden, in dem Elektron und Loch sich auf unterschiedlichen Chromophoren befinden. Diese Paare können unterschiedlich stark korreliert sein und bei einer Kollision rekombinieren, erneut einen elektronisch angeregten Zustand bevölkern (Verhältnis S:T \approx 1:3) und strahlend zerfallen. Dieser Mechanismus ist in Gl. 4.10 beschrieben.



Experimentell kann der Mechanismus einer verzögerten Lumineszenz über die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Anregungsintensität ermittelt werden. Die prompte Fluoreszenz ist ein unimolekularer Prozess, da die Emission von einem einzelnen Chromophor im S_1 -Zustand ausgeht. Ihre Intensität ist somit proportional zur Konzentration an angeregten Molekülen im S_1 -Zustand, und diese ist wiederum proportional zur Erregerintensität. Die gleichen Überlegungen gelten für die Phosphoreszenz und die Konzentration der Moleküle im T_1 -Zustand. Die Intensität der verzögerten Fluoreszenz hingegen wächst quadratisch mit der Anregungsintensität, falls sie durch einen bimolekularen Prozess verursacht wird wie z. B. durch Triplett-Triplett-Annihilation. Darüber hinaus müssen einige Randbedingungen gelten, die bei der im Anschluss folgenden Herleitung genauer spezifiziert werden. Handelt es sich bei der Ursache der verzögerten Fluoreszenz jedoch um die Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren, die wiederum aus einem einzelnen angeregten Chromophor gebildet werden, so steigt die Emissionsintensität linear mit der Anregungsintensität an.

Für die Herleitung im Falle der Triplett-Triplett-Annihilation wird von der Kinetik der angeregten Singulett-Zustände ausgegangen:

$$\frac{d(S_1)}{dt} = G_S - k_S[S_1] + \frac{1}{2} f \gamma [T_1]^2 \quad (4.11)$$

In dieser Gleichung ist G_S die direkte Generationsrate des S_1 -Zustands. Wird jedoch angenommen, dass bei dem Einsatz eines gepulsten Lasers mit einer Pulsbreite von etwa 5 ns bereits nach wenigen Nanosekunden keine direkte Singulett-Generation mehr erfolgt, und dass die Bildung der Singulett-Zustände aus der bimolekularen Wechselwirkung zweier Moleküle im Triplett-Zustand der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (jeder gebildete S_1 -Zustand also sofort wieder (strahlend) zerfällt), dann kann Quasistationarität angewandt werden. Es folgt

$$\frac{d(S_1)}{dt} = 0 \quad (4.12)$$

und somit

$$k_S[S_1] = \frac{1}{2} f \gamma [T_1]^2 \quad (4.13)$$

In dieser Gleichung ist k_S die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des S_1 -Zustands, γ die Geschwindigkeitskonstante für die Triplett-Triplett-Annihilation und f ein Proportionalitätsfaktor, der den Bruchteil der Triplett-Triplett-Annihilationen beschreibt, die zur Bildung eines Singulett-Zustands führt. f und γ können somit zu einer Größe γ_{eff} zusammengefasst werden. Letztendlich ist zu bemerken, dass der Faktor $1/2$ auftritt, da durch die Fusion zweier T_1 -Zustände nur ein S_1 -Zustand gebildet werden kann.

Berücksichtigt man weiter, dass die Intensität der verzögerten Fluoreszenz das Produkt aus der Übergangsrate des strahlenden Zerfalls k_R und der Singulett-Konzentration ist, und k_R wiederum als Produkt der Quantenausbeute Φ_F und der Übergangsrate der gesamten Singulett-Desaktivierung k_S betrachtet werden kann, so wird für die Intensität der verzögerten Fluoreszenz (Delayed Fluorescence, DF) die nachstehende Gesetzmäßigkeit erhalten:

$$I_{DF} = k_R[S_1] = k_S \Phi_F [S_1] = \frac{1}{2} \gamma_{\text{eff}} \Phi_F [T_1]^2 \quad (4.14)$$

Es können nun zwei Grenzfälle unterschieden werden. Für den Fall, dass die Phosphoreszenz die Triplett-Desaktivierung dominiert, folgt aus einer der Gl. 4.11 analogen Beziehung

$$\frac{d[T_1]}{dt} = G_T - \beta[T_1] - \gamma[T_1]^2 \quad (4.15)$$

mit $G_T = 0$ und $\gamma[T_1]^2 = 0$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -\beta[T_1] \quad (4.16)$$

und nach folgender Integration

$$[T_1] = [T_1]_0 \exp(-\beta t) . \quad (4.17)$$

Setzt man die Gl. 4.17 in Gl. 4.14 ein, so ergibt sich die Intensität der verzögerten Fluoreszenz zu

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} \gamma_{eff} \Phi_F [T_1]_0^2 \exp(-2\beta t) \quad (4.18)$$

Aus dieser Beziehung geht hervor, dass die Intensität der verzögerten Fluoreszenz quadratisch mit der anfänglichen Triplett-Konzentration, und damit mit der Anregungsintensität, anwächst. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Lebensdauer (die reziproke Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall) nur halb so groß ist wie diejenige der Phosphoreszenz.

Im zweiten Grenzfall ist der Prozess der Triplett-Triplett-Annihilation der dominante Kanal der Triplett-Desaktivierung. Es ergibt sich somit aus

$$\frac{d[T_1]}{dt} = -\gamma[T_1]^2 \quad (4.19)$$

nach Integration

$$[T_1] = \frac{[T_1]_0}{1 + \gamma t [T_1]_0} \quad (4.20)$$

und damit die Kinetik der verzögerten Fluoreszenz zu

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} \gamma_{eff} \Phi_F \frac{[T_1]_0^2}{(1 + \gamma t [T_1]_0)^2} \quad (4.21)$$

In diesem Fall fällt die verzögerte Fluoreszenz mit t^{-2} ab, wobei sich gleichzeitig auch ihre Intensitätsabhängigkeit ändert. Rekombinieren alle Chromphore im T_1 -Zustand bimolekular, so bedeutet eine Verdoppelung ihrer Anzahl auch eine Verdoppelung der Rekombinationsereignisse. Die Intensität der verzögerten Fluoreszenz steigt somit nur noch linear mit der Anregungsintensität an. Da I_{DF} aber nach Gl. 4.21 quadratisch mit der anfänglichen Triplett-Konzentration anwächst, steigt die Intensität der Phosphoreszenz nun nur noch wurzelförmig mit der Anregungsintensität an.

Nach den obigen Ausführungen kann nun experimentell festgestellt werden, welchen Ursprungs die beobachtete verzögerte Fluoreszenz ist, indem die Emissionsintensitäten der verzögerten Fluoreszenz als auch die der Phosphoreszenz in einer doppelt logarithmischen Darstellung gegen die Anregungsintensität aufgetragen wird. Im Falle einer Triplett-Triplett-Annihilation liegt die Steigung der Geraden für die verzögerte Fluoreszenz zwischen 1 und 2. Sie ist jedoch immer doppelt so groß wie die Steigung der Geraden für die Phosphoreszenz. Im Falle der Ladungsträger-Rekombination als Ursprung der verzögerten Fluoreszenz ergäbe sich hingegen eine Steigung von 1 für sowohl die verzögerte Fluoreszenz als auch für die Phosphoreszenz. In allen Fällen ist also ein linearer Verlauf zu erwarten. In Abb. 4.26 ist die Intensität der Emission als Funktion der Intensität des Laserpulses für die prompte Fluoreszenz, Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz für das g-DHepO-OPV1 gezeigt. Die Messungen wurden bei einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und einer Temperatur von $T = 80 \text{ K}$ in 2MeTHF durchgeführt.

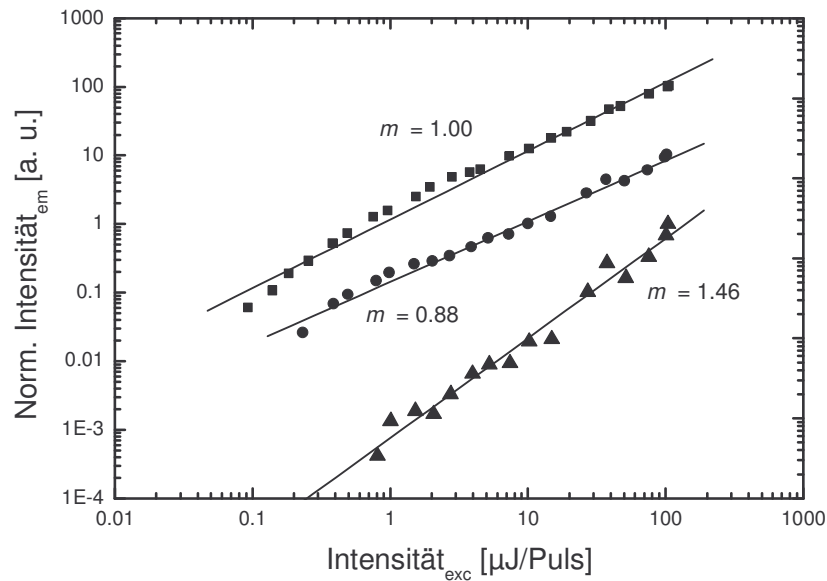


Abb. 4.26: g-DHepO-OPV1: Abhängigkeit der Emissionsintensität der prompten Fluoreszenz (■), der Phosphoreszenz (●) und der verzögerten Fluoreszenz (▲) von der Anregungsintensität in einer 2MeTHF-Matrix bei 80 K ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Entsprechend der Theorie nimmt die Intensität der prompten Fluoreszenz linear mit der Laserintensität zu. Die Phosphoreszenz verläuft leicht „sublinear“ ($m < 1$), wobei die verzögerte Fluoreszenz eine deutlich höhere Steigung aufweist. Nach der oben dargestellten Theorie ist für den Fall der Triplett-Triplett-Annihilation nicht direkt quadratisches Verhalten der Intensität der verzögerten Fluoreszenz zu erwarten, sondern ein quadratisches Verhalten in Bezug auf die Phosphoreszenz. Diese Bedingung ist im Rahmen des Messfehlers erfüllt und es ist somit festzuhalten, dass die verzögerte Fluoreszenz beim g-DHepO-OPV1 auf eine Triplett-Triplett-Annihilation zurückzuführen ist.

Während das g-DHepO-OPV2 ein zu dem g-DHepO-OPV1 analoges Verhalten aufweist, wird ab drei Wiederholungseinheiten im Bereich von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ keine Phosphoreszenz mehr registriert. Abb. 4.27 zeigt exemplarisch die zeitaufgelösten Lumineszenzspektren des g-DHepO-OPV4. Es ist zu entnehmen, dass bei einer Verdünnung von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lediglich eine verzögerte Fluoreszenz registriert werden konnte. Die Abwesenheit einer Phosphoreszenz kann mehrere Ursachen haben. Zum einen kann die Effizienz des Interkombinationsübergangs geringer sein als beim g-DHepO-OPV1. Die verzögerte Fluoreszenz würde somit ihren Ursprung in der Rekombination von Ladungsträgern haben. Zum anderen können gebildete Triplett-Zustände durch Triplett-Triplett-Annihilation depopuliert werden und so die verzögerte Fluoreszenz hervorrufen, wobei eine Phosphoreszenz stark gelöscht werden würde. In den vorhergehenden Abschnitten ist bereits gezeigt worden, dass die

intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren mit steigender Kettenlänge zunehmen und somit beide Prozesse möglich erscheinen.

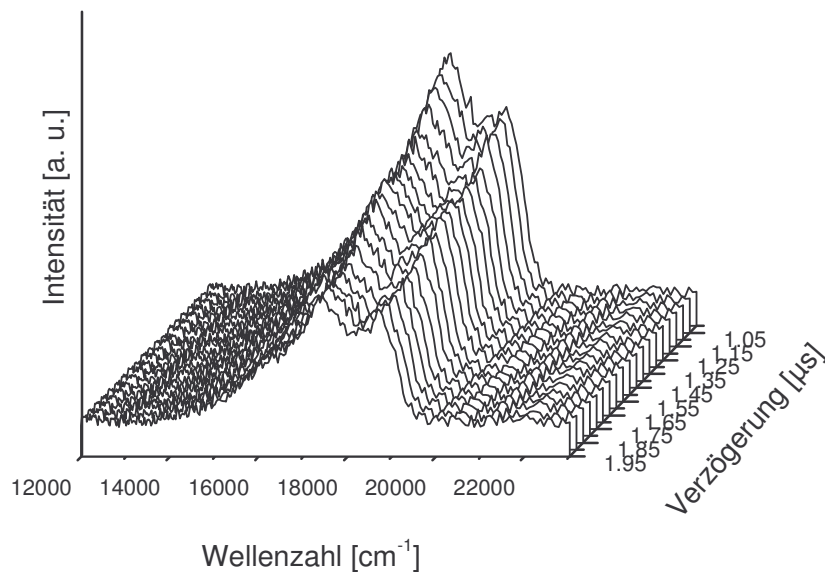


Abb. 4.27: Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren des g-DHepO-OPV4 in 2MeTHF bei 80 K ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Nach den obigen Überlegungen sollte in beiden Fällen die Intensität der verzögerten Fluoreszenz linear mit der Erregerintensität ansteigen. Eine Unterscheidung zwischen der Rekombination von Ladungsträgern und einer dominanten Triplett-Triplett-Annihilation ist somit schwierig, da ein Vergleich mit der Intensitätsabhängigkeit der Phosphoreszenz nicht durchführbar ist. Die experimentell erhaltenen Daten bestätigen diese Annahmen. Sowohl die prompte als auch die verzögerte Fluoreszenz steigen annähernd linear mit der Laserintensität an (Abb. 4.28). Diese Ergebnisse wurden auch in verdünnteren ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) Lösungen erhalten, was die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den g-DHepO-OPV4 Chromophoren unterstreicht. Geht man davon aus, dass die Chromophore in dünnen Schichten eine ähnliche Morphologie aufweisen wie im aggregierten Zustand, so wäre es möglich, die Intensitätsabhängigkeiten im elektrischen Feld zu wiederholen, um zwischen Triplett-Triplett-Annihilation und Ladungsträger-Rekombination zu unterscheiden.

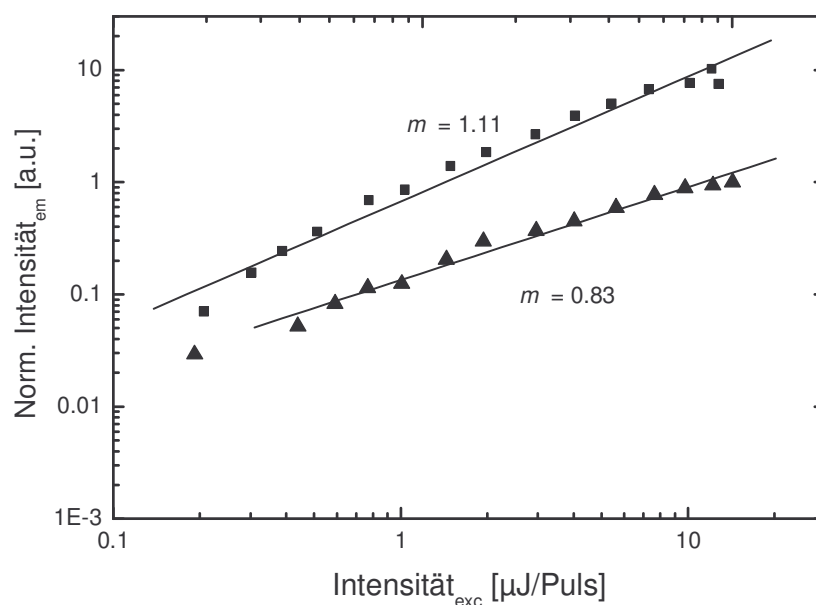


Abb. 4.28: g-DHepO-OPV4: Abhängigkeit der Emissionsintensität der prompten (■) und der verzögerten Fluoreszenz (▲) von der Anregungsintensität in einer 2MeTHF-Matrix bei 80 K ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

In besonders stark verdünnter Lösung ($c = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) war es möglich die schwache Phosphoreszenz der ersten vier Oligomere zu beobachten. Die Energien der $T_1 \rightarrow S_0$ Übergänge sind in Tab. 4.12 zusammengestellt.

Tab. 4.12: $T_1 \rightarrow S_0$ 0 – 0 Emissionsmaxima der g-DHepO-OPVns bei 80 K in 2MeTHF ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

n	$T_1 \rightarrow S_0$
	0 – 0 [cm^{-1}]
1	19400
2	17350
3	15200
4	14100

4.2.4 Site-selektive Fluoreszenz

Angeregte Moleküle können bei einer hinreichend langen Lebenszeit mit benachbarten Molekülen Wechselwirken und sogar ihre aufgenommene Energie transferieren. Dies bedeutet, dass der Strahlungsprozess nicht zwangsläufig von dem ursprünglich angeregten Chromophor ausgeht. Im Fall von Singulett-Zuständen geschieht dies durch Dipol-Dipol-

Wechselwirkungen (Förster-Transfer). Hierbei ist ein direkter Kontakt nicht erforderlich, da die Kopplung durch das elektromagnetische Feld vermittelt wird. Dies bedeutet, dass es neben der bereits besprochenen strukturellen Relaxation der Moleküle im angeregten Zustand eine weitere Möglichkeit der energetischen Relaxation gibt.

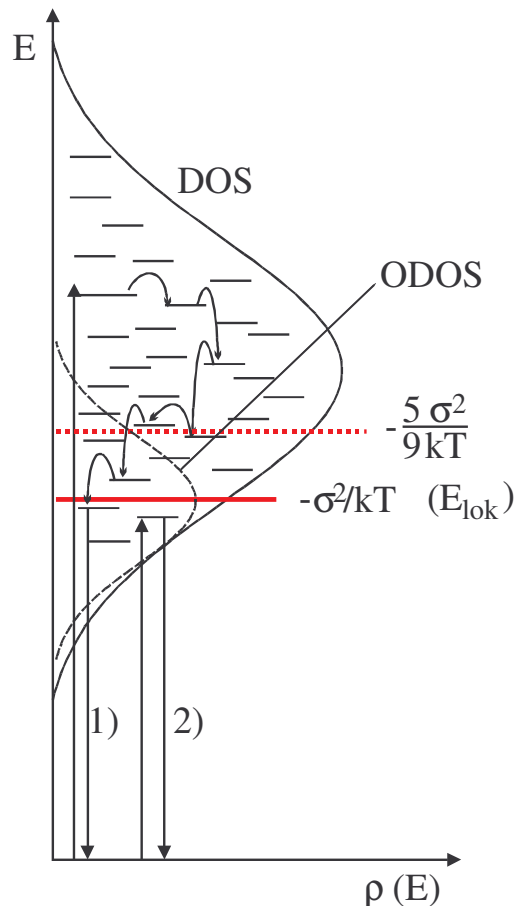


Abb. 4.29: Schematische Darstellung der Zustandsdichte (DOS) konjugierter Oligomerer.¹⁰⁶

Die gestrichelte Gaußkurve kennzeichnet die nach der Relaxation besetzte Zustandsdichte (ODOS), mit dem Zentrum $-\sigma^2/kT$ (E_{lok}) unterhalb der DOS, wobei σ die Breite der DOS beschreibt. 1) Kennzeichnet die optische Anregung gefolgt von spektraler Relaxation und Emission. 2) Charakterisiert die Anregung und Emission unter site-selektiven Bedingungen, welche die spektrale Relaxation ausschließt und die Emission somit resonant erfolgt.

Die Chromophore sind also in der Lage ihre aufgenommene Energie auf Chromophore gleicher oder geringerer Energie zu übertragen. Dies führt zu einer Relaxation innerhalb der in Abb. 4.29 dargestellten Zustandsdichte, wodurch eine zeitabhängige bathochrome Verschiebung der Emission erfolgt.¹⁰⁷ Die aufgenommenen Spektren sind dadurch inhomogen verbreitert. Diese spektrale Relaxation ist im wesentlichen für die experimentell beobachtete Stokes-

Verschiebung verantwortlich¹⁰⁸ und wird erst unterbunden, wenn die Dichte an Zuständen so gering wird, dass innerhalb der Lebensdauer eines angeregten Zustands keine energetisch günstigeren Zustände mehr erreicht werden können.

Zur Bestimmung der „wahren“ Stokes-Verschiebung wird daher ein schmalbandiger Laser benötigt, der in der Lage ist einzelne Chromophore innerhalb eines großen Ensembles gezielt anzuregen. Erfolgt die Anregung unterhalb der Lokalisationsenergie E_{lok} , welche um den Betrag $-\sigma^2/kT$ unterhalb des Zentrums der DOS liegt,¹⁰⁹ so findet die anschließende Emission von dem primär angeregten Molekül statt. Hierbei ist σ die Halbwertsbreite der Zustandsdichte und ein Maß für die energetische Unordnung. Die so erhaltenen Spektren sind nur noch homogen verbreitert und beinhalten Informationen über die „wahre“ Stokes-Verschiebung und über die Elektron-Phonon Kopplung.

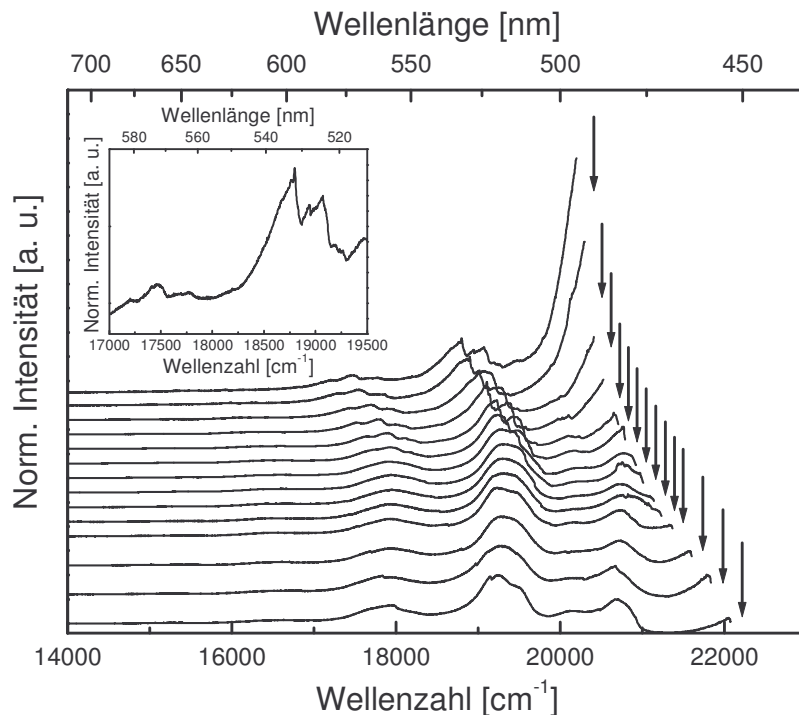


Abb. 4.30: Eine Serie von site-selektiven Fluoreszenzspektren des g-DHepO-OPV3 in 2MeTHF bei 10 K ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Die Pfeile markieren die Anregungswellenzahlen. Der Einsatz zeigt vergrößert das Auftreten von Null-Phonon Linien bei einer resonanten Anregung von $\tilde{\nu}_{exc} = 20410 \text{ cm}^{-1}$.

In Abb. 4.30 ist eine Serie von site-selektiven Fluoreszenzspektren des g-DHepO-OPV3 in einer 2MeTHF Matrix bei 10 K dargestellt, wobei die Anregungsenergie innerhalb des niederenergetischen Ausläufers des Absorptionsspektrums variiert wurde. Die Spektren, die bei

einer Anregungsenergie nahe dem Zentrum des inhomogen verbreiterten $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs erhalten wurden, sind invariant im Hinblick auf die Anregungsenergie $\tilde{\nu}_{exc}$ und inhomogen verbreitert. Wird die Probe jedoch unterhalb von 20900 cm^{-1} angeregt, so beginnen die Maxima der Emission linear mit der Anregungsenergie zu verschieben und eine Aufspaltung des $0 - 1$ und des $0 - 2$ Übergangs in ein Dublett bzw. Triplet wird sichtbar. Das bei einer Anregungsenergie von $\tilde{\nu}_{exc} = 20410 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommene Spektrum zeigt sogar gut aufgelöste Null-Phonon Linien bei Vibrationsenergien von 1340 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} (Einsatz von Abb. 4.29). Diese besitzen auf ihrer niederenergetischen Seiten eine Seitenbande (Phonon-Wing), die auf Elektron-Phonon Kopplung zurückzuführen ist. Die Tatsache, dass gut aufgelöste Null-Phonon Linien beobachtet werden können, zeigt eine geringe Elektron-Phonon Kopplung an. Ferner können die zuvor erwähnten Dubletts und Triplets nun als Überlagerung von Null-Phonon Linien und ihren Seitenbanden betrachtet werden.

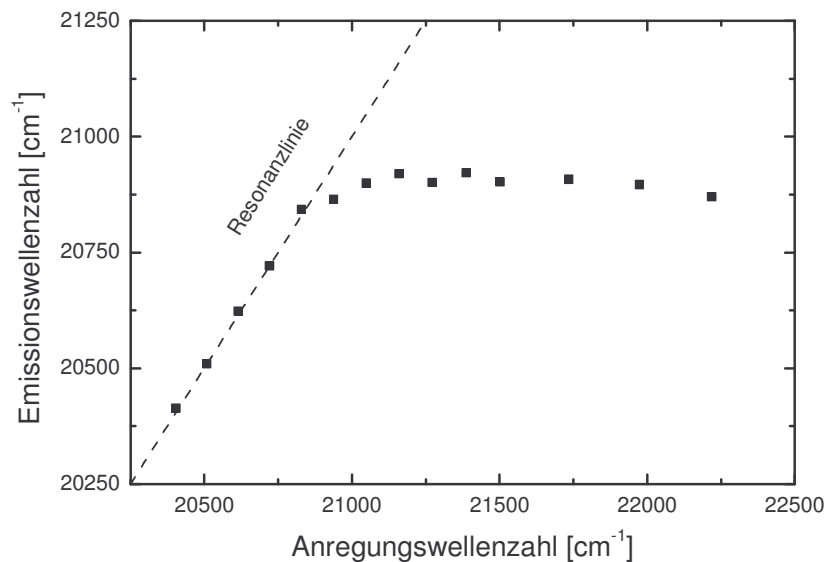


Abb. 4.31: Auftragung der Wellenzahlen der intensivsten Null-Phonon Linie (korrigiert für die Laserenergie) als Funktion der Anregungswellenzahlen. Die Resonanzlinie, bei der die Emissionswellenzahl der Anregungswellenzahl entspricht, ist gestrichelt dargestellt.

Die Ergebnisse der site-selektiven Fluoreszenzuntersuchungen des g-DHepO-OPV3 sind in Abb. 4.31 dargestellt. Ein Problem bei der Auswertung stellt der Umstand dar, dass bei einer geringen Stokes-Verschiebung Streulicht den $S_1 \rightarrow S_0$ $0 - 0$ Übergang maskiert, welcher per Definition resonant mit der Anregungsenergie ist. Daher wurde in Abb. 4.31 die Emissionsenergie der stärksten Null-Phonon Linie (korrigiert für die Laserenergie) als Funktion der An-

regungsenergie aufgetragen. Die Resonanzlinie, bei der die Emissionsenergie der Anregungsenergie entspricht, ist ebenfalls dargestellt.

Es ist aus der obigen Darstellung deutlich zu entnehmen, dass die aufgenommenen Spektren zunächst invariant bezüglich der Laserenergie sind. Erst ab einer Lokalisationsenergie von $\tilde{\nu}_{lok} = 20900 \text{ cm}^{-1}$ beginnen die Emissionsmaxima sich resonant mit der Anregungsenergie zu verschieben. Hierbei konnte keine Stokes-Verschiebung festgestellt werden. Wird berücksichtigt, dass diese ein Maß für die strukturelle Relaxation nach der Anregung darstellt, so ist gezeigt worden, dass die Konformation der absorbierenden als auch der emittierenden Spezies identisch ist.

5 Optische Charakterisierung 2,5-diheptylsubstituierter PV-Oligomerer

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die 2,5-diheptyloxysubstituierten PV-Oligomere eingehend mit optischen Methoden charakterisiert wurden, sollen nun deren diheptylsubstituierten Analoga (DHep-OPVs) näher betrachtet und die Besonderheiten herausgearbeitet werden. Der Hauptunterschied liegt in der Abwesenheit des Sauerstoffs in den Seitenketten. Vernachlässigt man den geringen induktiven Effekt, so können die DHep-OPVs elektronisch mit den unsubstituierten Oligomeren verglichen werden. Auf Grund der sterisch anspruchsvolleren α -Methylenprotonen kann jedoch vermutet werden, dass die Konjugation entlang der Hauptkette leicht gestört ist. In Abb. 5.1 ist die metathetische Darstellung der all-*trans* konfigurierten Oligomere des 2,5-diheptylsubstituierten *p*-Divinylbenzols gezeigt.

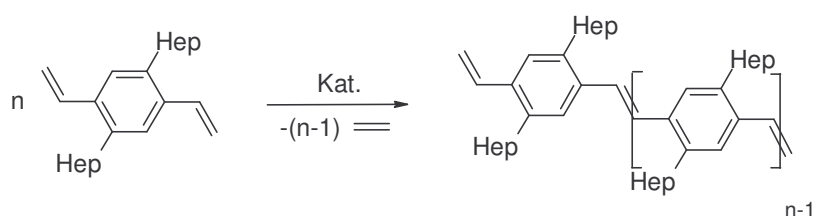


Abb. 5.1: Metathetische Darstellung von all-*trans* konfigurierten Oligomeren des 2,5-diheptylsubstituierten *p*-Divinylbenzols

5.1 Untersuchungen bei Raumtemperatur

5.1.1 Absorption

Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens wurden spektroskopische Untersuchungen in Cyclohexan durchgeführt (Abb. 5.2). Wie schon von den g-DHepO-OPVs bekannt, zeigen auch diese aufgenommenen Kurven breite und unstrukturierte Absorptionsbanden. Es sind jedoch auf Grund des hier fehlenden freien Elektronenpaares bis zum DHep-OPV3 nur drei optische Übergänge zu erkennen sind. Ab vier Wiederholungseinheiten ist ebenfalls eine weitere Absorptionsbande zu beobachten, die nun aber im Bereich von 35000 cm^{-1} auftritt. Ebenso ist auffällig, dass im Allgemeinen die energetisch niedrigste und die energetisch höchste Absorptionsbande in etwa die gleiche Intensität besitzen, während die weiteren Übergänge ein geringeres Absorptionsvermögen aufweisen. Ferner sind die niederenergetischen Absorptionsmaxima mit zunehmender Länge der Hauptkette bathochrom verschoben. Dieser Beobachtung stehen die beiden hochenergetischen Absorptionen gegenüber, die ab dem DHep-OPV3 keine

Verschiebung mit zunehmender Moleküllänge zeigen. An dieser Stelle sei auf Abschnitt 4.1.1 und die dort besprochene Arbeit von Cornil *et al.* verwiesen.⁷⁹ Die $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima der DHep-OPVns sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

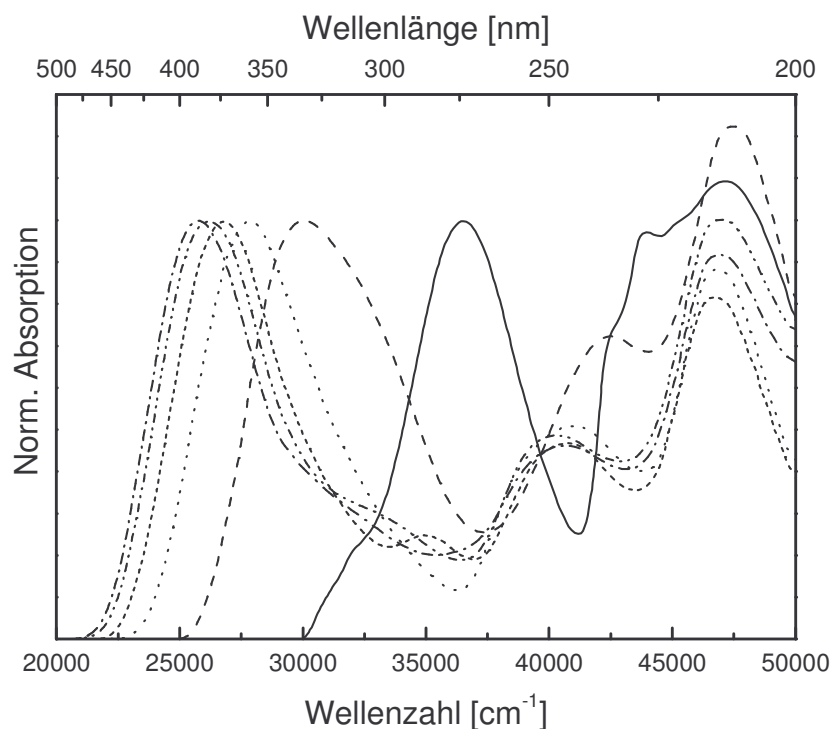


Abb. 5.2: Normierte Absorptionsspektren der DHep-OPVns in Cyclohexan bei Raumtemperatur (DHep-OPV1 (—); DHep-OPV2 (---); DHep-OPV3 (·····); DHep-OPV4 (- - - - -); DHep-OPV5 (-·-·-·-); DHep-OPV6 (-·-·-·-))

Tab. 5.1: $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima der DHep-OPVns bei Raumtemperatur in Cyclohexan

n	$S_1 \leftarrow S_0$ [cm ⁻¹]
1	32670
2	30030
3	27820
4	26760
5	26190
6	25820

In Abschnitt 4.1.1 ist bereits detailliert auf die breiten und strukturlosen Absorptionsbanden, als Folge eines breiten Ensembles von Chromophoren unterschiedlicher effektiver Konjugationslängen, eingegangen worden. Unterschiede ergeben sich zwischen den beiden Oligomerreihen jedoch bei der Betrachtung der langwelligen Absorptionsmaxima ($S_1 \leftarrow S_0$). Diese sind bei den 2,5-diheptylsubstituierten Oligomeren deutlich hypsochrom verschoben im Vergleich zu den 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomeren. Die Ursache hierfür ist primär in der Abwesenheit freier Elektronenpaare zu sehen, die in die Mesomerie eingreifen und so den HOMO – LUMO Abstand verringern könnten. Ferner haben die bereits angesprochenen sterischen Einflüsse der Heptylseitenketten eine Verminderung der effektiven Konjugationslänge zur Folge, da die planare Geometrie der Moleküle gestört wird. Mit steigender Kettenlänge ist, wie schon bei den 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomeren diskutiert, eine deutliche bathochrome Verschiebung der niederenergetischen Absorptionsmaxima zu beobachten. Diese liegt in der Verlängerung der konjugierten Systeme begründet.

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der untersuchten homologen Reihe soll wieder das empirische Modell von Meier *et al.* herangezogen werden (Gl. 4.1). Die gemessenen Absorptionsmaxima der DHep-OPVs in Cyclohexan als auch die iterativ angepassten Modellkurven sind in Abb. 5.3 dargestellt, wobei die unter identischen Bedingungen bestimmten Werte für die g-DHepO-OPVs zum Vergleich mit aufgeführt sind. Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind in Tab. 5.2 für beide Oligomerreihen zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass die 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere sehr viel schneller gegen einen Grenzwert konvergieren als die 2,5-diheptylsubstituierten Analoga. Während beim g-DHepO-OPV6 bereits eine Tendenz zur Grenzwertbildung festgestellt werden kann, so liegen die niederenergetischen Absorptionsmaxima in der gewählten Darstellungsweise noch auf einer Geraden. Diese Beobachtung wird von der Modellrechnung bestätigt. Der Parameter a , der anzeigt wie schnell eine Konvergenz erreicht wird, beträgt im Falle der 2,5-diheptylsubstituierten Oligomere lediglich 0.49. Für die 2,5-diheptyloxysubstituierten Moleküle wurde hingegen ein Wert von 0.63 ermittelt. Die Begründung für dieses Verhalten ist in der bereits angesprochenen geringeren effektiven Konjugationslänge zu finden. Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.1 kann die energetische Entwicklung der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergien mit Hilfe des Teilchens im Kasten beschrieben werden. In diesem Modell ist die Übergangsenergie zu L^{-2} proportional, wobei L die effektive Konjugationslänge repräsentiert. Bei einem geordneten System ist diese länger als bei einem gestörten und es kommt folglich schneller zu einer Abweichung vom linearen Verhalten, wenn die Übergangsenergien als Funktion von n^{-1} aufgetragen werden. Abschließend ist zu bemerken, dass auch die bereits

angedeutete hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima bei den DHep-OPVs durch die Modellrechnung bestätigt wird.

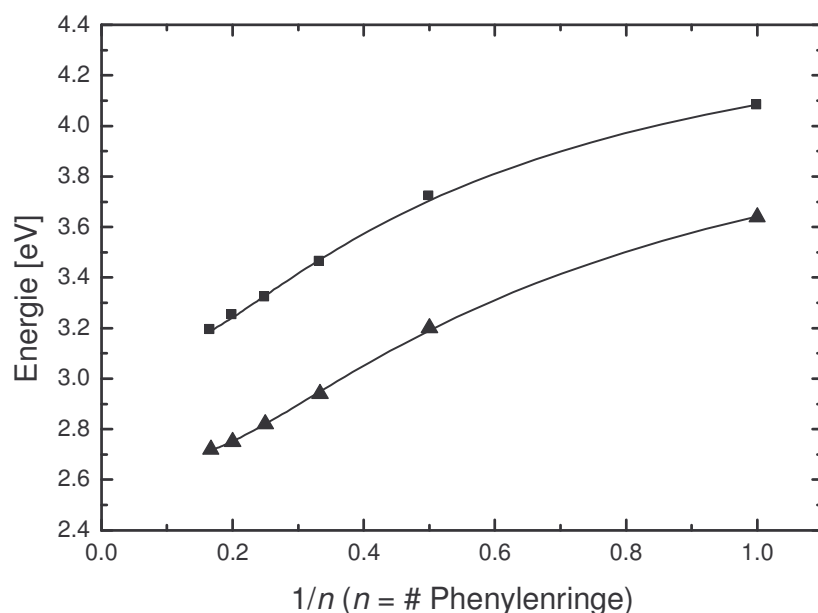


Abb. 5.3: Abhängigkeit der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergänge ($T = 290$ K) der DHep-OPVs (■) und der g-DHepO-OPVs (▲) von der Kettenlänge in Cyclohexan. Die durchgezogene Linie beschreibt die Anpassung der experimentellen Daten nach Gl. 4.1.

Tab. 5.2: Konjugationsanalyse ($S_1 \leftarrow S_0$ bei $\tilde{\nu}_{\max}$) der DHep-OPVs und der g-DHepO-OPVs in Cyclohexan nach Gl. 4.1

Substituent	T [K]	Übergang	E_∞ [eV]	$E(1)-E_\infty$ [eV]	a
DHep	290	$S_1 \leftarrow S_0$	3.11	1.60	0.49
DHepO	290	$S_1 \leftarrow S_0$	2.67	1.81	0.63

5.1.2 Prompte Emission

Im Gegensatz zu den Absorptionsspektren zeigen die Emissionsspektren der DHep-OPVs ebenso wie die g-DHepO-OPVs bereits bei Raumtemperatur eine vibronische Struktur, wobei die Intensität des elektronischen $S_1 \rightarrow S_0$ 0 – 0 Übergangs relativ zum 0 – 1 Übergang mit steigender Kettenlänge zunimmt (Abb. 5.4). Die Ursachen für dieses Verhalten sind bereits bei der Untersuchung der 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere ausführlich diskutiert worden und es wird daher an dieser Stelle auf Abschnitt 4.1.2 verwiesen. Ferner zeigt sich ebenso eine bathochrome Verschiebung des $S_1 \rightarrow S_0$ Übergangs mit zunehmender Kettenlänge auf

Grund der verlängerten Konjugation. Die ermittelten Huang-Rhys Parameter nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab. Dies ist ebenfalls bei den g-DHepO-OPVs erhalten worden. Vergleicht man jedoch die einzelnen Werte, so ist zu erkennen, dass die Verschiebung der Potentialkurven bei den 2,5-diheptylsubstituierten Oligomeren größer ausfällt, was auf die geringere effektive Konjugationslänge zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen sind in Tab. 5.3 zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die Daten der g-DHepO-OPVs mit aufgenommen worden.

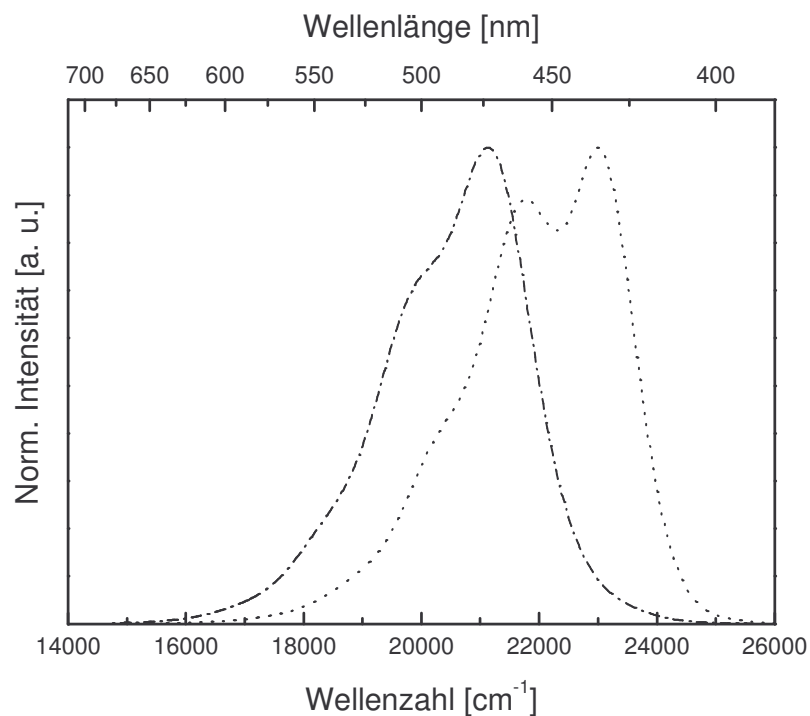


Abb. 5.4: Normierte Photolumineszenzspektren des DHep-OPV3 (·····) und des DHep-OPV6 (---) in Cyclohexan bei Raumtemperatur

Tab. 5.3: $S_1 \rightarrow S_0$ 0 – 0 Emissionsmaxima der DHep-OPVns und der g-DHepO-OPVns bei Raumtemperatur in Cyclohexan

n	DHep-OPVns		g-DHepO-OPVns	
	$S_1 \rightarrow S_0$ [cm ⁻¹]	S	$S_1 \rightarrow S_0$ [cm ⁻¹]	S
1	-	-	26260	0.99
2	-	-	22910	0.78
3	23000	0.89	21020	0.70
4	-	-	20150	0.66
5	-	-	19700	0.63
6	21160	0.75	19520	0.61

Die Photolumineszenz-Quantenausbeuten der DHep-OPVs wurden bereits von J. Müller nach Gl. 4.6 in Chloroform bestimmt.¹¹⁰ Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Methode weiter verbessert und die von Müller erhaltenen Werte korrigiert werden. Die ermittelten Quantenausbeuten sind in Abb. 5.5 dargestellt. Im Bereich der ersten drei Oligomere unterscheiden sich die beiden Oligomerreihen nur marginal von einander (Tab. 5.4). Ab vier Wiederholungseinheiten ist jedoch eine deutliche Diskrepanz in der Quantenausbeute zu beobachten. Während die bestimmten Werte für die höheren DHep-OPVs auf einem annähernd konstant hohen Niveau von rund 70 % bleiben, so ist die Fluoreszenz für die 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere deutlich vermindert. In Kapitel 4 ist bereits dargestellt worden, dass letztere starke intermolekulare Wechselwirkungen zeigen. Diese können auch bei Raumtemperatur dazu führen, dass ein Teil der angeregten Oligomere strahlungslos relaxiert. Dies ist durch die Methode der zeitaufgelösten Einzelphotonenmessung bestätigt worden. In diesem Kapitel wird hingegen gezeigt werden, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den 2,5-diheptylsubstituierten Oligomeren wesentlich geringer sind im Vergleich zu den 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomeren. Dieses wird auch beim Abklingverhalten der Fluoreszenz deutlich, das auch nach sieben Repetiereinheiten noch monoexponentiell verläuft und so eine deutlich schwächere Wechselwirkung anzeigt.⁹⁰

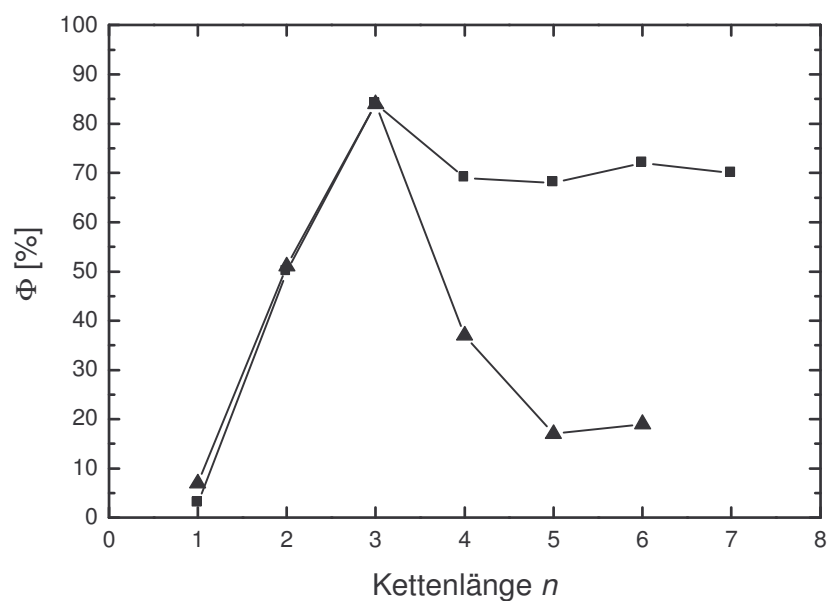


Abb. 5.5: Photolumineszenz-Quantenausbeuten der DHep-OPVs (■) und der DHepO-OPVs (▲) in Chloroform bei Raumtemperatur

Tab. 5.4: Photolumineszenz-Quantenausbeuten der DHep-OPVs und der DHepO-OPVs in Chloroform bei Raumtemperatur

n	DHep-OPV ns	DHepO-OPV ns
	Φ [%]	Φ [%]
1	3	7
2	50	51
3	84	84
4	69	37
5	68	17
6	72	19
7	70	-

5.2 Untersuchungen bei tiefen Temperaturen

5.2.1 Absorption

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Absorptionsspektren zeigten eine deutliche Ähnlichkeit der beiden Oligomerreihen. In Einklang mit den Ausführungen in Abschnitt 4.2.1 verschiebt sich das Maximum des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Energien (Abb. 5.6). Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Spektren, so fällt auf, dass die Ausbildung einer Schwingungsstruktur beim DHep-OPV3 wesentlich schwächer ausgeprägt ist als die der 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere. Im letzteren Fall konnte für das g-DHepO-OPV3 (nicht gezeigt) bereits ab einer Temperatur von etwa 220 K eine klare Struktur beobachtet werden. In dem hier dargestellten Beispiel ist diese jedoch erst bei einer Temperatur von 120 K zu erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere, auf Grund der höheren Elektronendichte entlang der konjugierten Hauptkette, eine wesentlich planarere und definiertere Geometrie einnehmen. Wird weiterhin berücksichtigt, dass bei 120 K in etwa der Glaspunkt des 2MeTHF liegt, so wird deutlich, dass erst eine starre Umgebungsmatrix eine planare Anordnung ermöglicht.

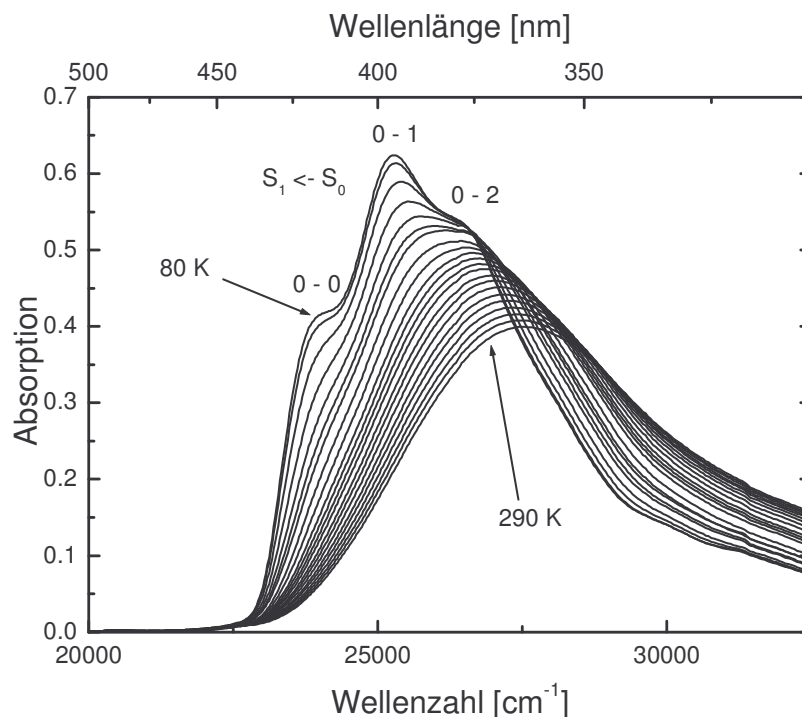


Abb. 5.6: Absorptionsspektren des DHep-OPV3 in 2MeTHF bei verschiedenen Temperaturen zwischen 80 K und 290 K in 10 K Schritten ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

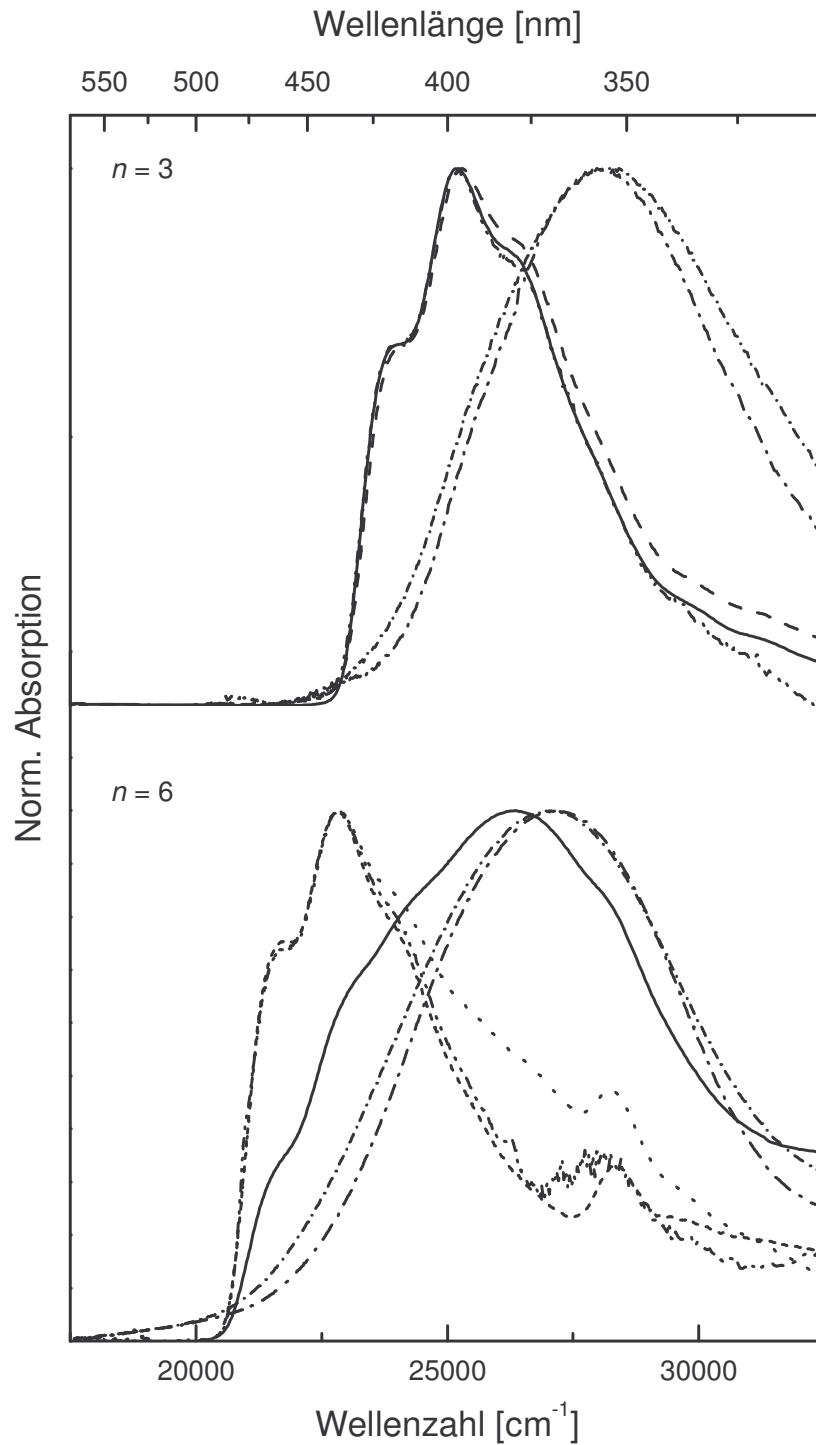


Abb. 5.7: Normierte Absorptionsspektren des DHep-OPV3 und des DHep-OPV6 in 2MeTHF bei 80K ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (-·-·-·-); $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (-·-·-·-); $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (·-·-·-·-); $c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (- - - -); $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (——)) und als dünne Schicht bei Raumtemperatur (-·-·-·-) und bei 80 K (-·-·-·-)

Die Untersuchungen der g-DHepO-OPVs haben ergeben, dass die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren mit steigender Konzentration bzw. Kettenlänge und mit fallender Temperatur zunehmen. In Abb. 5.7 sind die Absorptionsspektren des DHep-OPV3 und des DHep-OPV6 bei verschiedenen Konzentrationen in einer 2MeTHF Matrix (80 K) dargestellt. Während bei den 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomeren bereits ab einer Kettenlänge von zwei Repetiereinheiten eine Aggregationsneigung zu erkennen war, zeigen die Spektren des DHep-OPV3 in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren. Wird die Kette jedoch um weitere drei Einheiten verlängert, so wird mit zunehmender Konzentration auch eine Zunahme der Absorptionsintensität im blauen Bereich des Spektrums sichtbar. Diese hypsochrome Verschiebung der Absorption ist in Abschnitt 4.2.1 bereits beschrieben worden und konnte auf eine Aggregatbildung zurückgeführt werden. Die Absorptionsdaten bei einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sind in Tab. 5.5 zusammengestellt.

Tab. 5.5: $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsmaxima des DHep-OPV3 und des DHep-OPV6 bei 80 K in 2MeTHF ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

n	$S_1 \leftarrow S_0$		
	0 - 0 [cm^{-1}]	0 - 1 [cm^{-1}]	0 - 2 [cm^{-1}]
3	24100	25220	26280
6	21790	22860	-

Neben den Absorptionsspektren der Oligomere in einer 2MeTHF Matrix sind in Abb. 5.7 auch die Spektren von dünnen Schichten der jeweiligen Oligomere bei Raumtemperatur und bei 80 K illustriert. Die Festkörperspektren zeigen eine deutliche Blauverschiebung im Vergleich zu den Lösungsspektren bei 80 K. Diese Beobachtung belegt, dass die 2,5-diheptylsubstituierten Oligomere sich, ebenso wie ihre 2,5-diheptyloxysubstituierten Analoga, in dünnen Schichten cofacial annähern und einen hochsymmetrischen Komplex bilden. Die hieraus resultierende Aufspaltung der Molekülorbitale ist in Abb. 4.16 (Abschnitt 4.2.1) eingehend diskutiert worden. Untersuchungen mit Methoden der Röntgenbeugung konnten diese Strukturen bestätigen (Abschnitt 6.1). Weiterhin ist hervorzuheben, dass die Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Festkörperspektren ausübt. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Oligomere bereits bei Raumtemperatur einen hohen Ordnungsgrad aufweisen und annähernd planar zueinander angeordnet sind.

Konnte bei dem DHep-OPV3 keine Tendenz zur Aggregatbildung in dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen $c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ registriert werden, so wurde beim DHep-OPV6 bei einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums festgestellt. Dieses Maximum ist energetisch annähernd identisch mit dem Maximum der dünnen Oligomerschicht und es kann somit angenommen werden, dass die innere Struktur der Aggregate und der dünnen Schichten sehr ähnlich ist. In dem niederenergetischen Bereich des Spektrums (aufgenommen in 2MeTHF) ist weiterhin zu erkennen, dass neben den gebildeten Aggregaten auch noch isolierte Chromophore vorliegen, was sich aus einem Vergleich mit den Spektren überwiegend isolierter Moleküle ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ergibt.

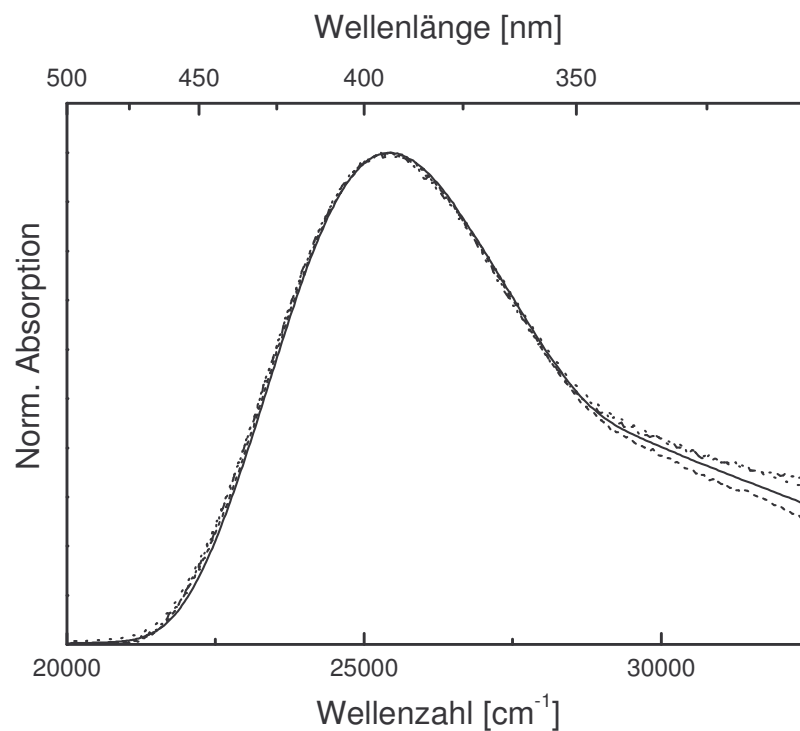


Abb. 5.8: Normierte Absorptionsspektren des DHep-OPV6 in 2MeTHF bei Raumtemperatur ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (-·-·-·-); $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (-·-·-·-); $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (·-·-·-·-); $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (—))

Stellt man nun abschließend die Aggregationsneigung der beiden Oligomerreihen gegenüber, so ist festzuhalten, dass die 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere eine wesentlich stärkere Tendenz zur Aggregatbildung aufweisen als die hier beschriebenen Analoga. Dies wird deutlich, wenn die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren bei 80 K in einer 2MeTHF Matrix gegenübergestellt werden. Dies hat zum einen die Ursache darin, dass die

2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere planarer und die Seitenketten sterisch weniger anspruchsvoll sind und zum anderen, dass diese auf Grund ihrer höheren Elektronendichte stärker polarisierbar sind. Erwartungsgemäß sind daher in den Kontrollspektren bei Raumtemperatur keine Anzeichen einer Aggregation des DHep-OPV6 zu erkennen (Abb. 5.8).

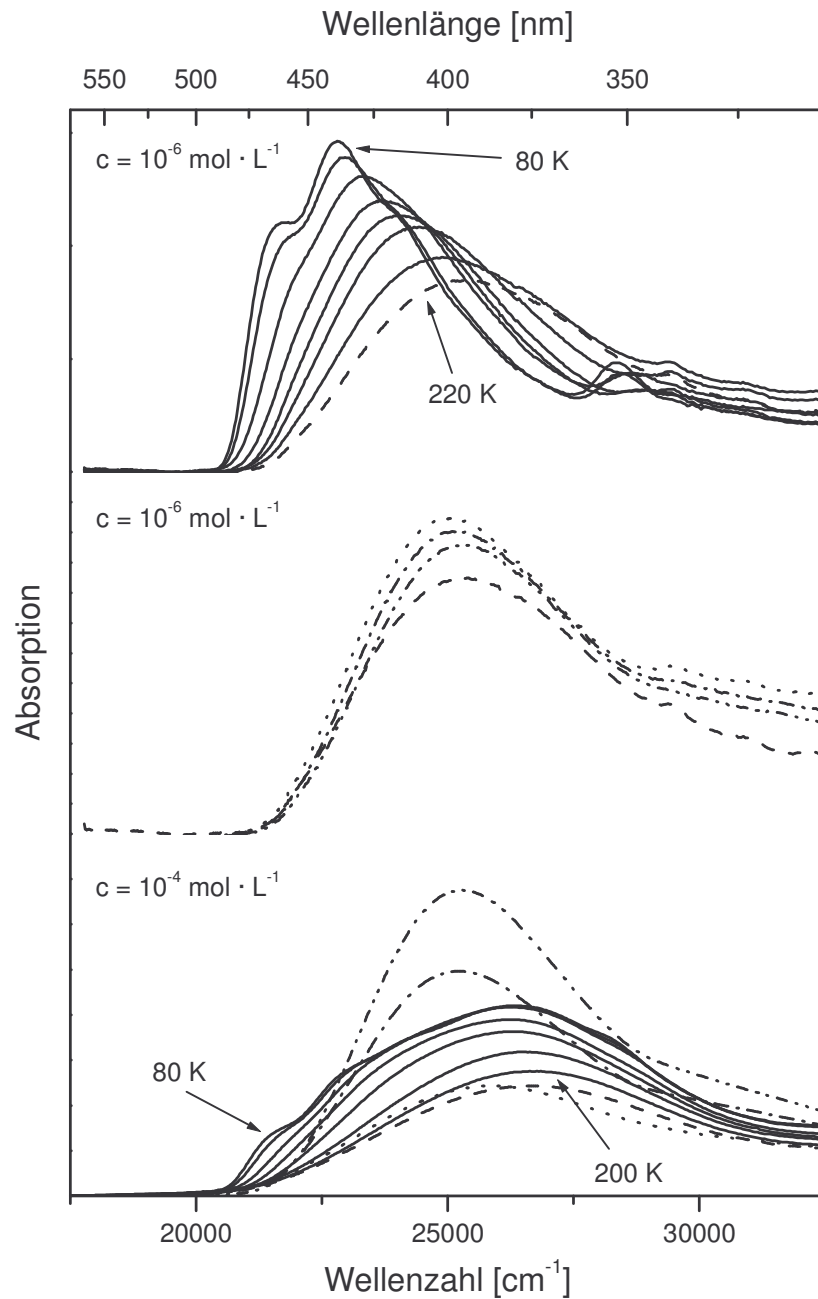


Abb. 5.9: Absorptionsspektren des DHep-OPV6 in 2MeTHF ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei unterschiedlichen Temperaturen in 20 K Schritten ($T = 80 \text{ K}$ bis 200 K (—); $T = 220 \text{ K}$ (- - -); $T = 240 \text{ K}$ (·····); $T = 260 \text{ K}$ (-·-·-·-); $T = 280 \text{ K}$ (-·-·-·-))

Zur detaillierten Untersuchung der Aggregation wurden temperaturlaufgelöste Absorptionsspektren von unterschiedlich konzentrierten 2MeTHF-Lösungen aufgenommen. Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsverhaltens des DHep-OPV6 ist in Abb. 5.9 für eine Konzentration von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wiedergegeben. Für die höher verdünnte Lösung kann im Bereich von 80 K bis 220 K ein gleichartiges Verhalten wie beim bereits beschriebenen DHep-OPV3 beobachtet werden. Wird jedoch die Temperatur von 220 K auf 240 K erhöht, so steigt die Intensität der Absorption an und das Absorptionsmaximum wird zu niedrigeren Energien hin verschoben. Anschließend fällt die Intensität mit steigender Temperatur langsam wieder ab, wobei eine hypsochrome Verschiebung des Maximums zu beobachten ist. Auch bei der höher konzentrierten Probe, vernachlässigt man die relative zur obigen Probe hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, ist zunächst mit steigender Temperatur eine leichte Blauverschiebung des Absorptionsmaximums zu erkennen. Wird eine Temperatur von 220 K überschritten, steigt auch hier die Intensität deutlich an und das Absorptionsmaximum wird bathochrom verschoben.

Die beschriebenen Veränderungen im Absorptionsverhalten sind auf die Anwesenheit von Aggregaten zurückzuführen. Die bei tiefen Temperaturen gebildeten Nanocluster brechen bei einer Temperatur im Bereich von 220 K auf und es kommt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. Die einhergehende Intensitätserhöhung kann durch eine höhere Oszillatorstärke des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs des isolierten Chromophors, verglichen mit der Oszillatorstärke der Aggregate, erklärt werden. In Abb. 5.10 sind die Absorptionsmaxima als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das Maximum des DHep-OPV3 wird mit steigender Temperatur nahezu linear zu höheren Energien verschoben. Dies entspricht den Erwartungen, wenn isolierte Chromophore untersucht werden und ist auf eine abnehmende Planarität des konjugierten Systems zurückzuführen. Betrachtet man die Maxima des DHep-OPV6 bei einer Konzentration von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, so ist ebenfalls ein annähernd linearer Verlauf zu erkennen. Lediglich im Bereich um 220 K ist ein leichter Sprung zu beobachten, der das Aufbrechen von partiell gebildeten Aggregaten anzeigt.

Bei einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist zunächst nur eine geringfügige Abhängigkeit des Absorptionsmaximums mit steigender Temperatur zu erkennen. Es wurde bereits beschrieben, dass die Festkörperspektren auf Grund der geordneten Struktur nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Diese Struktur konnte auch auf die Aggregate übertragen werden und es ist daher verständlich, dass das Absorptionsmaximum nur leicht hypsochrom verschoben ist. Bei 220 K fangen aber auch hier die Aggregate an aufzubrechen. Auf Grund der höheren Konzentration sind jedoch auch höhere Temperaturen notwendig um

die Aggregation vollständig zu unterbinden. Bei einer Temperatur von 280 K liegen die Absorptionsmaxima aller untersuchten Konzentrationen etwa bei der gleichen Energie und es kann angenommen werden, dass nun fast ausschließlich isolierte Chromophore in der Lösung vorhanden sind.

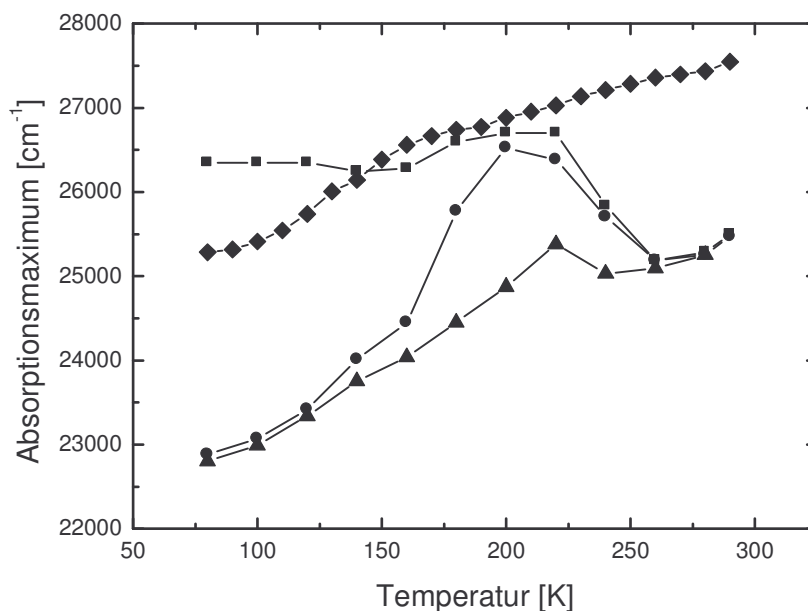


Abb. 5.10: Absorptionsmaxima des DHeP-OPV3 ($c = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (—◆—)) und des DHeP-OPV6 ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (—▲—); $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (—●—); $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (—■—)) in 2MeTHF bei unterschiedlichen Temperaturen

5.2.2 Prompte Fluoreszenz

Die Tieftemperaturspektren (80 K) in 2MeTHF des DHeP-OPV3 und DHeP-OPV6 sind in Abb. 5.11 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Auflösung der Emissionsspektren auch bei tiefen Temperaturen deutlich besser ist als die der Absorptionsspektren. Diese Beobachtung zeigt erneut, dass sich die Geometrie des angeregten Zustands deutlich von dem Grundzustand unterscheiden muss. Im Grundzustand befinden sich die Oligomere auch bei 80 K noch in einem Zustand in dem die Twist-Schwingungen entlang der konjugierten Hauptkette in einer breiten Verteilung der effektiven Konjugationslänge resultieren. Das Ergebnis ist eine Verschmierung der Absorptionsspektren. Im angeregten Zustand hingegen erfolgt die Emission von einer energetisch sehr viel schmalen Verteilung und gut aufgelöste Emissionsspektren sind die Folge. Die Bandenlagen der Emissionsmessungen sind in Tab. 5.6 zusammengefasst.

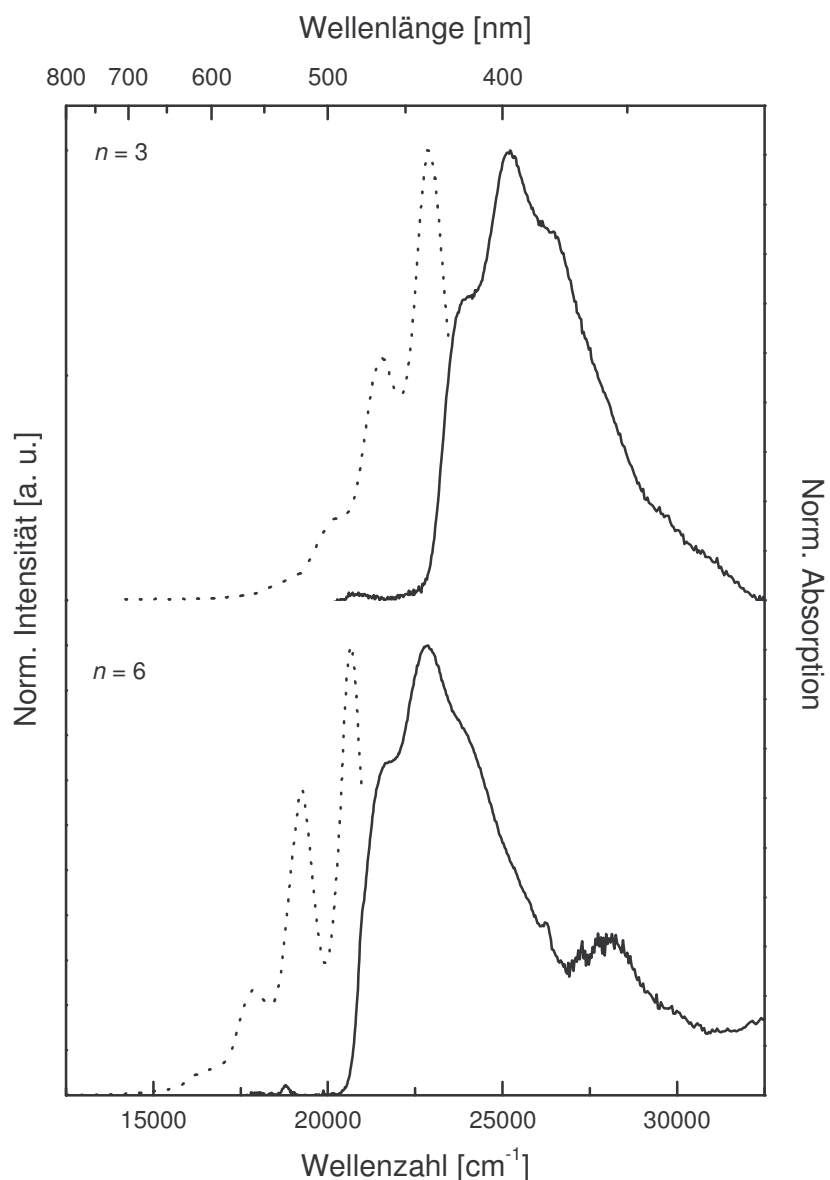


Abb. 5.11: Normierte Absorptions- ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (—)) und Emissionsspektren ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (·····)) des DHep-OPV3 und des DHep-OPV6 in 2MeTHF bei 80K

Tab. 5.6: $S_1 \rightarrow S_0$ Emissionsmaxima des DHep-OPV3 und des DHep-OPV6 bei 80 K in 2MeTHF ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

n	$S_1 \rightarrow S_0$		
	0 - 0 [cm^{-1}]	0 - 1 [cm^{-1}]	0 - 2 [cm^{-1}]
3	22840	21600	20260
6	20680	19280	17840

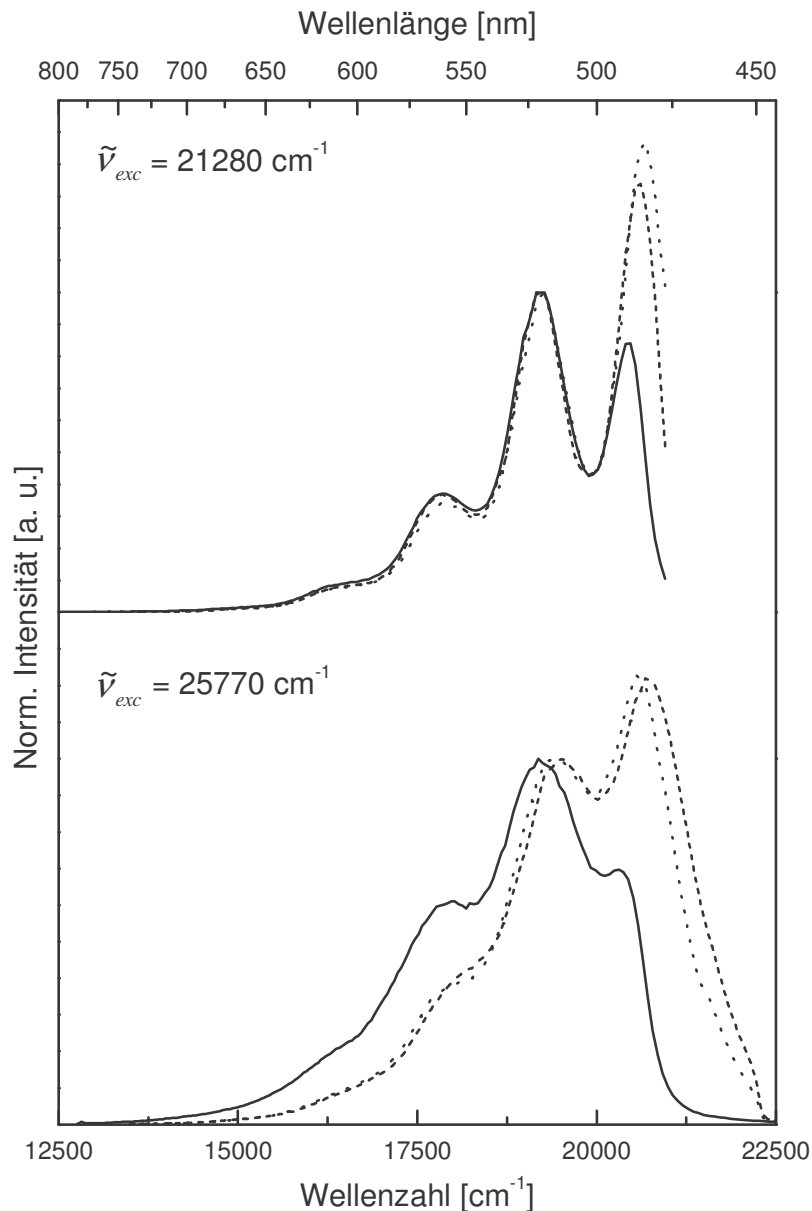


Abb. 5.12: Photolumineszenzspektren des DHep-OPV6 in 2MeTHF (80 K) bei verschiedenen Konzentrationen ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (-----); $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (·····); $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (——)) und Anregungsenergien ($\tilde{\nu}_{exc} = 21280 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{exc} = 25770 \text{ cm}^{-1}$). Die Spektren wurden auf das Emissionsmaximum des $S_1 \rightarrow S_0$ 0 – 1 Übergangs normiert.

Die konzentrationsabhängigen Emissionsspektren des DHep-OPV3 bei 80 K in 2MeTHF zeigten neben Reabsorptionseffekten keine Veränderungen in einem Bereich von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (nicht dargestellt). Dieses Ergebnis ist nach den Absorptionsuntersuchungen erwartet worden. Es stellt sich nun die Frage, wie sich die Emission des DHep-OPV6 mit zunehmender Konzentration verhält, nachdem in der Absorption bereits

deutliche Hinweise für eine Aggregatbildung gefunden wurden (Abb. 5.12).

Den Absorptionsspektren des DHep-OPV6 bei 80 K ist zu entnehmen, dass auch bei einer hohen Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ neben den gebildeten Aggregaten weiterhin isolierte Ketten vorliegen (vgl. Abschnitt 5.2.1). Diese sollten primär zur Fluoreszenz gebracht werden, wenn die Probe mit einem schmalbandigen Laser in den niederenergetischen Ausläufer der Absorption angeregt wird. Dies ist im oberen Teil der Abb. 5.12 illustriert. Die Spektren zeigen lediglich mit steigender Konzentration ($c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) eine erhöhte Reabsorption. Wird die gleichen Proben jedoch bei $\tilde{\nu}_{exc} = 25770 \text{ cm}^{-1}$ angeregt, so kann bei einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine deutliche Rotverschiebung zusammen mit einer Intensitätszunahme im niederenergetischen Ausläufer beobachtet werden. Diese Zunahme kann auf die Bildung von Aggregaten und Excimeren zurückgeführt werden (s. a. Abschnitt 4.2.2). Im nächsten Abschnitt wird die Aggregat- als auch die Excimerfluoreszenz mit Hilfe der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie näher untersucht.

5.2.3 Zeitaufgelöste Lumineszenz

Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die prompte Fluoreszenz bei einer Konzentration von $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bei höheren Anregungsenergien ($\tilde{\nu}_{exc} = 25770 \text{ cm}^{-1}$) eine deutliche Zunahme der Emissionsintensität im niederenergetischen Ausläufer aufweist. Wird die gleiche Probe jedoch bei niedrigeren Wellenzahlen angeregt ($\tilde{\nu}_{exc} = 21280 \text{ cm}^{-1}$), so wird keine Veränderung registriert. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie ist es möglich die Emissionen der kurzlebigen, isolierten Chromophore von denen der langlebigeren Aggregate und Excimere zu unterscheiden. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 5.13 dargestellt. Nach 100 ns ist im Falle einer Anregung bei $\tilde{\nu}_{exc} = 21280 \text{ cm}^{-1}$ ein strukturloses Emissionsspektrum zu beobachten. Diese Emission wurde auf Grund der geringen Intensität bei den obigen Messungen nicht detektiert und kann auf die Bildung von Excimeren zurückgeführt werden. Diese Spezies zeigen eine breite und strukturlose Emissionsbande, die im Vergleich zur Emission zu niedrigeren Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{max} = 17600 \text{ cm}^{-1}$) hin verschoben ist (vgl. Abb. 4.23 in Abschnitt 4.2.2).

Eine direkte Anregung der Aggregate kann durch Einstrahlen bei $\tilde{\nu}_{exc} = 25770 \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden. Nach 100 ns ist die prompte Fluoreszenz der isolierten Chromophore so weit abgeklungen, dass das schwache Emissionsspektrum der Aggregate sichtbar wird. Entsprechend den theoretischen Ausführungen in den Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 ist die Emission strukturiert und bathochrom verschoben. Die beobachteten Emissionsmaxima liegen bei $\tilde{\nu} =$

17400 cm^{-1} bzw. $\tilde{\nu} = 18600 \text{ cm}^{-1}$. Es ist weiterhin anzunehmen, dass neben den Aggregaten auch Excimere gebildet werden und das nach 100 ns aufgenommene Spektrum eine Überlagerung der Spektren beider Spezies darstellt.

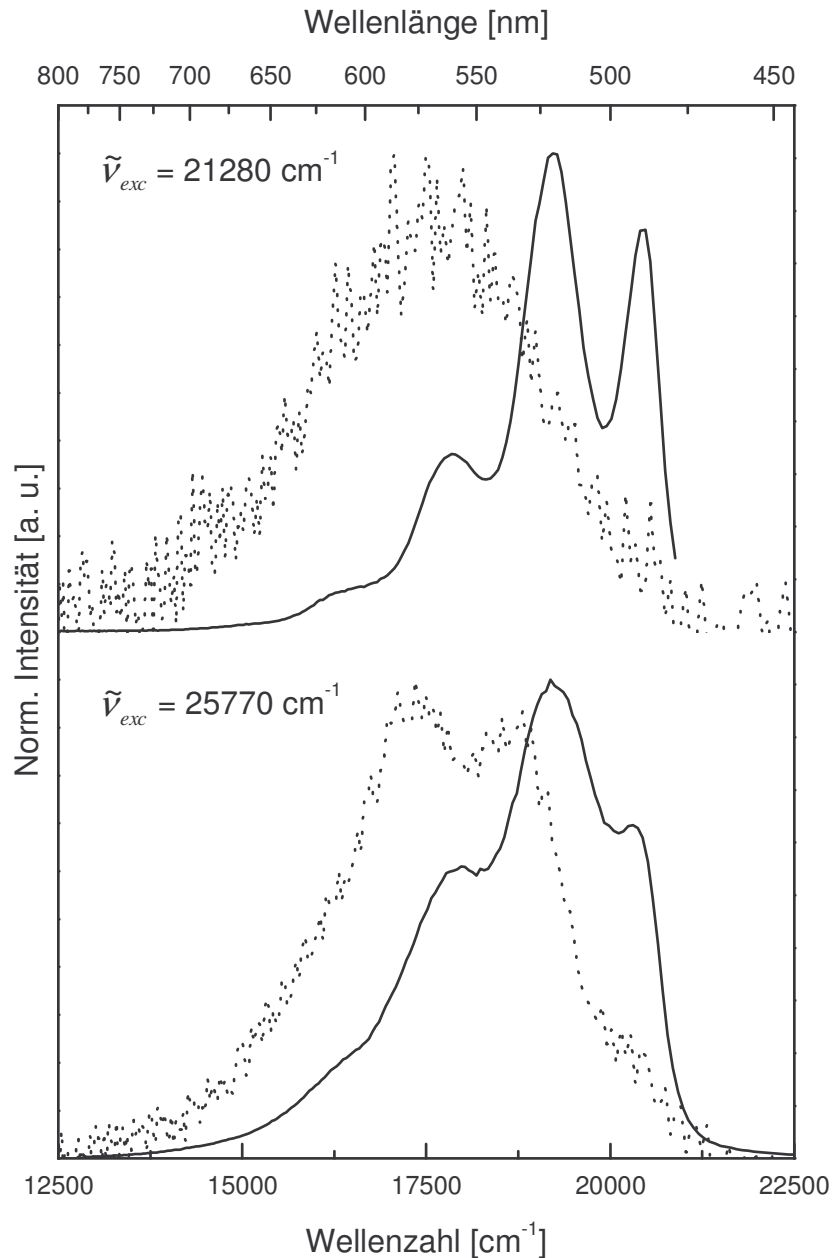


Abb. 5.13: Zeitaufgelöste (Verzögerung = 0 ns (—) und Verzögerung = 100 ns (·····)) Photolumineszenzspektren des DHep-OPV6 in 2MeTHF bei 80 K ($c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{exc} = 21280 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\tilde{\nu}_{exc} = 25770 \text{ cm}^{-1}$). Die Spektren wurden auf das Emissionsmaximum normiert.

Es ist somit gezeigt worden, dass neben den nachgewiesenen Aggregaten bei tiefen Temperaturen auch isolierte Chromophore vorliegen, deren Abstand zueinander genügend klein ist, um im angeregten Zustand Excimere zu bilden. Ferner ist bemerkenswert, dass in dem untersuchten Konzentrationsbereich von $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ weder eine verzögerte Fluoreszenz, noch eine Phosphoreszenz beobachtet werden konnte. Dies deutet darauf hin, dass entweder der Interkombinationsübergang unbedeutend ist oder die gebildeten Triplett-Zustände effektiv strahlungslos deaktiviert werden. Im Hinblick auf eine potentielle Verwendung ist ein wenig effektiver Interkombinationsübergang wünschenswert, da so die Anregungsenergie in Form von Fluoreszenzstrahlung wieder abgegeben werden kann.

5.2.4 Site-selektive Fluoreszenz

Es ist bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, dass sich die Konformationen der DHep-OPVs im angeregten Zustand und im Grundzustand deutlich von einander unterscheiden müssen. Ein Maß für die auf eine Anregung folgende Relaxation ist die Stokes Verschiebung und kann mit Hilfe der site-selektiven Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden. In Abb. 5.14 ist eine Serie von site-selektiven Fluoreszenzspektren des DHep-OPV6 bei einer Temperatur von 10 K und einer Konzentration von $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ abgebildet. Es können zwei Sätze von Spektren beobachtet werden. Diejenigen, die mit mehr als 21980 cm^{-1} angeregt wurden, zeigen einen dominanten 0 – 1 Übergang. Dies wurde auch bei aggregierten g-DHepO-OPVs gefunden. In dem Übergangsbereich zwischen 21980 cm^{-1} und 21740 cm^{-1} findet eine signifikante Blauverschiebung des Spektrums statt. Mit weiter abnehmender Anregungsenergie gewinnt der 0 – 0 Übergang relativ zum 0 – 1 Übergang an Intensität und unterhalb von 21100 cm^{-1} verschiebt sich das Maximum des 0 – 0 Übergangs linear mit der Anregungsenergie. Die Lokalisationsenergie kann daher mit $\tilde{\nu}_{lok} = 21100 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Es kann somit geschlossen werden, dass bei einer Konzentration von $c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sowohl Aggregate als auch isolierte Chromophore vorliegen. Bei höheren Anregungsenergien werden daher verstärkt die gebildeten Aggregate angeregt und erst bei niedrigeren Energien können die isolierten Chromophore dominant angeregt werden, was sich in einer Blauverschiebung des Spektrums manifestiert.

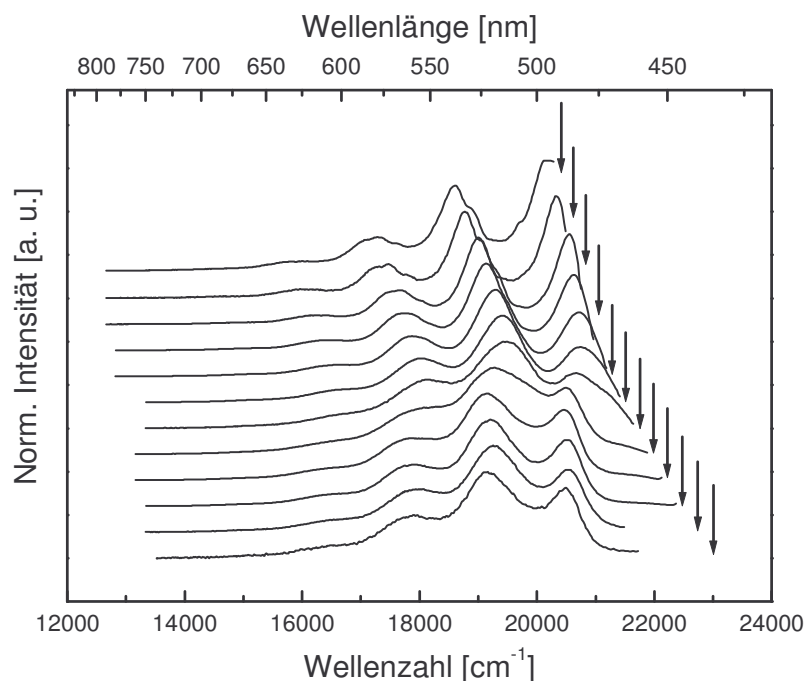


Abb. 5.14: Eine Serie von site-selektiven Fluoreszenzspektren des DHep-OPV6 in 2MeTHF bei 10 K ($c = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Die Pfeile markieren die Anregungswellenzahlen.

Bei der Betrachtung der in Abb. 5.14 exemplarisch dargestellten Spektren ist anzumerken, dass der 0 – 0 Übergang auch bei geringen Anregungsenergien gut zu erkennen ist, was auf eine große Stokes-Verschiebung hinweist. Zum Vergleich konnte der 0 – 0 Übergang beim g-DHepO-OPV3 nicht mehr beobachtet werden, da er durch Streulicht überlagert wurde. Ebenso wie die site-selektiven Fluoreszenzspektren des g-DHepO-OPV3 weisen auch die hier diskutierten Spektren eine Aufspaltung des 0 – 1 Übergangs in ein Dublett und des 0 – 2 Übergangs in ein Triplet auf. Es sind jedoch keine Null-Phonon Linien zu erkennen. Die Elektron-Phonon Kopplung ist folglich bei dem DHep-OPV6 stärker als bei dem g-DHepO-OPV3.

In Abb. 5.15 ist die Lage des Maximums des $S_1 \rightarrow S_0$ 0 – 0 Übergangs als Funktion der Anregungsenergie dargestellt. In der gewählten Darstellungsweise ist die hypsochrome Verschiebung beim Übergang von der Aggregatfluoreszenz zur Fluoreszenz der isolierten Chromophore deutlich zu erkennen. Weiterhin ergibt sich aus der Abbildung die Stokes Verschiebung zu $\delta = 260 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert bestätigt die bereits geäußerte Vermutung, dass die Moleküle nach der Anregung in eine neue Konformation relaxieren.

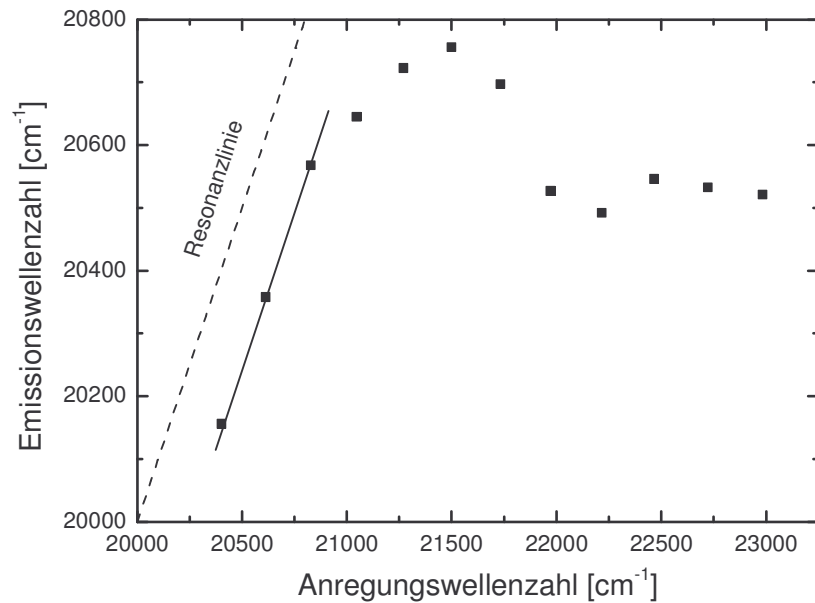


Abb. 5.15: Auftragung der Emissionswellenzahlen der $S_1 \rightarrow S_0$ 0 – 0 Übergänge als Funktion der Anregungswellenzahlen. Die Resonanzlinie, bei der die Emissionswellenzahl der Anregungswellenzahl entspricht, ist gestrichelt dargestellt.

Zum Vergleich wurden ebenfalls site-selektive Fluoreszenzspektren des DHep-OPV3 aufgenommen, die jedoch erwartungsgemäß keine Hinweise auf eine Aggregatbildung beinhalten. Entsprechend den Untersuchungen am DHep-OPV6 zeigen auch diese Spektren bei geringen Anregungswellenzahlen eine Aufspaltung des 0 – 1 und des 0 – 2 Übergangs, wobei auch hier keine Null-Phonon Linien zu erkennen sind. Aus den site-selektiven Spektren konnte eine Stokes Verschiebung von $\delta = 270 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt und somit belegt werden, dass auch das DHep-OPV3 nach der Anregung in eine neue Konformation relaxiert. Für das unsubstituierte OPV3¹¹¹ und für das g-DHepO-OPV3 wurden Werte von $\delta = 160 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\delta = 0 \text{ cm}^{-1}$ gefunden.

Es ist bekannt, dass die planare Geometrie der unsubstituierten Oligomere im Grundzustand durch Twist-Schwingungen der Phenylringe gestört ist. Mit dem Einfügen von aliphatischen Seitenketten wird dieses System aufgrund sterischer Effekte weiter gestört. Dies spiegelt sich in einer größer werdenden Stokes Verschiebung wieder. Werden die Alkylketten jedoch mit linearen Alkyloxyketten substituiert, so verschwindet die Stokes Verschiebung gänzlich auf Grund eines bereits gut geordneten Grundzustands. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Steifigkeit der konjugierten Hauptkette und molekulare Relaxation nach erfolgter Anregung korrelieren.

6 Morphologie substituierter PV-Oligomerer

Die Morphologie der Oligomere ist im Hinblick auf eine potentielle Anwendung in der Optoelektronik und zur weiteren Interpretation der spektroskopisch gewonnenen Erkenntnisse von besonderer Bedeutung. In den folgenden Abschnitten werden zunächst Ergebnisse präsentiert, die mit Hilfe von Röntgenmethoden erhalten wurden und somit die Morphologie im Angströmbereich beschreiben. Hierfür wurden Röntgendiffraktogramme vom Pulver in Transmission als auch von dünnen Oligomerschichten unter streifendem Einfall aufgenommen. Ferner konnten die Oberflächeneigenschaften und Schichtdicken der dünnen Oligomerschichten mittels Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht werden.

Zur Charakterisierung größerer Strukturen wurden verschiedene mikroskopische Methoden verwendet. Die Elektronenmikroskopie gibt Einblicke in die Größenbereiche von wenigen Nanometern, während mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie Strukturen im Mikrometerbereich aufgelöst werden können. Eine Sonderstellung unter den mikroskopischen Methoden nimmt die konfokale Mikroskopie ein. Mit Hilfe dieser Technik wird es möglich Strukturen auch räumlich aufzulösen. Bei den anderen genannten Methoden kann lediglich eine Ebene fokussiert werden.

6.1 Röntgenmethoden

6.1.1 Röntgenbeugung am Pulver bei Raumtemperatur

Die in dieser Arbeit untersuchten Oligomere zählen zu den so genannten Hairy-Rod-Molekülen und zeichnen sich durch eine steife Hauptkette und flexible Seitenketten aus. Ebert *et al.* und Vahlenkamp *et al.* haben bereits Anfang der 90er Jahre gezeigt, dass diese Moleküle in geordneten Stapeln kristallisieren können.^{112,113} Diese Art der Anordnung wird als sanidische Schichtstruktur bezeichnet und ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt.

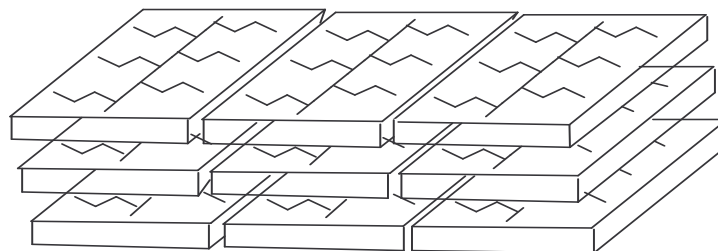


Abb. 6.1: Sanidische Schichtstruktur

Metathetisch dargestellte Oligomergemische 2,5-disubstituierter OPVs kristallisieren ebenso in dieser Struktur.^{52,56} Ferner konnte belegt werden, dass die Polydispersität zur Ausbildung sanidischer Schichten nicht unbedingt erforderlich ist und die Oligomere ($n = 1 - 5$) der DHep-OPV-Reihe ab einer Kettenlänge von drei Repetiereinheiten dieses Verhalten zeigen.¹¹⁴ In der vorliegenden Arbeit wurden Röntgenstreuexperimente an der Messstrecke A2 am HASYLAB/DESY in Transmission durchgeführt und zur Aufnahme der Reflexe zwei Lineardetektoren verwendet. Der erste registriert die Reflexlagen zwischen ca. $2\Theta = 1.5^\circ$ bis $2\Theta = 9^\circ$. Der zweite Detektor schließt in etwa an diesen Bereich an und erweitert das Messfenster auf ca. 30° . Aus diesem Grund wird der Messbereich im Verlauf dieser Arbeit in zwei Abschnitte unterteilt, dem Mittelwinkelbereich und dem Weitwinkelbereich. Der große Vorteil bei dieser Messanordnung ist, dass die auf die Detektoren gelangende Strahlung unterschiedlich abgeschwächt werden kann. Dies ist gerade bei den hier zu untersuchenden Proben sehr wichtig, da im Mittelwinkelbereich sehr intensitätsstarke Reflexe auftreten. Mit nur einem Detektor wäre die simultane Aufnahme aller Reflexe mit einem guten Signal/Rausch-Verhältnis nicht möglich, da die hohe Intensität der Mittelwinkelreflexe eine Abschwächung der reflektierten Strahlen unabdingbar macht. Dies führt jedoch zu einer ungenügenden Statistik im Weitwinkelbereich. Die zuvor durchgeführten Untersuchungen an den 2,5-diheptylsubstituierten Oligomeren bei Raumtemperatur konnten durch das DHep-OPV6 ergänzt, die Ergebnisse für das DHep-OPV3 bestätigt und die Auflösung verbessert werden.

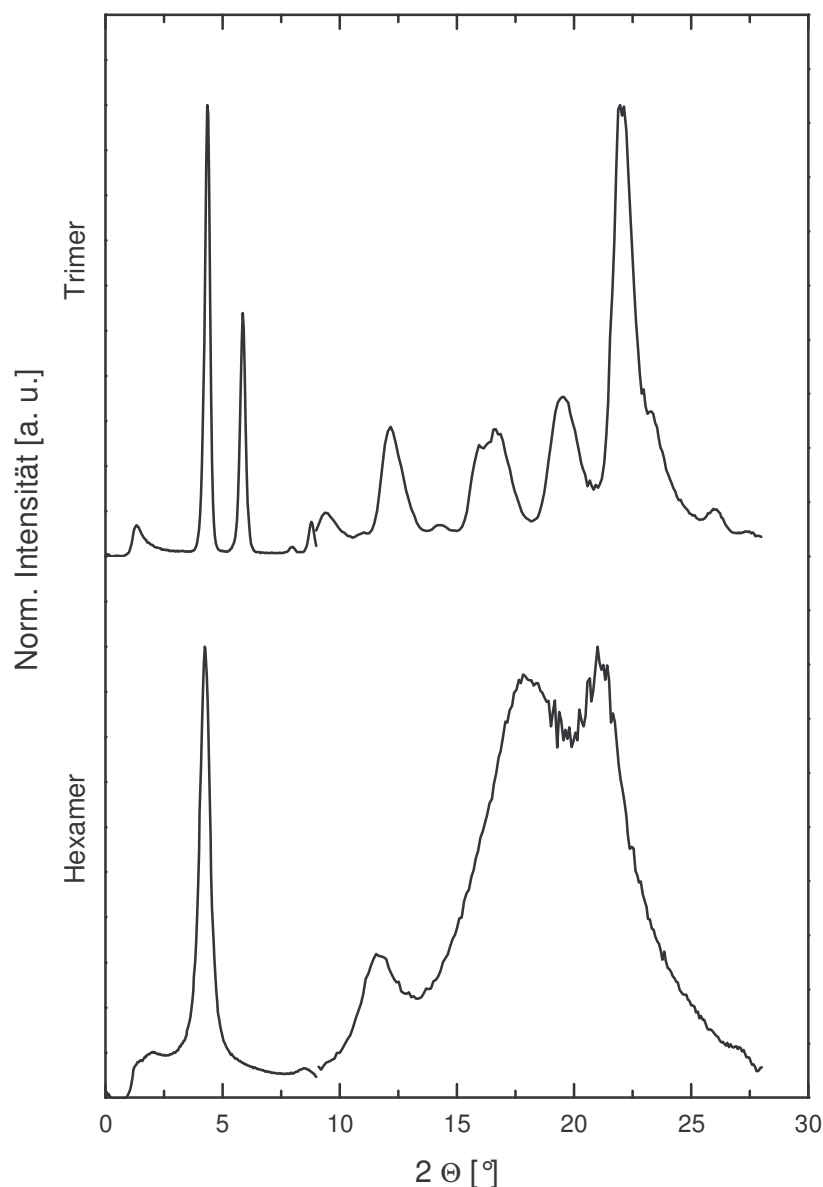


Abb. 6.2: Pulverdiffraktogramme des DHep-OPV3 und des DHep-OPV6. Die Streubilder wurden mit zwei Detektoren aufgenommen, und die erhaltenen Kurven jeweils auf ihr Maximum normiert.

Die Abb. 6.2 zeigt für das DHep-OPV3 zwei Reflexe im Mittelwinkelbereich. Der Reflex bei $2\Theta = 5.86^\circ$ konnte bisher nicht zugeordnet werden. Nach der Bragg'schen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta \quad (6.1)$$

kann der Reflex bei $2\Theta = 4.3^\circ$ hingegen einem Stapelabstand von 20 \AA zugeordnet werden. Er entspricht in etwa dem Abstand zweier Hauptketten, die durch nicht intercalierende Heptylseitenketten getrennt sind. Für das DHep-OPV6 konnte ebenfalls ein Schichtabstand von 20 \AA ermittelt werden und belegt ebenso die Ausbildung einer sanidischen Schichtstruktur. In Ka-

pitel 5 wurden die optischen Eigenschaften der DHep-OPVs untersucht und es wurden für das DHep-OPV6 deutliche Hinweise auf eine Aggregatbildung bei tiefen Temperaturen gefunden. Das hier erhaltene Ergebnis zeigt, dass das DHep-OPV6 durch cofaciale Wechselwirkungen der Hauptketten hochsymmetrische Komplexe bildet und unterstreicht so die Annahme einer Aggregatbildung in Kapitel 5. Aus Abb. 6.2 ist weiterhin ersichtlich, dass die Kristallinität vom DHep-OPV3 zum DHep-OPV6 abnimmt. Dies ist im Weitwinkelbereich an den weniger scharfen Reflexen zu erkennen.

In dieser Arbeit wurde erstmals eine homologe Reihe 2,5-diheptyloxsubstituierter Oligomere mit Hilfe der Röntgenstreuung untersucht. In Abb. 6.3 sind die Pulverdiffraktogramme vom g-DHepO-OPV1 bis zum g-DHepO-OPV6 dargestellt. Alle Streukurven zeigen einen prominenten Reflex im Mittelwinkelbereich, der ab zwei Wiederholungseinheiten den Stapelabständen zuzuordnen ist. Der Abstand der Stapel ist erwartungsgemäß größer geworden, weil die Seitenketten um jeweils ein Sauerstoffatom verlängert wurden. Es ist an dieser Stelle zu bemerken, dass die gemessenen Abstände geringen Schwankungen unterworfen sind (Tab. 6.1). In dem anschließenden Abschnitt wird gezeigt werden, dass dies auf unterschiedliche Rahmenbedingungen im Verlauf der Kristallisation bzw. Fällung aus einer Lösung zurückzuführen ist. Im Weitwinkelbereich ist zu erkennen, dass alle untersuchten Oligomere eine hohe Kristallinität aufweisen, die für die kürzeren Oligomere höher ist als für die längeren, wie an der Zunahme des amorphen Halos zu erkennen ist.

Tab. 6.1: Dominante Mittelwinkelreflexe der g-DHepO-OPV_ns ($n = 1 - 6$) im Pulver

n	2Θ [°]	d [Å]
1	6.2	13.9
2	4.1	21.0
3	3.8	22.6
4	3.4	25.3
5	3.7	23.2
6	4.9	17.5

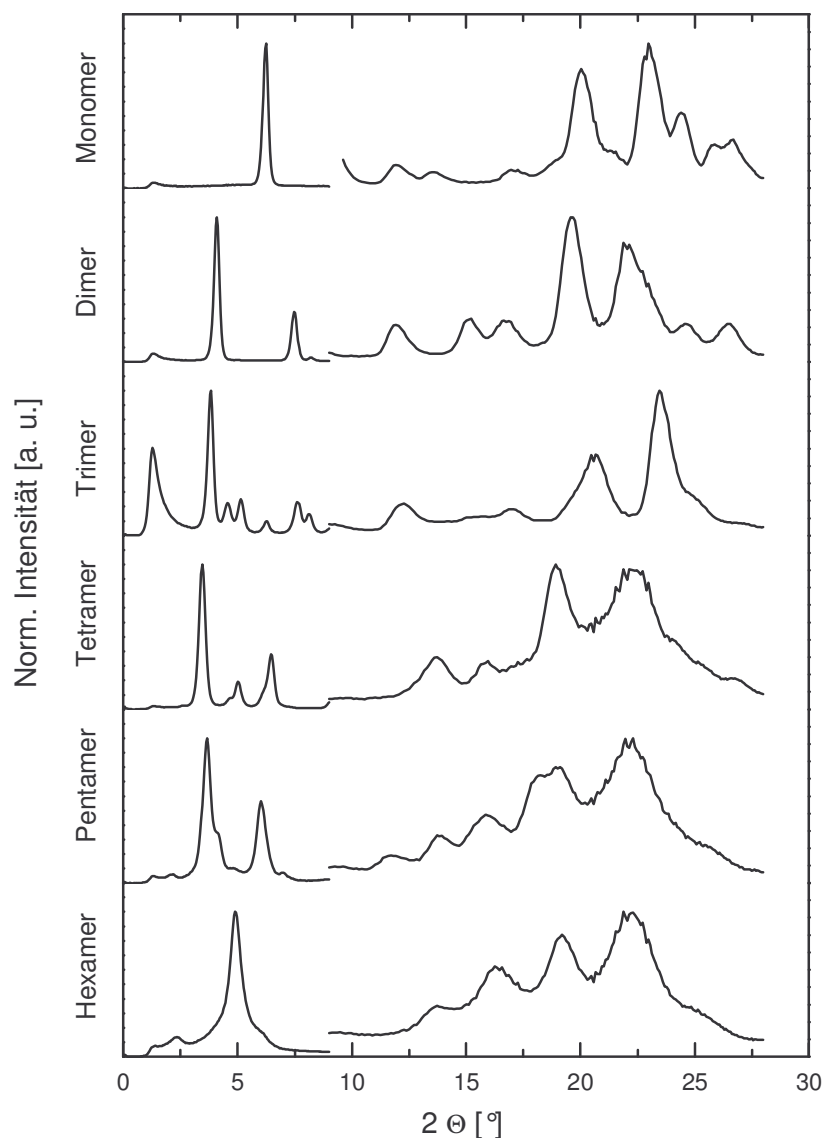
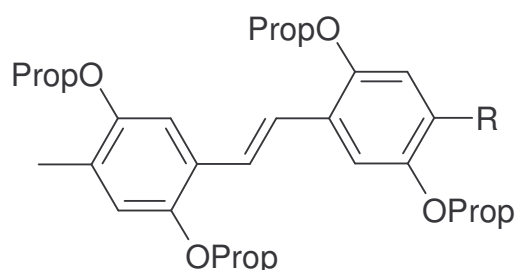


Abb. 6.3: Pulverdiffraktogramme der g-DHepO-OPVns ($n = 1 - 6$) bei Raumtemperatur. Die Streubilder wurden mit zwei Detektoren aufgenommen, und die erhaltenen Kurven jeweils auf ihr Maximum normiert.

Es ist nun zu klären, warum die 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere bereits bei einer Kettenlänge von zwei Monomereinheiten eine sanidische Struktur ausbilden. Mögliche Ansatzpunkte sind zum einen die Geometrie der Moleküle und zum anderen die elektronischen Verhältnisse. Im Gaszustand haben Untersuchungen und Berechnungen für das *trans*-Stilben gezeigt, dass zwischen den Phenylenringen ein Torsionswinkel von ca. 30° besteht.¹¹⁵ Im Festkörper ist das Molekül auf Grund des Kristallgitter-Effektes nahezu planar und bildet einen Torsionswinkel von lediglich 5° .¹¹⁶ Durch die Substitution der Phenylenringe in 2- und 5-Position mit Heptylketten wird eine höhere Unordnung erzeugt.¹¹⁴ Zwischen den Ringen ist kein Torsionswinkel zu erkennen und es befindet sich im Mittelpunkt der vinylenischen Dop-

pelbindung ein Inversionszentrum. Die Ringe sind coplanar angeordnet. Jedoch führt die sterische Hinderung zwischen den α -Methylenprotonen und den Vinylprotonen zu einem Torsionswinkel zwischen den Phenylgruppen und der vinylenischen Doppelbindung von $+29^\circ$ bzw. -29° .

Die in Abb. 6.4 dargestellten OPVs sind von Meier *et al.* untersucht worden¹¹⁷ und ähneln strukturell den g-DHepO-OPVs. Diese Moleküle zeigen ebenfalls keinen Torsionswinkel zwischen den beiden Phenylringen. Der Phenylen-Vinyl-Torsionswinkel verringert sich jedoch für das bromsubstituierte Oligomer auf 18° und für das aldehydsubstituierte Derivat auf 11° . Die geringeren Werte im Vergleich zum 2,5-diheptylsubstituierten Oligomer sind u. a. auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Vinylprotonen und dem Sauerstoff des Alkyloxysubstituenten zurückzuführen.¹¹⁸ Ein geringerer Phenylen-Vinyl-Torsionswinkel ermöglicht eine höhere Wechselwirkung zwischen den Ketten und führt so zu einer höheren Kristallisationsenthalpie. Diese wird durch den elektronischen Einfluss der Alkyloxygruppen noch verstärkt.



R = Br bzw. CHO

Abb. 6.4: Substituierte OPVs ohne Phenylen-Phenyl-Torsionswinkel.

Die Festkörperstruktur wird zu einem Großteil durch Kristallgitter-Effekte bestimmt.¹¹⁷ Bei den DHep-OPVs konnte gezeigt werden, dass erst ab einem molekularen Achsenverhältnis von Länge zu Breite oberhalb von eins die Kristallisationsenthalpie groß genug ist, um die Seitenketten in der Ebene der Ringe zu platzieren. Dies ist bei dieser Oligomerreihe erst ab einer Kettenlänge von drei Wiederholungseinheiten gegeben.

Aus den obigen Überlegungen geht hervor, dass die Kristallisationsenthalpie für die 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere höher sein muss. Eine sanidische Struktur ist daher bereits beim g-DHepO-OPV2 zu beobachten. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen der beiden vorangegangenen Kapitel überein, die eine deutlich stärkere Wechselwirkung zwischen den Ketten der 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere im Vergleich zu den 2,5-diheptylsubstituierten Oligomeren ergeben haben.

Exemplarisch ist in Abb. 6.5 das zweidimensionale Pulverdiffraktogramm des g-DHepO-OPV3 dargestellt. Die Netzebenen unterliegen erwartungsgemäß keiner Vorzugsorientierung und sind somit isotrop verteilt sind. Dies macht sich in Form von Ringen im Pulverdiffraktogramm bemerkbar. Die oben abgebildeten eindimensionalen Streukurven, die einen radialen Schnitt durch die Kreise repräsentieren, beinhalten folglich alle zur Verfügung stehenden Informationen. Die geringfügig schlechtere Auflösung der Reflexe entlang des Äquators ist auf das Profil des Primärstrahls zurückzuführen. Dieser ist durch das verwendete Blendensystem nicht punktsymmetrisch, sondern hat eine horizontale Ausdehnung von etwa 4 mm bei einer Höhe von 250 μm . Aus diesem Grund wurden die Lineardetektoren entlang des Meridians positioniert.

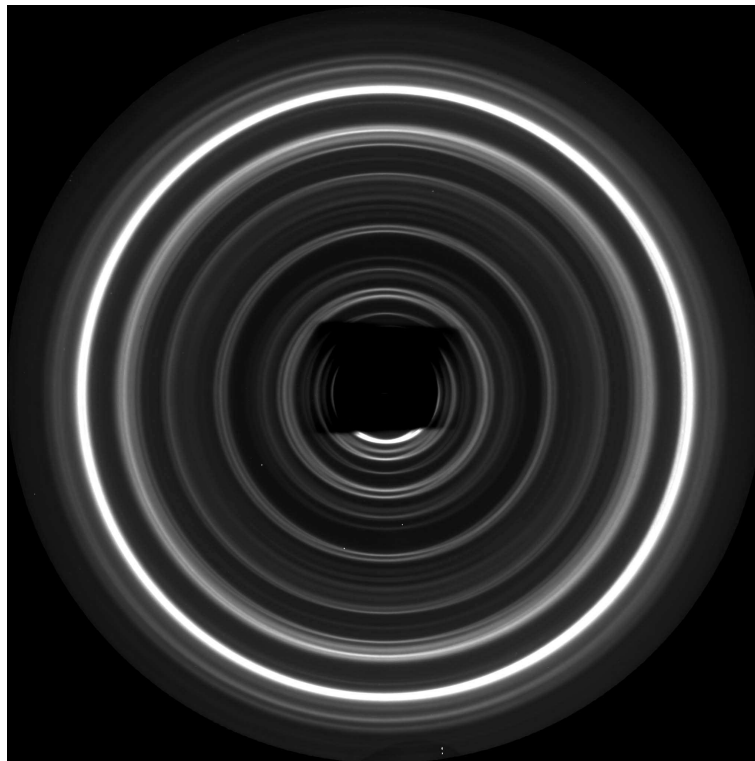


Abb. 6.5: Zweidimensionales Pulverdiffraktogramm des g-DHepO-OPV3 bei Raumtemperatur

Neben den geschützten DHepO-OPVs wurden auch die ungeschützten Oligomere untersucht. Die Streubilder sind in Abb. 6.6 dargestellt. Es fällt zunächst auf, dass das DHepO-OPV2 bei Raumtemperatur keinen Mittelwinkelreflex zeigt, der dem Modell einer sanidischen Schichtstruktur genügen würde. Erst ab drei Wiederholungseinheiten ist dieser Reflex zu erkennen. Auf Grund der sterisch anspruchsvolleren Endgruppen des g-DHepO-OPV2 wäre zu erwarten gewesen, dass das korrespondierende ungeschützte Oligomer leichter in einer sanidischen

Struktur kristallisieren würde. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden und ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Kristallisationsprozess zurückzuführen. Auf dieses Phänomen wird im weiteren Verlauf dieser Untersuchungsreihe noch eingegangen.

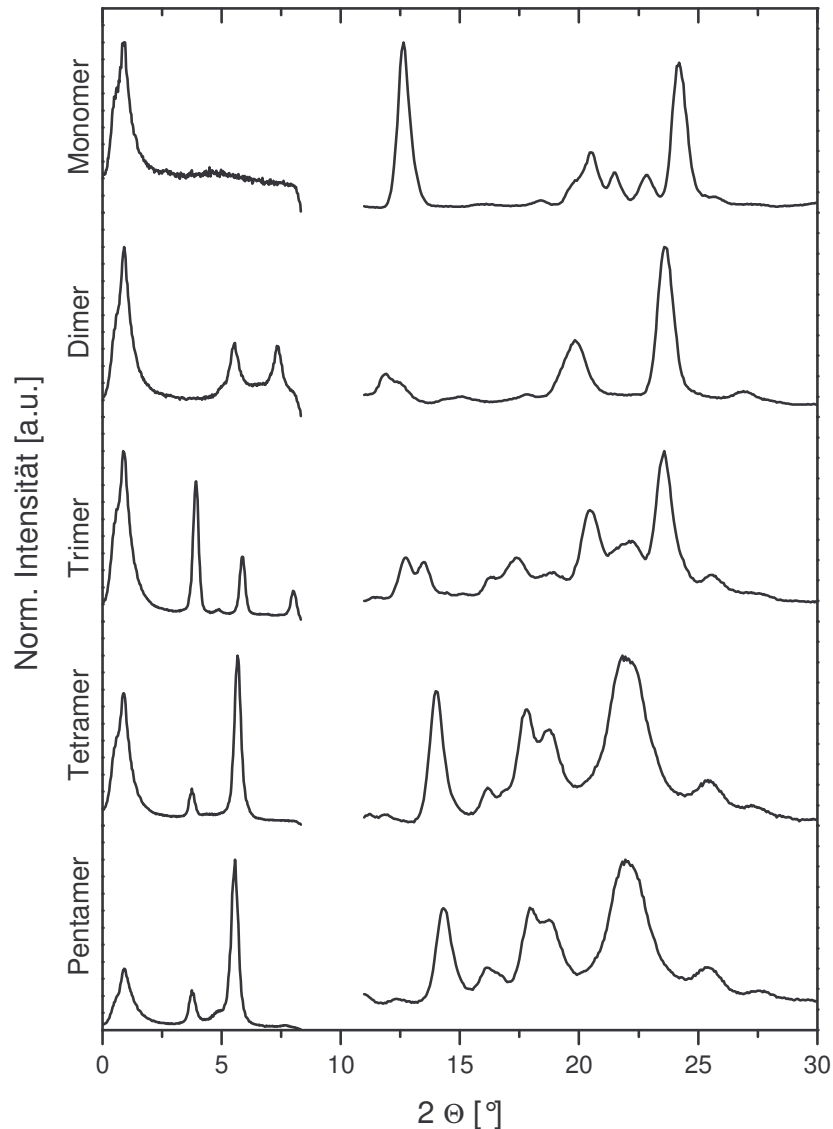


Abb. 6.6: Pulverdiffraktogramme der DHepO-OPVns ($n = 1 - 5$) bei Raumtemperatur. Die Streubilder wurden mit zwei Detektoren aufgenommen, und die erhaltenen Kurven jeweils auf ihr Maximum normiert.

Reduziert man den Substitutionsgrad und betrachtet nun monoheptylsubstituierte PV-Oligomere (MHep-OPVs), so wird eine weitgehend amorphe Probe erhalten. Die Ursache hierfür liegt in der unregelmäßigen Struktur der Oligomere auf Grund von Kopf-Kopf-, Schwanz-Schwanz- und Kopf-Schwanz-Verknüpfungen. Die Strukturformel für diese Oligomerreihe ist in Abb. 6.7 dargestellt.

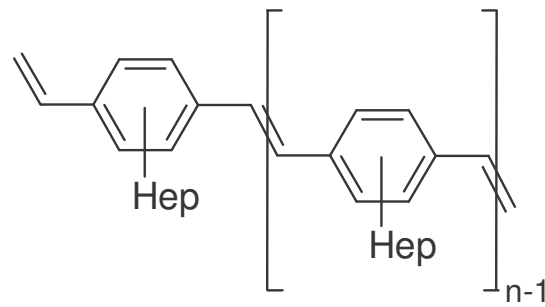


Abb. 6.7: Struktur von all-*trans* konfigurierten Oligomeren des 2-heptylsubstituierten *p*-Phenylenvinylens

Die aufgenommene Streukurve einer polydispersen Probe 2-heptylsubstituierter Oligomerer ($\bar{P}_n = 8 - 9$) zeigt neben einem starken Mittelwinkelreflex bei $2\Theta = 4.5^\circ$ lediglich eine amorphen Halo im Weitwinkelbereich, dessen Maximum bei $2\Theta = 19.8^\circ$ liegt. Dieses Ergebnis belegt, dass auch in amorphen Oligomerproben die sanidische Struktur erhalten bleibt. Lediglich die Abstände der Hauptketten variieren und zeigen einen mittleren Kettensegmentabstand von 4.4 \AA .

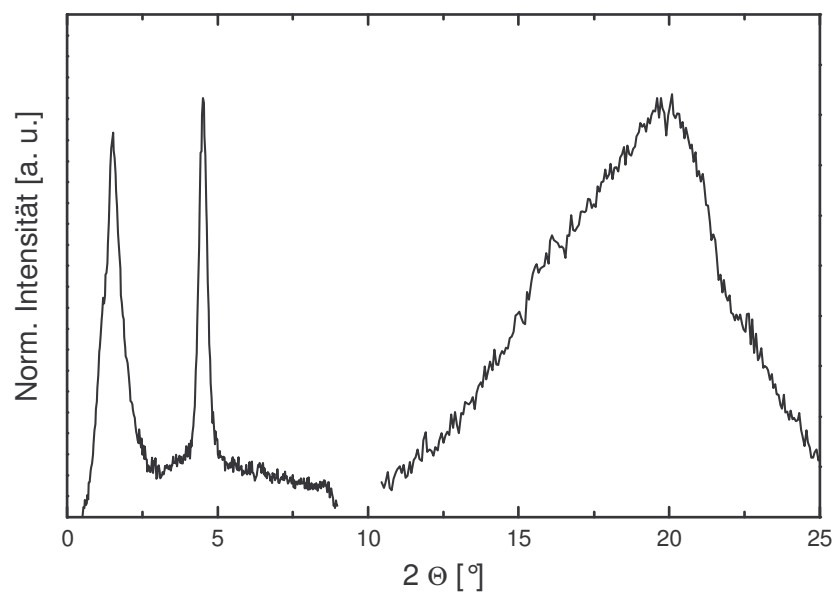


Abb. 6.8: Pulverdiffraktogramme einer polydispersen MHep-OPV-Probe ($\bar{P}_n = 8 - 9$) bei Raumtemperatur. Die Streubilder wurden mit zwei Detektoren aufgenommen, und die erhaltenen Kurven jeweils auf ihr Maximum normiert.

6.1.2 Temperaturaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente

Die Ausnutzung der sehr intensiven Synchrotronstrahlung ermöglicht kurze Akkumulationszeiten und somit auch temperaturaufgelöste Messungen. Diese sind besonders wertvoll, wenn die Änderungen der Morphologie bei Phasenumwandlungen verfolgt werden soll. In diesem Abschnitt werden zunächst die Oligomere mit drei Repetiereinheiten gegenübergestellt und der Einfluss sowohl der Seitenketten als auch der Schutzgruppen auf deren thermisches Verhalten diskutiert.

In Abb. 6.9 sind die Mittelwinkelreflexe des DHep-OPV3 in einem Temperaturbereich von 20°C bis 115°C dargestellt. Sowohl die Lagen als auch die Intensitäten der Reflexe ändern sich beim Aufheizen zunächst nicht. Erst bei etwa 80°C beginnen die Reflexe an Intensität zu verlieren und sind ab etwa 90°C nicht mehr zu beobachten. Stattdessen zeigen die Streukurven nun einen sehr breiten Halo mit einem Maximum bei $2\Theta = 5.3^\circ$. Das Oligomer befindet sich in der isotropen Schmelze und die Seitenketten haben ihre all-*trans*-Konformation aufgegeben. Die lamellare Struktur ist jedoch nicht vollständig verloren gegangen. Durch das Schmelzen der Seitenketten hat sich allerdings der mittlere Stapelabstand auf 16.2 Å verringert. Es ist jedoch zu betonen, dass es sich hier um eine sehr breite Verteilung handelt und somit nicht von einer geordneten Struktur in der Schmelze gesprochen werden kann.

Die korrespondierenden Weitwinkeldiffraktogramme sind in Abb. 6.10 wiedergegeben. Die bei niedrigen Temperaturen sichtbaren Kristallreflexe gehen ebenfalls im Temperaturbereich von 80°C bis 90°C verloren und es wird ein amorpher Halo sichtbar, der ein Maximum bei $2\Theta = 20.2^\circ$ (4.3 Å) zeigt.

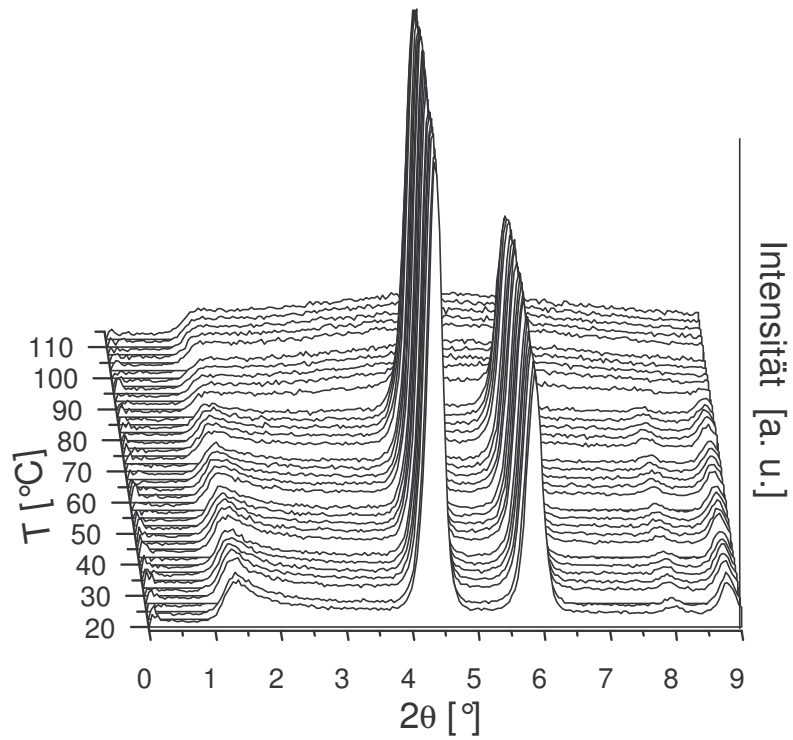


Abb. 6.9: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des DHep-OPV3 im Mittelwinkelbereich

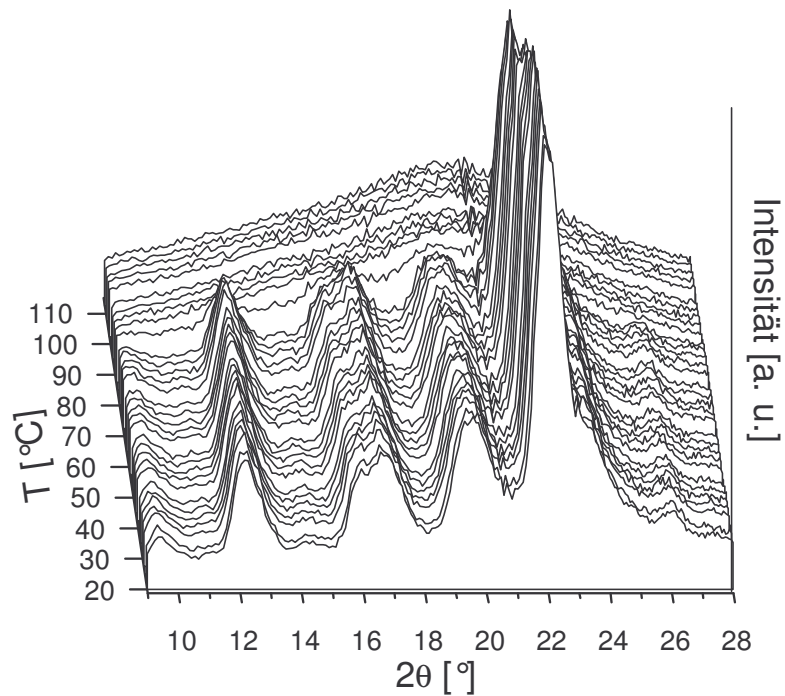


Abb. 6.10: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des DHep-OPV3 im Weitwinkelbereich

Beim Abkühlen kristallisiert die Probe wieder in der bereits diskutierten Schichtstruktur (Abb. 6.11). Es ist jedoch bemerkenswert, dass sich die Intensitätsverhältnisse der Mittelwinkelreflexe nach dem Aufheizen relativ zueinander verändern. Der Reflex bei $2\Theta = 4.3^\circ$ nimmt relativ an Intensität zu. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich um eine polymorphe Probe handelt und dieser Reflex einer stabileren Modifikation zuzuordnen ist. Die Probe wurde anschließend noch einmal auf 115°C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Die erhaltene Streukurve zeigt auch weiterhin die von der unbehandelten Probe her bekannten Reflexe. Nach einem erneuten Aufheizen, dieses Mal jedoch bis 250°C , und anschließendem Abkühlen ist die sanidische Struktur nicht mehr zu erkennen. Stattdessen sind zwei breite Halos zu beobachten. Interessanterweise liegt das Maximum im Kleinwinkelbereich an der gleichen Stelle wie der Schichtreflex. Ein erneutes Aufheizen bis 250° bringt keine weiteren Veränderungen.

Die Ergebnisse des temperaturabhängigen Streuverhaltens stehen im Einklang mit in unserem Arbeitskreis vorliegenden DSC-Untersuchungen. Diese zeigen einen Schmelzpunkt des DHep-OPV3 bei 85°C in Form eines endothermen Signals. Bei weiterer Temperaturerhöhung kann im Bereich von 155°C eine Vernetzung der Oligomere beobachtet werden, die auf die reaktiven vinylischen Endgruppen zurückzuführen ist. In den ersten beiden Aufheizzyklen wurde lediglich bis 115°C aufgeheizt, so dass eine Vernetzung nicht stattfand und die Oligomere wieder in der sanidischen Struktur auskristallisieren konnten. Wird jedoch der Schwellenwert von 155°C überschritten, so kommt es zu einem irreversiblen Cross-Linking. Aus den Streukurven geht hervor, dass der mittlere Stapelabstand dabei erhalten bleibt, die Oligomere jedoch bei weitem nicht mehr die ursprüngliche hohe Ordnung aufweisen.

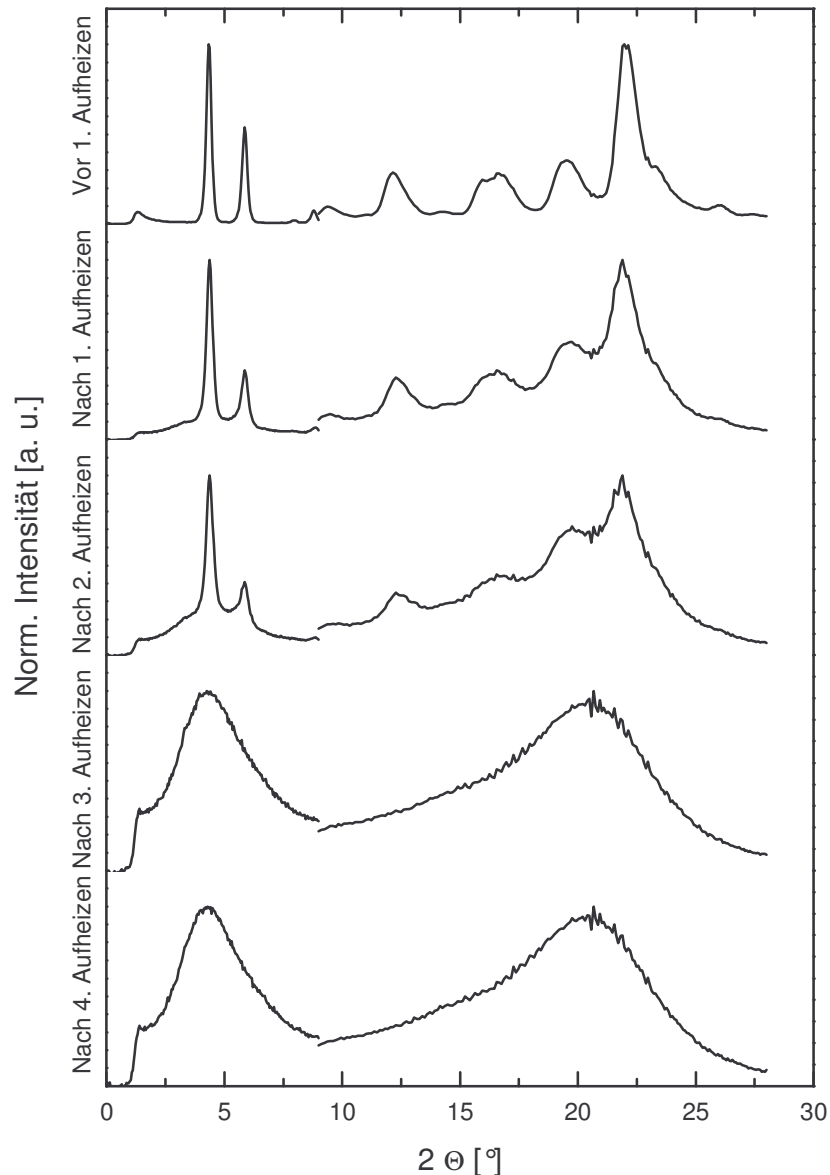


Abb. 6.11: Pulverdiffraktogramme des DHep-OPV3 bei 20°C vor und nach verschiedenen Aufheiz/Abkühl-Zyklen; Zyklen eins und zwei: 20°C – 115°C – 20°C; Zyklen drei und vier: 20°C – 250°C – 20°C

Beim Übergang vom DHep-OPV3 zu dem DHepO-OPV3 werden zwei morphologische Umwandlungen beobachtet, die wiederum mit den entsprechenden DSC-Untersuchungen (s. Dissertation von R. Peetz)¹¹⁹ korreliert werden können. Ab ca. 65°C findet die erste Phasenumwandlung statt. Der Schichtreflex wird um 0,2° zu kleineren Winkeln verschoben und beschreibt nun den Stapelabstand von zwei Heptyloxyketten in *all-trans*-Konformation (Abb. 6.12). Weiterhin erscheint ein neuer Reflex bei $2\Theta = 4,8^\circ$ und der Reflex bei $2\Theta = 5,8^\circ$ nimmt an Intensität zu. Bereits kurz nach der ersten Phasenumwandlung (ab ca. 85°C) ist nur noch ein breiter Reflex zu erkennen, der einem mittleren Stapelabstand zuzuordnen ist.

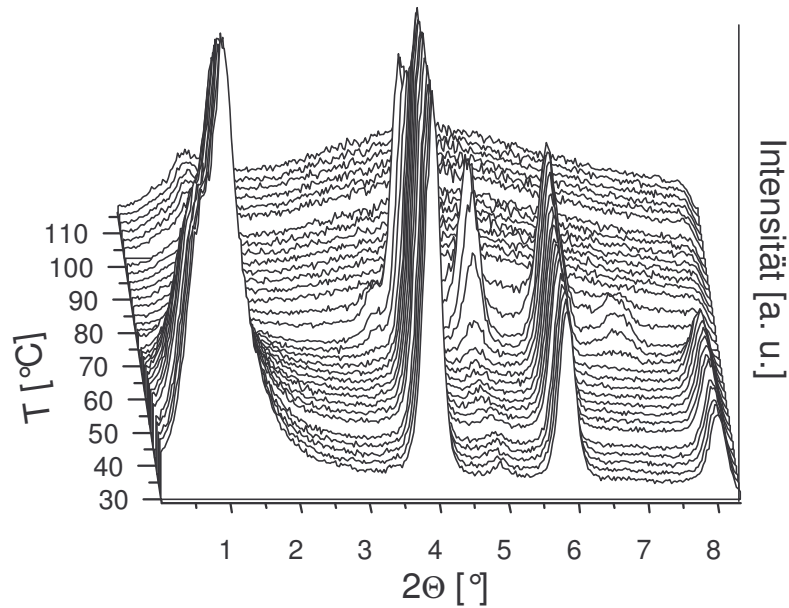


Abb. 6.12: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des DHepO-OPV3 im Mittelwinkelbereich

Die beiden Phasenumwandlungen können ebenso im Weitwinkelbereich beobachtet werden (Abb. 6.13). Aus der Abbildung ist gut zu erkennen, dass bereits zu Beginn der Messung zwei unterschiedliche Morphologien vorgelegen haben müssen. Zu dieser Feststellung gelangt man, wenn der Reflex bei $2\Theta = 21.8^\circ$ verfolgt wird. Bei der Phasenumwandlungstemperatur verschiebt sich dieser leicht zu kleineren Winkeln und nimmt an Intensität zu. Bei genauerer Betrachtung kann auch im Mittelwinkelbereich ein Reflex beobachtet werden, der bei der Phasenumwandlung an Intensität gewinnt und sich leicht zu kleineren Winkeln verschiebt ($2\Theta = 4.9^\circ$).

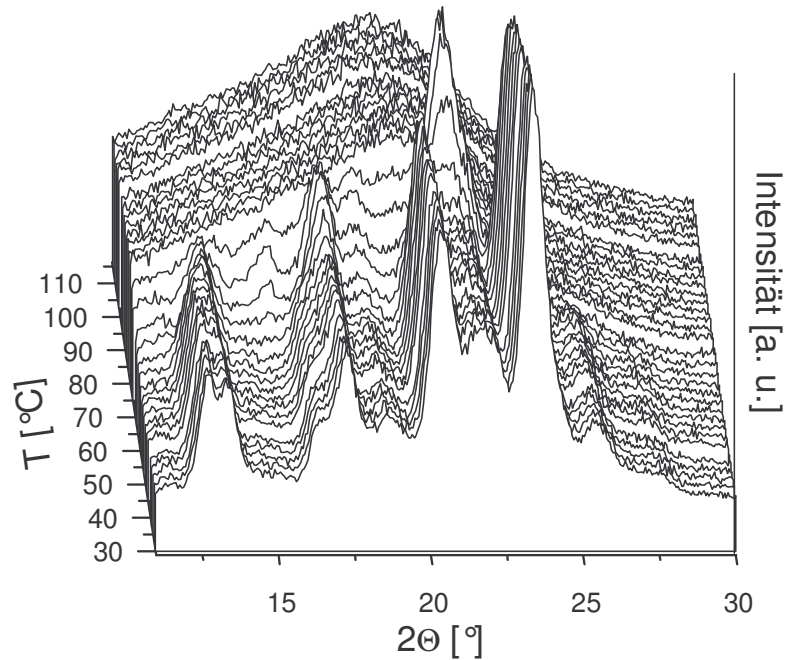


Abb. 6.13: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des DHepO-OPV3 im Weitwinkelbereich

Bei dem analogen 2,5-diheptylsubstituierten OPV zeigte die Probe nach dem Abkühlen wieder die anfängliche Schichtstruktur. Es stellt sich nun die Frage, in welcher der beiden Morphologien das DHepO-OPV3 wieder auskristallisieren würde. Eine Beantwortung dieser Frage ist jedoch nicht möglich, da die höhere Elektronendichte entlang des konjugierten Systems zu einer höheren thermischen Instabilität führt. Die Vinylgruppen sind reaktiver und die Oligomere vernetzen bereits direkt nach dem Aufschmelzen. Es wird daher auch nach dem Abkühlen lediglich ein spröder, aber durchsichtiger amorpher Festkörper gefunden. Zur Übersicht sind in Abb. 6.14 die Pulverdiffraktogramme nach den Phasenumwandlungen wiedergegeben. Es ist auffällig, dass auch nach erfolgter Vernetzung die Oligomere nicht starr verbunden sind, sondern noch eine gewisse Bewegungsfreiheit besitzen. Dies zeigt ein Vergleich der Diffraktogramme bei 95°C und nach erfolgtem Abkühlen bei 30°C. Bei der niedrigeren Temperatur ist die Abstandsverteilung deutlich eingeschränkt, was durch einen schmalen Halo ersichtlich ist. Hierbei ist auffällig, dass sich das Maximum im Mittelwinkelbereich nicht ändert, der mittlere Stapelabstand also gleich bleibt. Das Maximum im Weitwinkelbereich hingegen verschiebt beim Abkühlen zu größeren Winkeln, was eine Verringerung der Kettenabstände anzeigt.

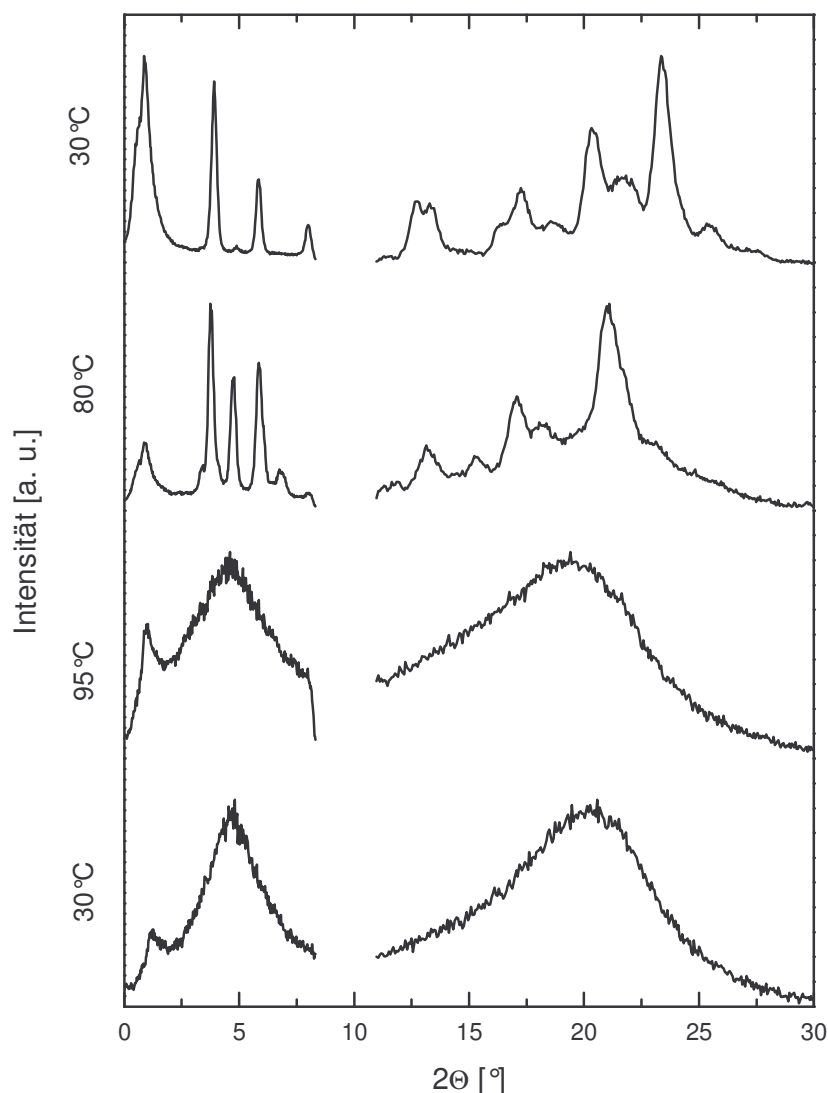


Abb. 6.14: Pulverdiffraktogramme des DHepO-OPV3 in einem Aufheiz/Abkühlzyklus (30°C – 115°C – 30°C)

Untersuchungen haben ergeben, dass die Vernetzung durch eine Umwandlung der terminalen Doppelbindungen in innerständige unterbunden werden kann.¹²⁰ Diese Derivatisierung kann durch eine Cross-Metathese mit einem symmetrischen Dien wie z. B. *trans*-3-Hexen erreicht werden. Die hier analysierten Proben wurden in einem „Ein-Topf-Verfahren“ dargestellt, das bereits in Abb. 4.1 beschrieben wurde.

Um die thermische Stabilität der geschützten Oligomere zu unterstreichen, wurde in dieser Messreihe bis 250°C aufgeheizt und die Veränderungen der Morphologie beobachtet. In einem Temperaturbereich von 80°C bis 90°C kommt es erstmals zu einer Phasenumwandlung (Abb. 6.15). R. Peetz hat gezeigt, dass es sich hierbei um einen Übergang in eine flüssigkristalline Phase handelt.¹¹⁹ Aus den Reflexen im Mittelwinkelbereich ist ersichtlich, dass der Schichtreflex beim Übergang in die LC-Phase erhalten bleibt. Er wird sogar noch intensiver.

Die Stapelabstände sind jedoch bei diesem Übergang um 2.7 \AA größer geworden, wobei die Abstandsverteilung nicht breiter geworden ist. Ferner ist, wie auch bei dem zuvor untersuchten ungeschützten Analogon, zu erkennen, dass die Morphologie der LC-Phase teilweise schon in der Ausgangsprobe vorliegt. Dies ist aus dem Reflex bei $2\Theta = 6.3^\circ$ ersichtlich, der in beiden Zuständen zu beobachten ist. Wird die Probe weiter aufgeheizt, so nehmen die Reflexe im Bereich von 65°C bis 70°C ab, die Unordnung wird größer und die sanidische Struktur ist nicht mehr existent. Die Seitenketten sind nun geschmolzen und die Probe befindet sich in der isotropen Schmelze.

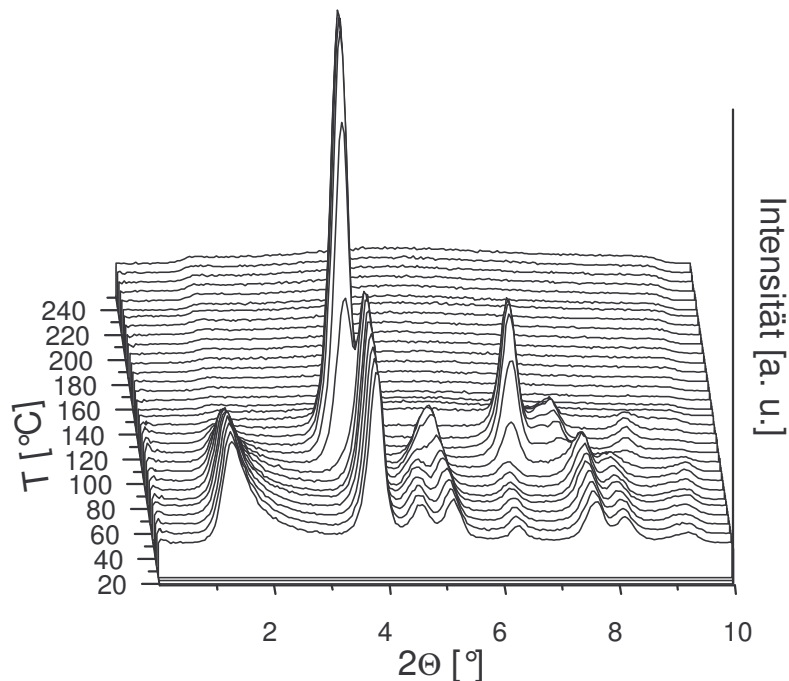


Abb. 6.15: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des g-DHepO-OPV3 im Mittelwinkelbereich (Erstes Aufheizen)

Im Zusammenhang mit der sanidischen Struktur innerhalb der LC-Phase sind die Reflexe im Weitwinkelbereich von besonderem Interesse. Aus ihnen ist ersichtlich, ob lediglich die Schichtstruktur erhalten oder auch die Ordnung innerhalb der Stapel beibehalten wird. Die Abb. 6.16 gibt die simultan aufgenommenen Streukurven im Weitwinkelbereich wieder. Die hohe Ordnung im Festkörper wird auch in der flüssigkristallinen Phase beibehalten, wie die scharfen Reflexe im Weitwinkelbereich darlegen.

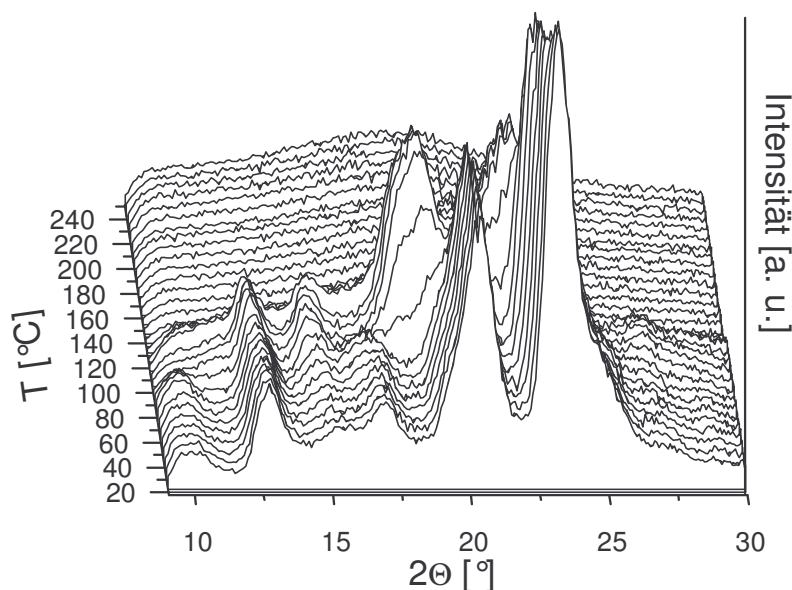


Abb. 6.16: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des g-DHepO-OPV3 im Weitwinkelbereich (Erstes Aufheizen)

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit dem DHep-OPV5 unerlässlich. Die Oligomere mit Heptylseitenketten bilden erst ab fünf Wiederholungseinheiten flüssigkristalline Phasen. Die temperaturabhängigen Untersuchungen haben ergeben, dass dieses Oligomer in der LC-Phase zwar immer noch einen deutlichen Schichtreflex zeigt, jedoch die Ordnung innerhalb der Stapel verloren gegangen ist (nicht dargestellt). Zwei benachbarte Moleküle liegen nicht mehr unbedingt nebeneinander in einer Ebene, was eine nicht mehr periodische Änderung der Elektronendichte zur Folge hat und somit nur noch ein amorpher Halo im Weitwinkelbereich zu erkennen ist. Diese Art der Flüssigkristallinität wurde erstmals von Wendorff beobachtet, der sie als sanidisch ungeordnet (Σ_d) bezeichnet hat.¹¹² Bei dem hier untersuchten g-DHepO-OPV3 ist auch in der LC-Phase noch eine deutlich geordnete Struktur innerhalb der Stapel zu erkennen. Dieses Ergebnis beweist die wesentlich stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen der 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomere im Vergleich zu den 2,5-diheptylsubstituierten Derivaten und ergänzt hervorragend die in den beiden vorangegangenen Kapiteln erhaltenen Modellvorstellungen zur Interpretation der optischen Eigenschaften. In diesen Kapiteln wurde ebenfalls gezeigt, dass die Wechselwirkungen mit zunehmender Kettenlänge auf Grund der besseren Polarisierbarkeit der Moleküle effizienter werden und die g-DHepO-OPVs eine steifere Hauptkette im elektronischen Grundzustand besitzen. Dieses sind die Ursachen dafür, dass bei den 2,5-diheptyloxysubstituierten Oligomeren im Vergleich zu deren 2,5-diheptylsubstituierten Derivaten bereits bei kürzeren Ketten eine sanidische Flüssigkristallinität beobachtet werden kann.

Die Reflexe im Mittel- und Weitwinkelbereich gehen in einem Temperaturintervall von etwa 120°C bis 125°C verloren. Die Seitenketten sind geschmolzen und die Probe befindet sich in der isotropen Schmelze. Nach dem Abkühlen erhält man wieder die sanidische Struktur der flüssigkristallinen Phase, wobei die Abstände im Vergleich zur LC-Phase geringfügig kleiner geworden sind. Die von R. Peetz durchgeführten DSC-Messungen zeigen nach dem ersten Aufheizzyklus ein einheitliches Phasenverhalten für die nachfolgenden Durchläufe.¹¹⁹ Dieses Verhalten wird auch in den Diffraktogrammen beobachtet. Exemplarisch sind in Abb. 6.17 die Mittelwinkelreflexe, die während des zweiten Zyklus aufgenommen wurden, dargestellt. Mit steigender Temperatur ist lediglich eine Phasenumwandlung im Bereich von 65°C bis 75°C zu beobachten und es kommt zu einer Aufweitung der Stapelabstände. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 125°C befindet sich die Probe in der isotropen Schmelze.

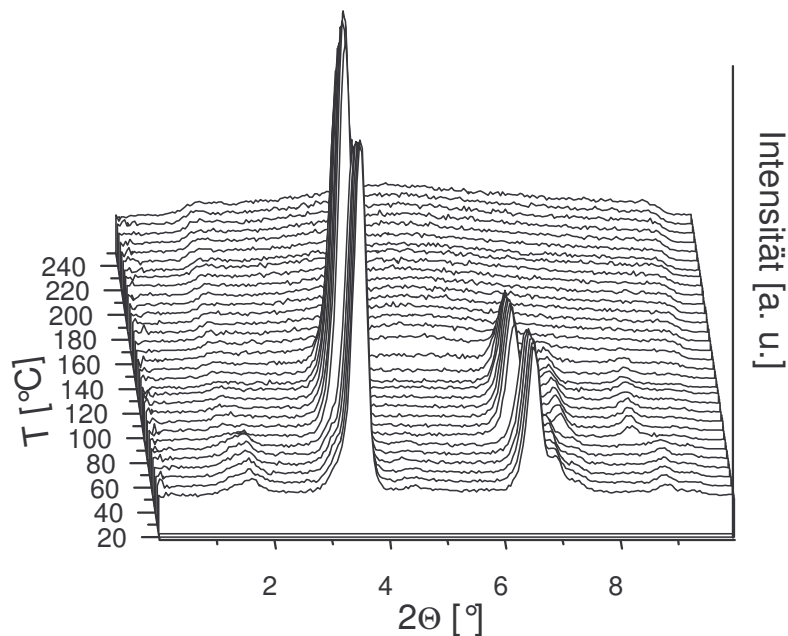


Abb. 6.17: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme des g-DHepO-OPV3 im Mittelwinkelbereich (Zweites Aufheizen)

Auf eine erneute Präsentation der Weitwinkelreflexe mit zunehmender Temperatur wird an dieser Stelle verzichtet, da ebenso wie im Mittelwinkelbereich nur marginale Unterschiede auftreten. Stattdessen sind in die charakteristischen Diffraktogramme des ersten und des zweiten Zyklus für jeweils den Festkörper als auch für die flüssigkristalline Phase zusammengefasst.

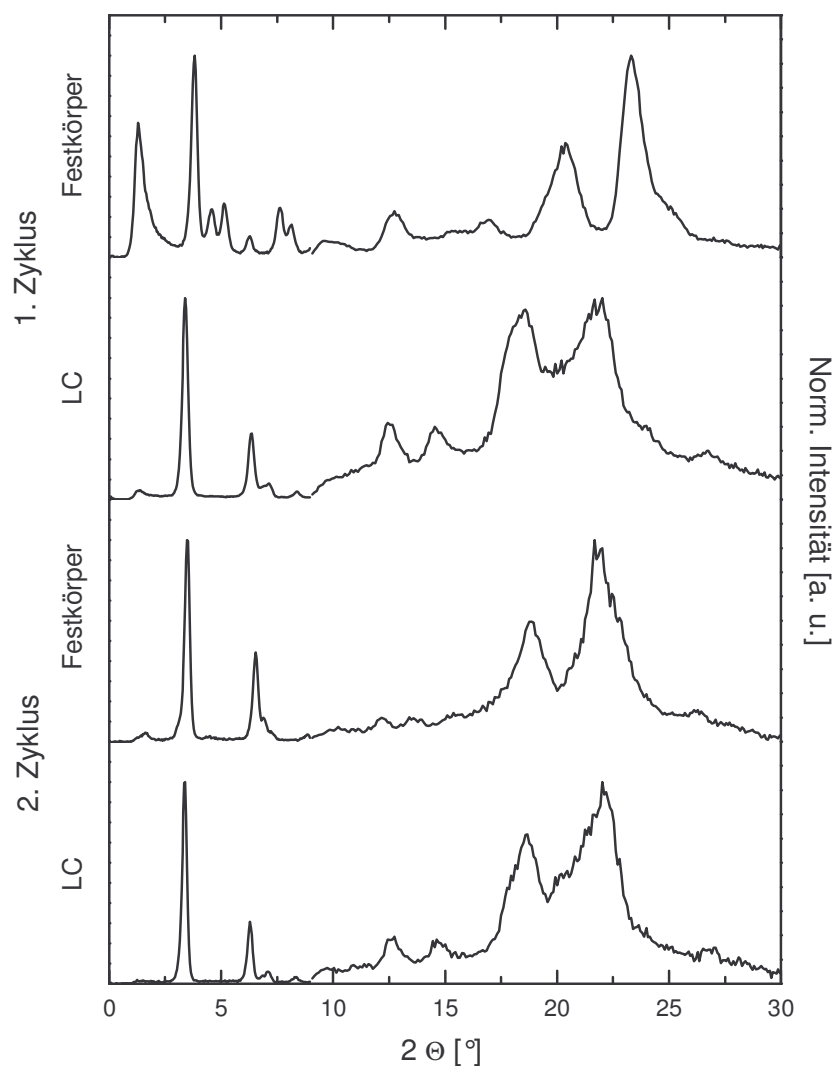


Abb. 6.18: Diffraktogramme des g-DHepO-OPV3 im Festkörper als auch in der flüssigkristallinen Phase während zwei Aufheizzyklen zwischen 20°C und 250°C

Die temperaturlösten Diffraktionsmessungen haben gezeigt, dass der Weg, auf dem die Festkörperprobe erhalten wurde, einen entscheidenden Faktor darstellt. Lässt man jedoch die Umgebungsparameter konstant, wie z. B. in dieser Arbeit durch Abkühlen aus der isotropen Schmelze mit 10°C/min, so wird auch nach wiederholtem Aufschmelzen die gleiche Struktur für das jeweilige Oligomer beobachtet. In Abb. 6.19 sind die Diffraktogramme dargestellt, die nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze erhalten wurden. Zunächst ist auffällig, dass die Streukurven der Oligomere mit zwei, vier und fünf Repetiereinheiten keine Änderung der Struktur nach erneuter Kristallisation zeigen. Dies spricht ebenfalls für die Annahme, dass auch kleine Veränderungen der Umgebungsvariablen eine Auswirkung auf die Morphologie haben. Weiterhin ist signifikant, dass der Mittelwinkelbereich ab dem g-DHepO-OPV2 von zwei Reflexen dominiert wird. Der erste kann einem Schichtabstand zugeordnet werden, wobei die Seitenketten beim g-DHepO-OPV2 noch keine all-*trans*-Konformation eingenommen

haben. Der zweite Reflex bei höheren Winkeln konnte bisher nicht eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich hierbei nicht um eine höhere Ordnung des Schichtreflexes. Interessanter Weise zeigt das g-DHepO-OPV1 und das g-DHepO-OPV2 einen Reflex an der gleichen Stelle. Es ist daher zu vermuten, dass bei zwei Wiederholungseinheiten ein Zwischenzustand zwischen einem dreidimensionalen Kristall, wie es bei dem hochkristallinen g-DHepO-OPV1 zu erkennen ist und der sanidischen Schichtstruktur des g-DHepO-OPV3 vorliegt. Das g-DHepO-OPV3 ist bereits ausführlich diskutiert worden und es soll nun auf das verbleibende Oligomer, das g-DHepO-OPV6, eingegangen werden. Dieses weist nach dem Abkühlen eine deutliche Änderung in der Morphologie auf. Das durch Ausfällung erhaltene Oligomer zeigt im Mittelwinkelbereich einen Reflex bei $2\Theta = 4.9^\circ$, was einem Schichtabstand von 17.5\AA entspräche. Es ist möglich, dass die Probe durch die äußeren Rahmenbedingungen so schnell ausgefallen ist, dass die Seitenketten keine Möglichkeit hatten sich in einer all-*trans*-Konformation anzuordnen. Durch ein langsames Abkühlen aus der isotropen Schmelze hingegen wird dies ermöglicht und die erhaltene Streukurve belegt die Anwesenheit einer sanidischen Struktur.

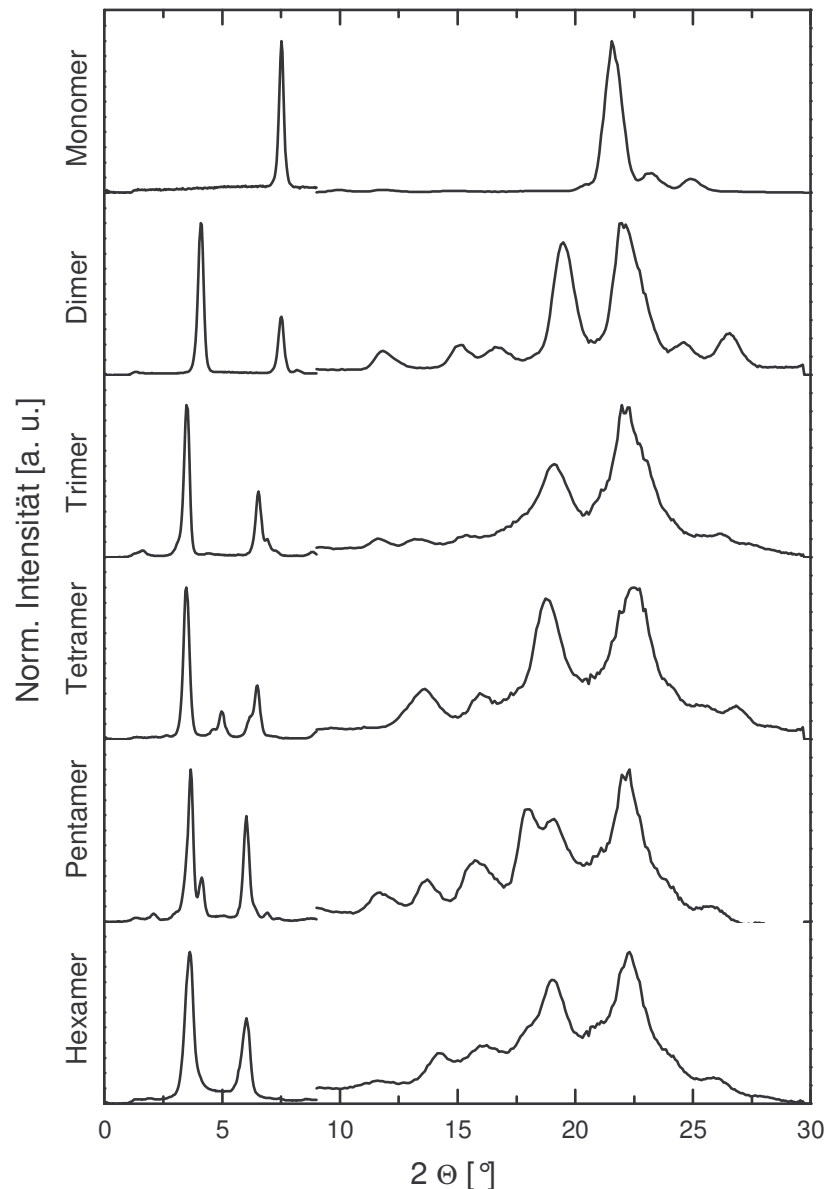


Abb. 6.19: Pulverdiffraktogramme der g-DHepO-OPVns ($n = 1 - 6$) bei 20°C nach dem Abkühlen aus der isotropen Schmelze

6.1.3 Röntgenbeugung unter streifendem Einfall

Bei der Herstellung optoelektronischer Bauelemente wird vielfach das Schleuderguss-Verfahren (Spin-Coating) angewandt um dünne Schichten konjugierter Verbindungen aufzutragen. Hierbei resultiert eine Selbstorganisation der verwendeten Moleküle meistens in einer komplexen Mikrostruktur in welcher gut geordnete mikrokristalline Domänen in amorphen Bereichen eingebettet sind.¹²¹ Dies hat jedoch wichtige Konsequenzen für die elektronischen Eigenschaften dieser Bauteile,¹²² da der Ladungstransport im Allgemeinen durch den schwierigsten Hüpfprozess limitiert und daher durch die Eigenschaften der amorphen Bereiche dominiert wird. Die Folge sind geringe Ladungsträgermobilitäten.¹²³ Untersuchungen am Po-

ly(3-hexylthiophen) (P3HT) haben ergeben, dass je nach Verarbeitungsbedingungen Werte bis zu $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ erzielt werden können,^{124,125} die auf unterschiedliche lamellare Strukturen innerhalb der Schichten zurückzuführen sind.¹²⁶ In den vorhergehenden Abschnitten ist gezeigt worden, dass PV-Oligomere in eben solchen Schichtstrukturen kristallisieren und somit ist eine eingehende Untersuchung des Kristallisationsverhaltens im Verlauf des Schleuderguss-Verfahrens von großem Interesse. Hohe Ladungsträgermobilitäten sind z. B. wichtig für Transistoren in logischen Schaltkreisen¹²⁷ oder aber auch für aktive Matrix-Displays.¹²⁸ Die molekulare Ordnung in dünnen Schichten kann mit Hilfe der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall untersucht werden. Hierfür werden die Oligomere im Schleuderguss-Verfahren auf Silizium-Wafer aufgetragen und deren Streuverhalten analysiert. Strahlt man im Bereich der Totalreflexion auf das Polymer, so pflanzt sich ein geringer Anteil des einfallenden Lichts als quergedämpfte Röntgenwelle entlang der Probenoberfläche fort.

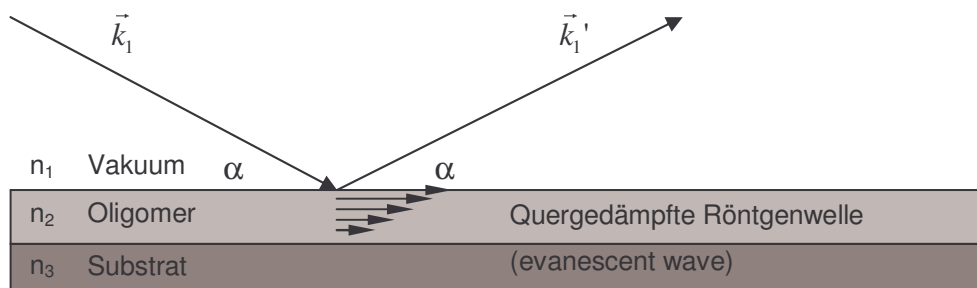


Abb. 6.20: Schematische Darstellung einer Röntgenwelle im Bereich der Totalreflexion ($\alpha < \alpha_c$)

Die quergedämpfte Welle wird an den oberflächennahen Bereichen gestreut und es kommt zu einer herkömmlichen Klein- und Weitwinkelstreuung, die aber besonders im Bereich der Kleinwinkelstreuung von diffusen Reflexionen des Strahls an der rauen Oberfläche überlagert ist. Um die Röntgenstreuung bei streifendem Einfall messen zu können benötigt man starke Röntgenquellen, da bei dieser Geometrie nur sehr schwache Wellen das Material durchdringen.

Im Falle einer Erhaltung der Schichtstruktur würden sich zwei Grenzfälle ergeben. Die erste Möglichkeit wäre eine vertikale Anordnung der Bretter im Verhältnis zur Waferoberfläche (Abb. 6.21 A) und als zweite Möglichkeit ergebe sich eine horizontale Orientierung (Abb. 6.21 B). Aus diesen Überlegungen folgen zwei wichtige Abstandparameter (d_1 und d_2), die ebenfalls in Abb. 6.21 eingezeichnet sind.

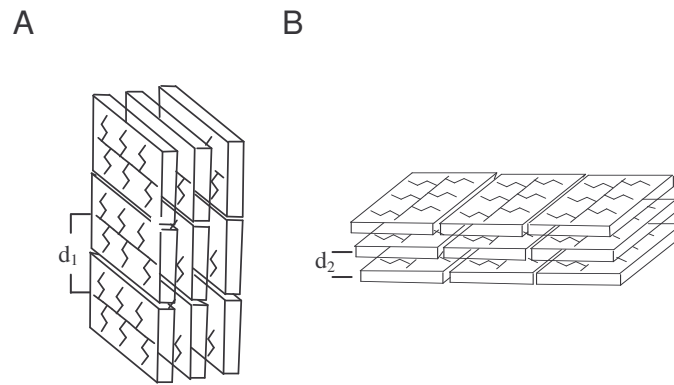


Abb. 6.21: Mögliche Anordnungen der Bretter relativ zur Substratoberfläche

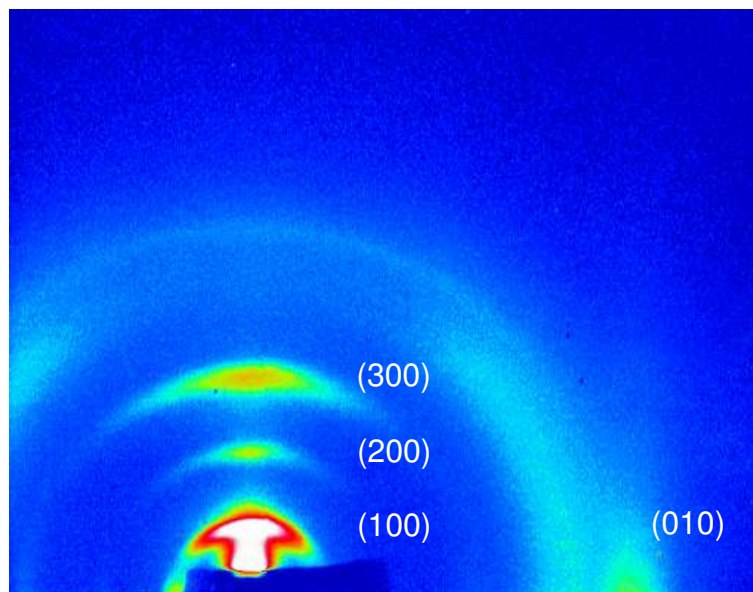


Abb. 6.22: Zweidimensionales Streubild einer polydispersen Schicht 2,5-diheptylsubstituierter Oligomere ($P_n \approx 8 - 9$) auf einem Silizium-Wafer und Zuordnung der Reflexe (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

In Abb. 6.22 ist das zweidimensionale Streubild einer polydispersen Fraktion 2,5-diheptylsubstituierter Oligomere ($P_n = 8 - 9$) wiedergegeben. Es zeigt eine stark orientierte Probe und der bereits bekannte Mittelwinkelreflex ist auch in der dünnen Schicht erhalten geblieben. Die Lage der Netzebenen ist aber nicht mehr wie bei den Pulverproben isotrop verteilt, sondern es ist ein scharfer Reflex am Meridian zu beobachten. Eine radiale Analyse der Intensitäten zwischen 70° und 110° liefert eine Reflexlage von $2\Theta = 4.8^\circ$ (Abb. 6.23). Dies lässt auf einen geringfügig kleineren Stapelabstand (d_1) schließen, der wahrscheinlich dadurch bedingt ist, dass sich die Moleküle beim Schleuderguss-Verfahren sehr schnell orientieren

müssen und so die Seitenketten keine *all-trans*-Konformation einnehmen können. Die weiteren Reflexe entlang des Meridians sind auf höhere Ordnungen des Schichtreflexes zurückzuführen und deuten auf einen hohen Orientierungsgrad der Oligomere hin. Die relative Anordnung der Bretter zur Waferoberfläche lässt sich mit Hilfe der (010) Reflexion bestimmen.¹²⁹ Dieser Reflex beschreibt den Abstand der cofacial angeordneten Oligomere zueinander, also den Abstand der Phenylringe (d_2). Bei einer horizontalen Ausrichtung der Aromaten würde der Reflex bei etwa $2\Theta = 20^\circ$ am Meridian zu erkennen sein. Dies ist jedoch nicht zu beobachten. Stattdessen kann dieser Reflex bei $2\Theta = 21^\circ$ am Äquator beobachtet werden und zeigt eine vertikale Anordnung der Bretter an (Abb. 6.21 A).

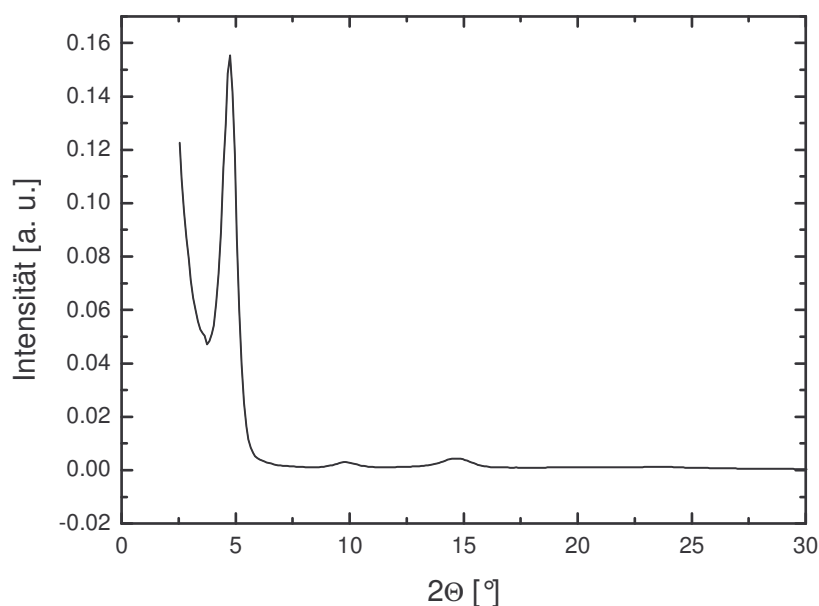


Abb. 6.23: Radiale Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung zwischen 70° und 110° von einer polydispersen Schicht 2,5-diheptylsubstituierter Oligomere ($\bar{P}_n = 8 - 9$) auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

Ein weiteres Indiz für die vertikale Lage der Bretter liefert ein Azimuthalscan im Bereich des Mittelwinkelreflexes (Abb. 6.24). Aus diesem ist ersichtlich, dass die Oligomere senkrecht mit den Heptylketten auf der Siliziumoberfläche stehen. Bei einer einheitlich gekippten Anordnung würde der Reflex aufspalten und der Azimuthalscan würde zwei Maxima aufweisen. Es ist weiterhin festzustellen, dass die Bretter um die senkrechte Position statistisch verteilt sind und nicht alle Oligomere exakt vertikal auf der Oberfläche stehen.

Für P3HT wurde die höchste Ladungsträgermobilität bei einer vertikalen Orientierung der Schichten gefunden. Dies bedeutet, dass die 2,5-diheptylsubstituierten Oligomere in Hinblick

auf eine potentielle Anwendung in optoelektronischen Bauteilen, auf Grund ihrer ausgeprägten Selbstorganisation in dünnen Schichten, hervorragend geeignet erscheinen.

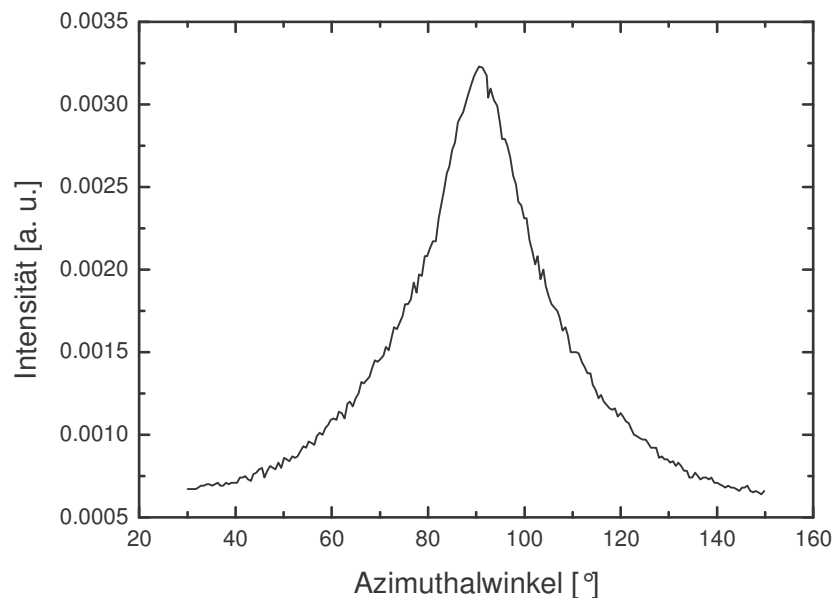


Abb. 6.24: Azimuthalscan der Streustrahlung einer polydispersen Schicht 2,5-diheptylsubstituierter Oligomere ($\bar{P}_n = 8 - 9$) auf einem Silizium-Wafer bei $2\Theta = 4.8^\circ$ im Bereich von 30° bis 170° (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

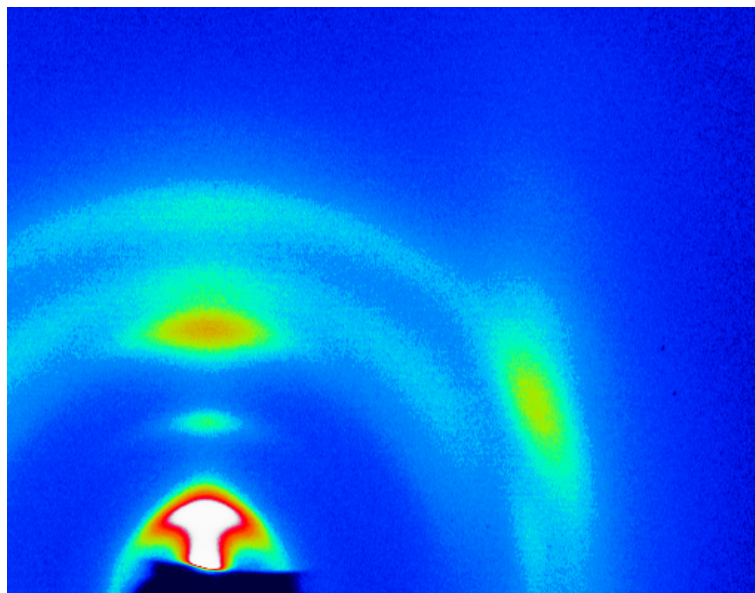


Abb. 6.25: Zweidimensionales Streubild einer polydispersen Schicht 2,5-diheptyloxy-substituierter Oligomere ($n = 6 - 8$) auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

Mit Hilfe der gleichen Methode wurde ebenso ein polydisperses Gemisch 2,5-diheptyloxy-substituierter Oligomere untersucht. Das aufgenommene zweidimensionale Streubild ist in Abb. 6.25 dargestellt. Wieder sind ein starker Schichtreflex und seine höheren Ordnungen am Meridian zu erkennen und deuten auf eine hoch geordnete Probe hin. Darüber hinaus können zwei Reflexe bei $2\Theta = 21.5^\circ$ beobachtet werden, die den Phenylen-Phenylenabstand (d_2) beschreiben. Der ganz schwache Reflex am Meridian weist auf vereinzelte Domänen hin, in denen die Phenylenringe parallel zur Waferoberfläche liegen und die Bretter wie in Abb. 6.21 B ausgerichtet sind. Der zweite Reflex erscheint unter einem Winkel von 32° wie der in Abb. 6.26 dargestellte Azimuthalscan zeigt. Dies sagt aus, dass die Phenylenringe in dieser Probe nicht, wie zuvor bei den 2,5-diheptylsubstituierten Oligomeren gefunden, senkrecht stehen, sondern mit der Substratoberfläche einen Winkel von nur 58° einschließen. Berücksichtigt man weiterhin, dass der Mittelwinkelreflex keine Aufspaltung zeigt, kommt man zu einem Modell, in dem die Phenylenringe wie in der ersten Probe in horizontaler Richtung angeordnet, jedoch um 32° aus der Vertikalen gekippt sind. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnten die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen darstellen.

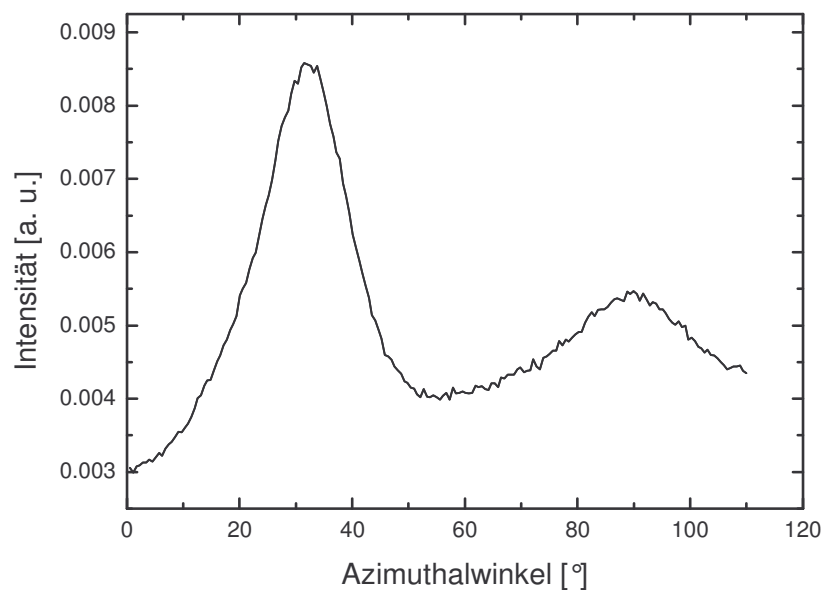


Abb. 6.26: Azimuthalscan der Streustrahlung einer polydispersen Schicht 2,5-diheptyloxy-substituierter Oligomere ($n = 6 - 8$) auf einem Silizium-Wafer bei $2\Theta = 21.5^\circ$ im Bereich von 0° bis 110° (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

Eine Analyse der radialen Intensitätsverteilung entlang des Meridians liefert die Reflexlagen für den Mittelwinkelreflex und seiner höheren Ordnungen (Abb. 6.27). Es zeigt sich, dass der Mittelwinkelreflex bei $2\Theta = 5.1^\circ$ liegt und somit einen mittleren Stapelabstand d_1 von nur noch 16.9 \AA beschreibt. Dies ist sehr gut mit der bereits beschriebenen Modellvorstellung vereinbar, da die Phenylenringe leicht aus der Vertikalen verkippt sind und somit die Abstände zwischen den Stapeln abnehmen. Es ist weiter ersichtlich, dass der mittlere Stapelabstand nur einer geringen Verteilung unterworfen ist. Es bleibt abschließend zu klären, in wie weit die hier gefundene molekulare Ordnung Auswirkungen auf den Ladungstransport hat.

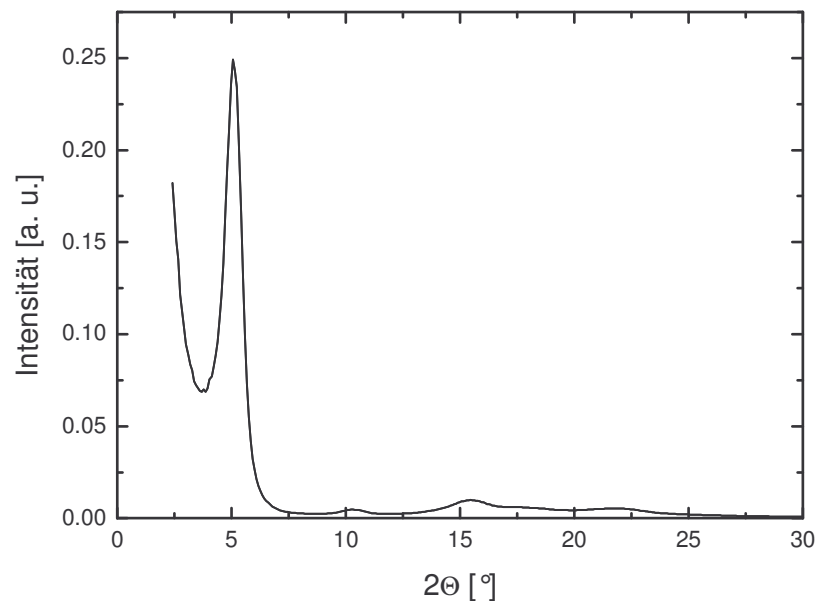


Abb. 6.27: Radiale Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung zwischen 70° und 110° von einer polydispersen Schicht 2,5-diheptyloxysubstituierter Oligomere ($n = 6 - 8$) auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

Es soll nun untersucht werden, ob monodisperse Oligomere ebensolche Fähigkeiten besitzen sich in dünnen Schichten zu orientieren. Hierfür wurde das DHepO-OPV4 genauer analysiert, da die Experimente am Pulver ergeben haben, dass sich bereits bei diesem Oligomer sandische Schichtsysteme ausbilden können. Das aufgenommene Streubild ist in Abb. 6.28 illustriert. In Analogie zu den Ergebnissen der polydispersen Probe sind auch hier eine Schichtstruktur und ein Verkippen der Phenylenringe um 32° aus der Vertikalen zu erkennen.

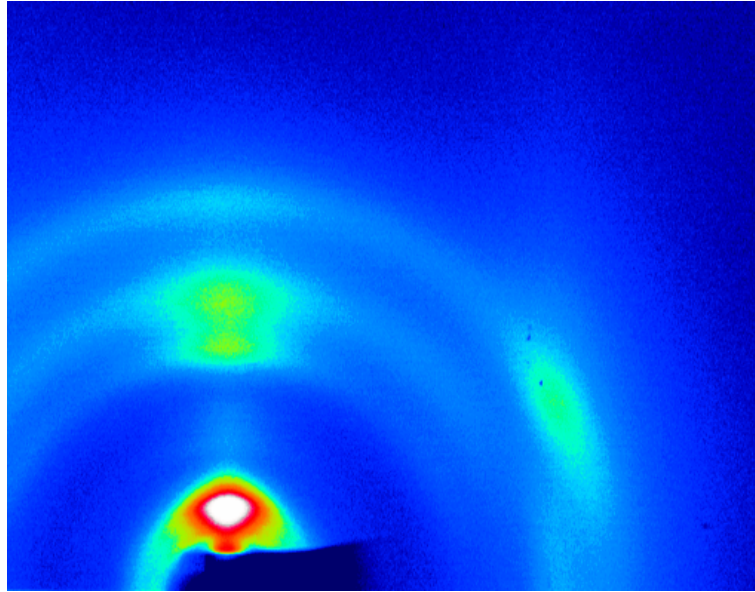


Abb. 6.28: Zweidimensionales Streubild einer monodispersen Schicht aus DHepO-OPV4 auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

Eine detailliertere Aussage wird über die radiale Integration der Streuintensitäten am Meridian ermöglicht (Abb. 6.29). Zunächst ist auffällig, dass keine höheren Ordnungen auftreten und somit von einem, im Vergleich zu den vorangegangenen Proben, ungeordneteren System ausgegangen werden kann. Dies wird auch in der Breite der Abstandsverteilung für die Stapelabstände (d_1) deutlich und ist in der hier untersuchten monodispersen Probe breiter als in den zuvor untersuchten Systemen. Es hat den Anschein, dass eine Polydispersität die Eigenschaften von dünnen OPV-Schichten positiv beeinflusst. Eine exakte Aussage wird aber erst möglich, wenn Schichtsystem aus höheren, monodispersen Oligomeren untersucht werden können und somit ein direkter Vergleich zwischen Proben annähernd gleicher Moleküllänge möglich ist

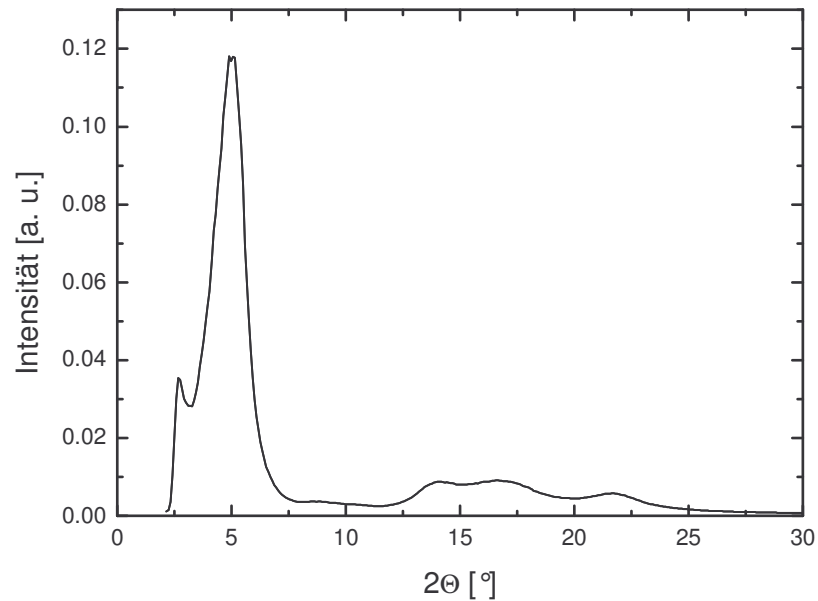


Abb. 6.29: Radiale Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung zwischen 70° und 110° von einer monodispersen Schicht aus DHepO-OPV4 auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

In dem vorangegangenen Abschnitt ist beschrieben worden, dass die ungeschützten DHepO-OPVs auf Grund ihrer reaktiven Endgruppen thermisch vernetzen. Es wurde dabei gefunden, dass der mittlere Stapelabstand dabei in etwa erhalten bleibt. Es sind deshalb auch Versuchsreihen durchgeführt worden, in denen die Oligomerschichten zuvor im Vakuum getempert wurden, um zu untersuchen in wie weit die Orientierung innerhalb der Schichten beim Vernetzen aufrechterhalten werden kann. Ein typisches Beispiel wird in Abb. 6.30 wiedergegeben. Hier wurde die eben beschriebene Schicht drei Stunden bei 150°C getempert und somit vernetzt. Das unter streifendem Einfall aufgenommene zweidimensionale Streubild zeigt zwar immer noch einen, wenn auch stark verbreiterten, Schichtreflex, die Orientierung ist jedoch vollständig verloren gegangen, was sich in Form von konzentrischen Kreisen im Streubild bemerkbar macht. Ebenso ist im Weitwinkelbereich nur noch ein amorpher Halo zu beobachten, der den mittleren Kettensegmentabstand beschreibt.

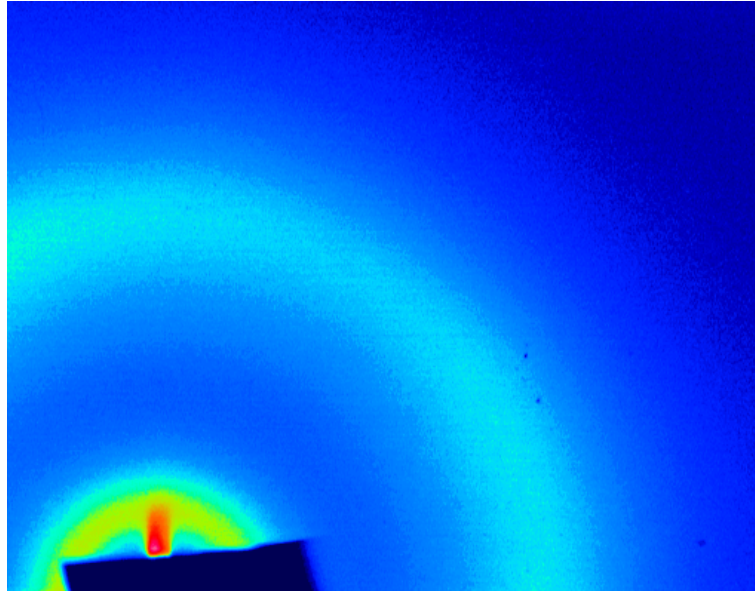


Abb. 6.30: Zweidimensionales Streubild einer monodispersen Schicht aus DHepO-OPV4 auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$). Die Probe wurde vor dem Experiment drei Stunden bei 150°C im Vakuum getempert.

Abschließend soll in diesem Kapitel der Einfluss des Substitutionsgrades betrachtet werden. Hierfür wurde eine dünne Schicht aus einer polydispersen Fraktion 2-monoheptylsubstituierter OPVs ($\bar{P}_n = 8 - 9$) untersucht. Das erhaltene zweidimensionale Streubild zeigt ein Gemisch zweier Morphologien (Abb. 6.31). Zum einen wird die bereits mehrfach beschriebene vertikale Anordnung gefunden. Ein Azimuthalscan zeigt jedoch auch hier eine leichte Verkipfung der Phenylenringe von etwa 25° aus der Vertikalen. Eine zweite Geometrie, in der die Schichten parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, wird sichtbar durch einen Reflex am Meridian bei $2\Theta = 19.7^\circ$ ($d_2 = 4.4 \text{ \AA}$).

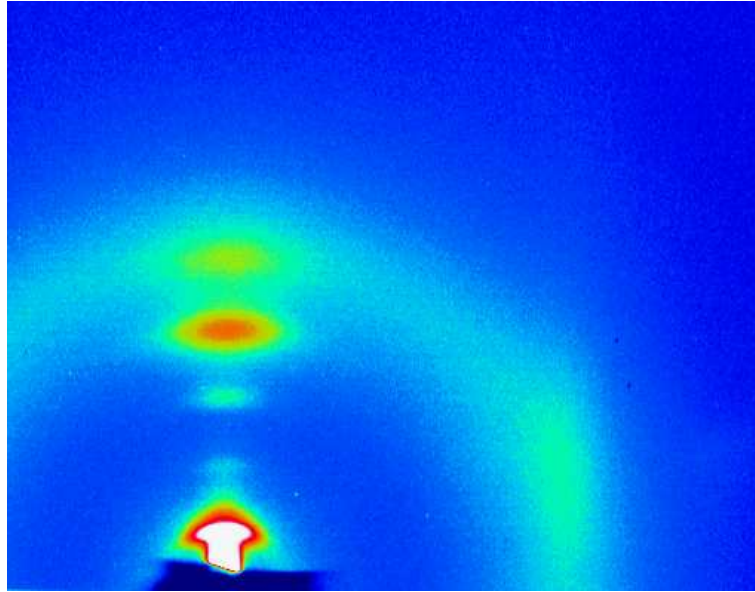


Abb. 6.31: Zweidimensionales Streubild einer polydispersen Schicht aus 2-monoheptylsubstituierten Oligomeren ($\bar{P}_n = 8 - 9$) auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

In Abb. 6.32 sind die Streuintensitäten entlang des Meridians integriert dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass auch diese polydisperse Probe eine schmale Verteilung der Stapelabstände aufweist. Auch die Beobachtung höherer Ordnungen des Schichtreflexes deutet auf einen hohen Grad der Orientierung hin. Diese Feststellung gilt jedoch nur in den Domänen, in denen diese Struktur vorherrscht, denn wie der Reflex bei 19.7° zeigt, existiert noch eine zweite Struktur, wie oben beschrieben. Fell *et al.* haben bei Poly(alkylthiophen)en gefunden, dass sich die gebildeten nanodischen Schichten je nach Grad der Regioregularität entweder vertikal oder horizontal anordnen, wobei eine vertikale Orientierung durch eine hohe Regioregularität erreicht wurde.¹³⁰ Die Ursache für dieses Verhalten ist bisher jedoch noch nicht bekannt. In diesem Zusammenhang sollten weiterführende Untersuchungen mit Proben unterschiedlicher Regioregularität durchgeführt werden.

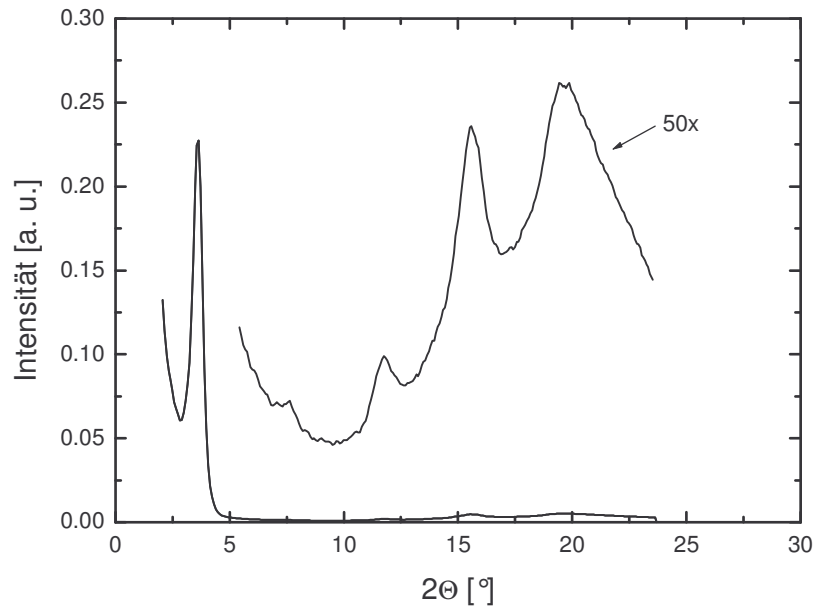


Abb. 6.32: Radiale Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung zwischen 70° und 110° aus 2-monoheptylsubstituierten Oligomeren ($\bar{P}_n = 8 - 9$) auf einem Silizium-Wafer (Einfallswinkel $\alpha = 0.1^\circ$)

6.1.4 Reflektivität

Neben der bereits diskutierten inneren Struktur dünner Schichten ist auch deren Oberflächenbeschaffenheit von großer Bedeutung, da an dieser Grenzfläche die Ladungsträger injiziert werden.¹³¹⁻¹³⁴ Glatte Filme eignen sich daher besser für den Einsatz in der Optoelektronik als raue Schichten. Die Oberflächenrauigkeit σ kann mit Hilfe von Röntgenreflektivitätsmessungen im Angströmbereich untersucht werden. Neben dieser Information liefern die erhaltenen Daten ebenfalls eine genaue Bestimmung der Schichtdicke.

Bei der Reflektivität handelt es sich um das Phänomen, dass ein Lichtstrahl, der in einem kleinen Winkel von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium versucht einzutreten, bis zu einem gewissen Winkel (kritischer Winkel) totalreflektiert wird. Für Röntgenstrahlen ist das Vakuum (die Probe befindet sich im Vakuum) optisch dichter als das Polymer und somit kann eine Totalreflektion auftreten. Wird der kritische Winkel überschritten, so tritt ein Teil der Röntgenstrahlung in die Oligomerschicht ein und wird an der polierten Oberfläche des Silizium-Wafers reflektiert (Abb. 6.33). Die beiden reflektierten Strahlen sind interferenzfähig und es kommt je nach Einfallswinkel α zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz. Die im Verlauf der Reflektivitätsmessung beobachteten Oszillationen können somit direkt mit der Schichtdicke korreliert werden. Man beobachtet jedoch mit größer werdenden Einfallswinkeln eine zunehmende Dämpfung dieser Oszillationen, die je nach Rauigkeit der

Probenoberfläche unterschiedlich stark ausfällt. Aus der Stärke dieser Dämpfung kann somit auf die Rauigkeit der Probenoberfläche geschlossen werden.

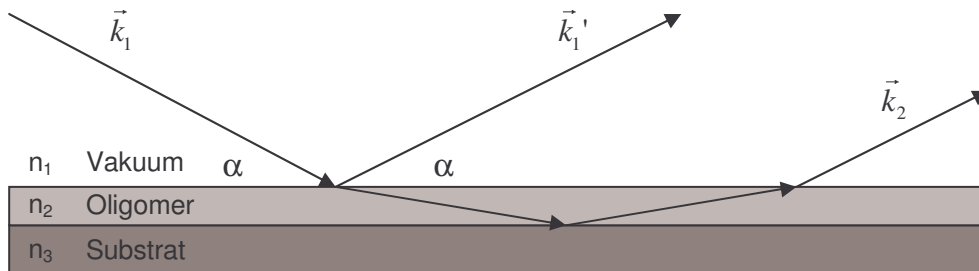


Abb. 6.33: Schematische Darstellung einer reflektierten Röntgenwelle an zwei Grenzflächen. Die reflektierten Strahlen \vec{k}_1' und \vec{k}_2 sind interferenzfähig und es kommt je nach Einfallswinkel α zu konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte nach dem Parratt-Formalismus, wobei die Bestimmung der Rauigkeit nach Névot und Croce mit einbezogen wurde.^{135,136} In Abb. 6.34 ist exemplarisch die Anpassung an eine gemessene Reflektivitätskurve dargestellt.

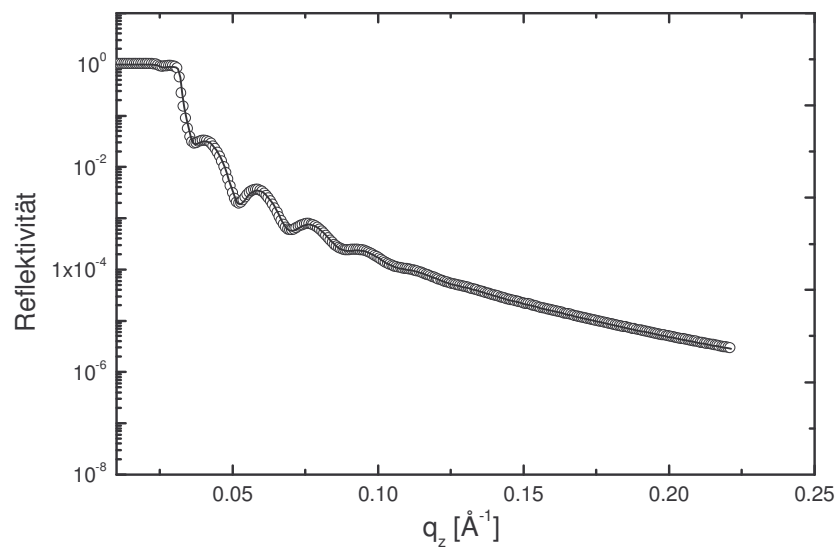


Abb. 6.34: Gemessene (—) und berechnete (○) Reflektivitätskurven einer MHep-OPV-Schicht ($\bar{P}_n = 8 - 9$; 0.8 Gew.-%; 3000 upm; Toluol:Chloroform (1:1))

In Abb. 6.35 sind die Reflektivitätskurven von Schichten aus unterschiedlich substituierten Oligomeren gegenüber gestellt. Die Bedingungen der Schichtherstellung waren jeweils einheitlich (0.8 Gew.-%, 3000 upm, Toluol:Chloroform (1:1)) und es ist zu erkennen, dass die monoheptylsubstituierten Oligomere eine deutlich glattere Oberfläche aufweisen als die anderen beiden Oligomerschichten. Dies ist auf die höhere Unordnung und der damit verbundenen geringeren Kristallinität zurückzuführen, wie bereits bei den Röntgenbeugungsexperimenten festgestellt wurde.

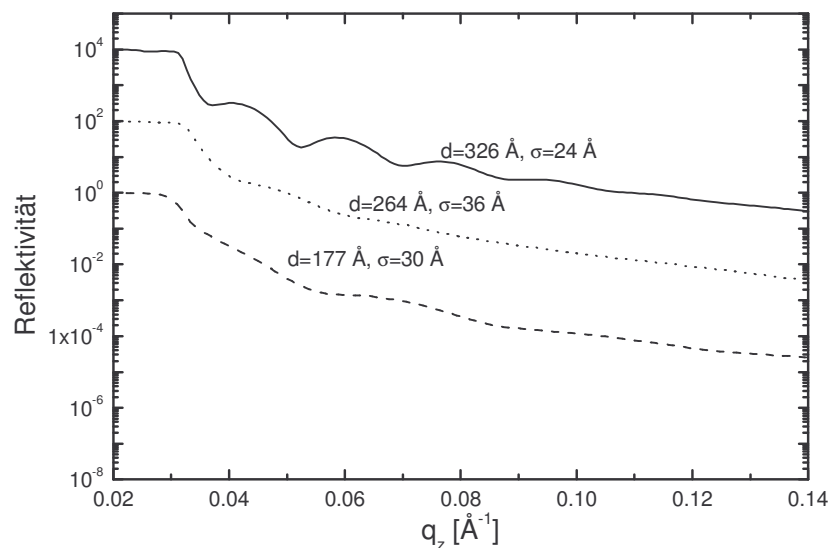


Abb. 6.35: Reflektivitätskurven von dünnen Schichten polydispenser Oligomerfraktionen; MHep-OPVs ($\bar{P}_n = 8 - 9$, (—)), DHep-OPVs ($\bar{P}_n = 8 - 9$, (·····)) und DHepO-OPVs ($n = 6 - 8$, (---)); 0.8 Gew.-%, 3000 upm; Toluol:Chloroform (1:1)

Die auf Silizium-Wafern aufgetragenen Filme zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Rauigkeit von der Schichtdicke (Abb. 6.36). Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Rauigkeit drastisch ab. Dies ist auf die sehr glatte Substratoberfläche zurückzuführen, da sich die Oligomere ideal an dieser ausrichten können. Mit steigender Schichtdicke steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Fehlstellen in der Schicht existieren. Der Film wird rauer.

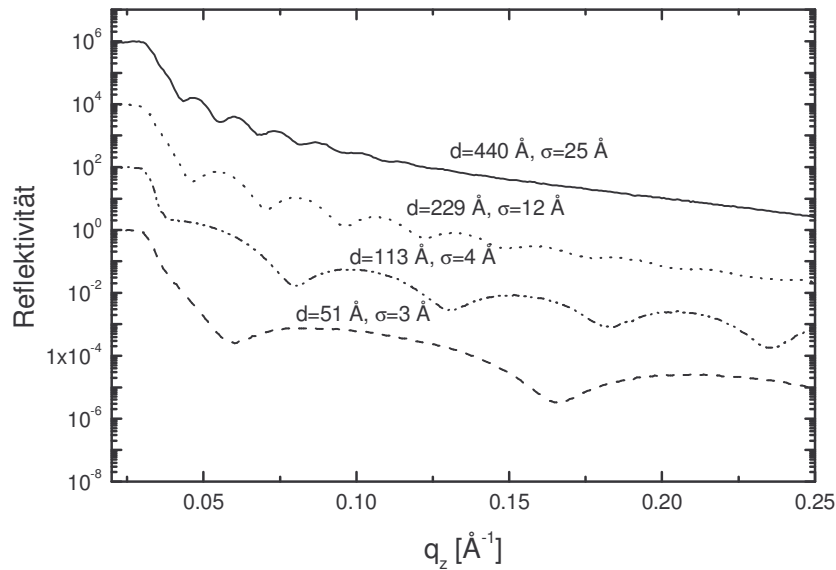


Abb. 6.36: Reflektivitätskurven verschiedener MHeP-OPV Schichten ($\bar{P}_n = 8 - 9$), die im Schleuderguss-Verfahren mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen (1 Gew.-% (—), 0.5 Gew.-% (·····), 0.25 Gew.-% (— · — · — ·), 0.125 (— — —)) erhalten wurden

Aus der obigen Abbildung ist weiterhin zu entnehmen, dass die Schichtdicke mit steigender Konzentration zunimmt. Wird diese graphisch dargestellt, so erhält man eine lineare Abhängigkeit, die bis auf 0 extrapoliert werden kann (Abb. 6.37). Diese Erkenntnis ist wichtig, da so eine Abschätzung der einzusetzenden Konzentration im Hinblick auf eine gewünschte Schichtdicke erhalten werden kann.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die höhere Regularität der 2,5-disubstituierten Oligomere zu höheren Oberflächenrauigkeiten führt. Dies bedeutet, unter Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse aus den Streuexperimenten, dass die 2-monosubstituierten Oligomere die aussichtsreichsten Kandidaten im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in optoelektronischen Bauteilen darstellen. Es bleibt jedoch zu klären, ob es möglich ist mit einer höheren Regioregularität der MHeP-OPVs die Morphologie weiter zu verbessern und in wie weit sich dies auf die Qualität der Schicht hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit auswirkt.

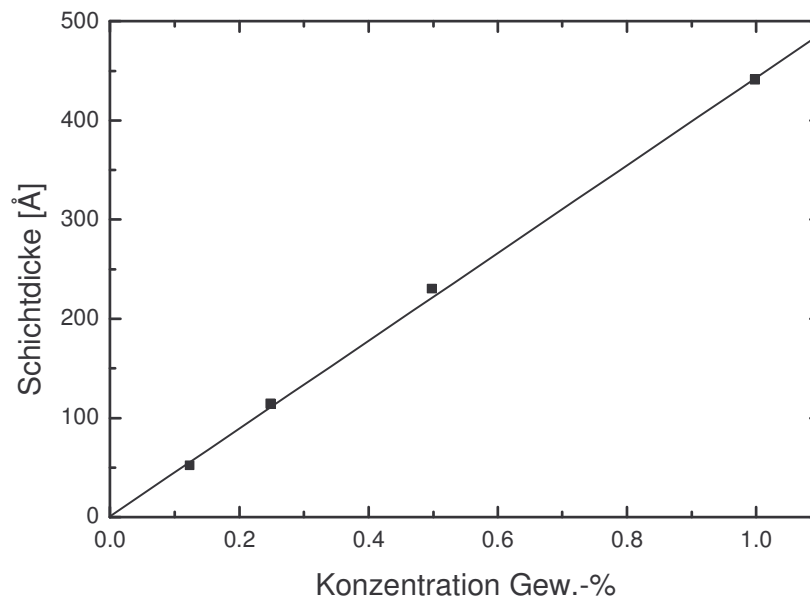


Abb. 6.37: Darstellung der im Schleuderguss-Verfahren erhaltenen Schichtdicken dünner MHep-OPV Schichten als Funktion der eingesetzten Konzentration ($\bar{P}_n = 8 - 9$, 3000 upm)

6.2 Mikroskopie

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Nanostrukturen der Oligomere im Pulver als auch in dünnen Schichten ausführlich diskutiert wurden, sollen nun mikroskopische Techniken einen Eindruck der Überstrukturen vermitteln.

6.2.1 Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie ermöglicht die Beobachtung von Strukturen im Bereich von einigen zehn Mikrometern. Aus der Abb. 6.38 A ist die kristalline Struktur des DHepO-OPV1 deutlich ersichtlich. Es bilden sich nadelartige Kristalle, wobei auch eine schieferartige Struktur im Hintergrund zu erkennen ist. Diese hohe Kristallinität steht in Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstreuung. Ebenso wurde nach der Analyse der Streudaten vermutet, dass bei dem geschützten DHepO-OPV2 ein Übergang von der stark kristallinen Struktur zu einer schichtartigen Morphologie stattfindet. In der hier gezeigten Aufnahme des ungeschützten DHepO-OPV2 sind die Kristallstrukturen gut zu erkennen. In der Mitte der Kristalle sind jedoch runde bzw. ovale dunklere Domänen, die auf Grund der geringen Auflösung und der starken Intensität der benachbarten Bereiche nicht analysiert werden können. Die konfokalmikroskopischen Bilder werden jedoch zeigen, dass es sich hierbei um Strukturen handelt, die wiederum bei den höheren Oligomeren gefunden werden und auf schichtartige Anordnungen hindeuten. Das DHepO-OPV3 bildet nun fadenartige bzw. bandartige Strukturen, die mit der

Modellvorstellung von sandwichartigen Schichten sehr gut vereinbar sind. Geht man davon aus, dass die einzelnen Schichten aneinander abgleiten können, so können sich lange Bänder oder auch Fäden bilden. Hierfür wurden zusätzlich noch elektronenmikroskopische Bilder aufgenommen. Das DHepO-OPV4 kristallisiert ebenso wie das DHepO-OPV3 in einer bandartigen Struktur.

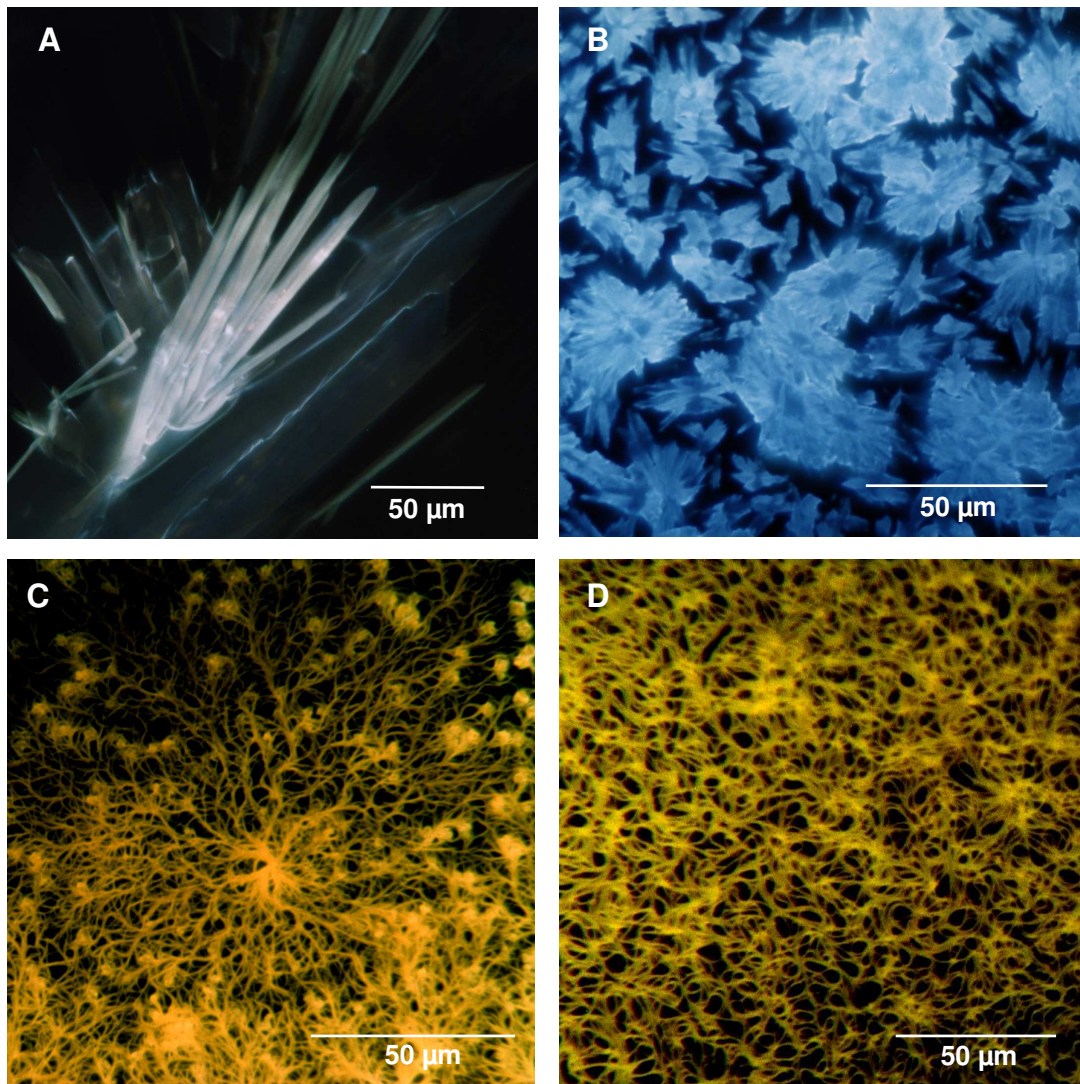


Abb. 6.38: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen der DHepO-OPVns ($n = 1 - 4$, bzw. A – D). Die Festkörperstrukturen wurden durch Ausfällen aus einer Chloroformlösung erhalten.

Erwartungsgemäß zeigt die fluoreszenzmikroskopische Aufnahme der polydispersen MHep-OPV Probe einen amorphen Film mit einer glatten Oberfläche (Abb. 6.39). Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen der Reflektivitätsmessungen und ergänzt somit auch in diesem Fall die Röntgenexperimente.

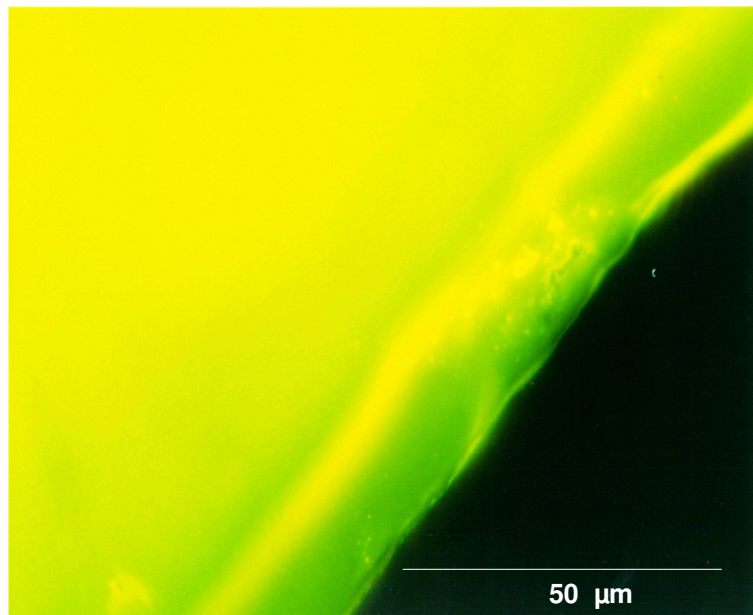


Abb. 6.39: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen einer polydispersen MHep-OPV Probe ($\bar{P}_n = 8 - 9$). Die Festkörperstruktur wurde durch Ausfällen aus einer Chloroformlösung erhalten.

6.2.2 Konfokalmikroskopie

Der große Vorteil der konfokalen Lichtmikroskopie ist die Möglichkeit, das von einer Probe reflektierte oder emittierte Licht aus einer einzigen Ebene zu sammeln. Eine Lochblende, die zur Fokusebene konjugiert (konfokal) angeordnet ist, sorgt dafür, dass sämtliches Licht, das nicht aus dieser Ebene stammt, auch nicht vom Detektor erfasst werden kann. Beim Laser Scanning Mikroskop wird ein Bild aus einer Menge von Daten zusammengesetzt, wobei die Probe Punkt für Punkt und Zeile für Zeile sequentiell abgetastet wird. Der so erzeugte optische Schnitt ist ein kontrastreiches und hochaufgelöstes Abbild der Probe. Indem man die Fokusebene schrittweise verschiebt, lassen sich einzelne Bilder (optische Schnitte) zu einem dreidimensionalen Bildstapel zusammensetzen.

In Abb. 6.36 sind die konfokalmikroskopischen Aufnahmen der DHepO-OPV_ns ($n = 1 - 4$) dargestellt. Die durch Ausfällen aus einer Chloroformlösung erhaltenen Festkörperstrukturen belegen für das DHepO-OPV1 die hohe Kristallinität. In dieser Aufnahme ist die schieferartige Plattenstruktur sehr viel deutlicher zu erkennen. Die abgebildete Struktur des DHepO-OPV2 zeigt die bereits angesprochenen inneren Domänen der Kristalle. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich bereits nach zwei Monomereinheiten bänderartige Strukturen ausbilden. Es wird somit bestätigt, dass beim DHepO-OPV2 ein Übergang von der Kristallstruktur hin zu einer nanodispersen Struktur stattfindet. Die beiden höheren Oligomere zeigen eine Bänder-

struktur, die mit der Bildung von sanidischen Systemen zu erklären ist.

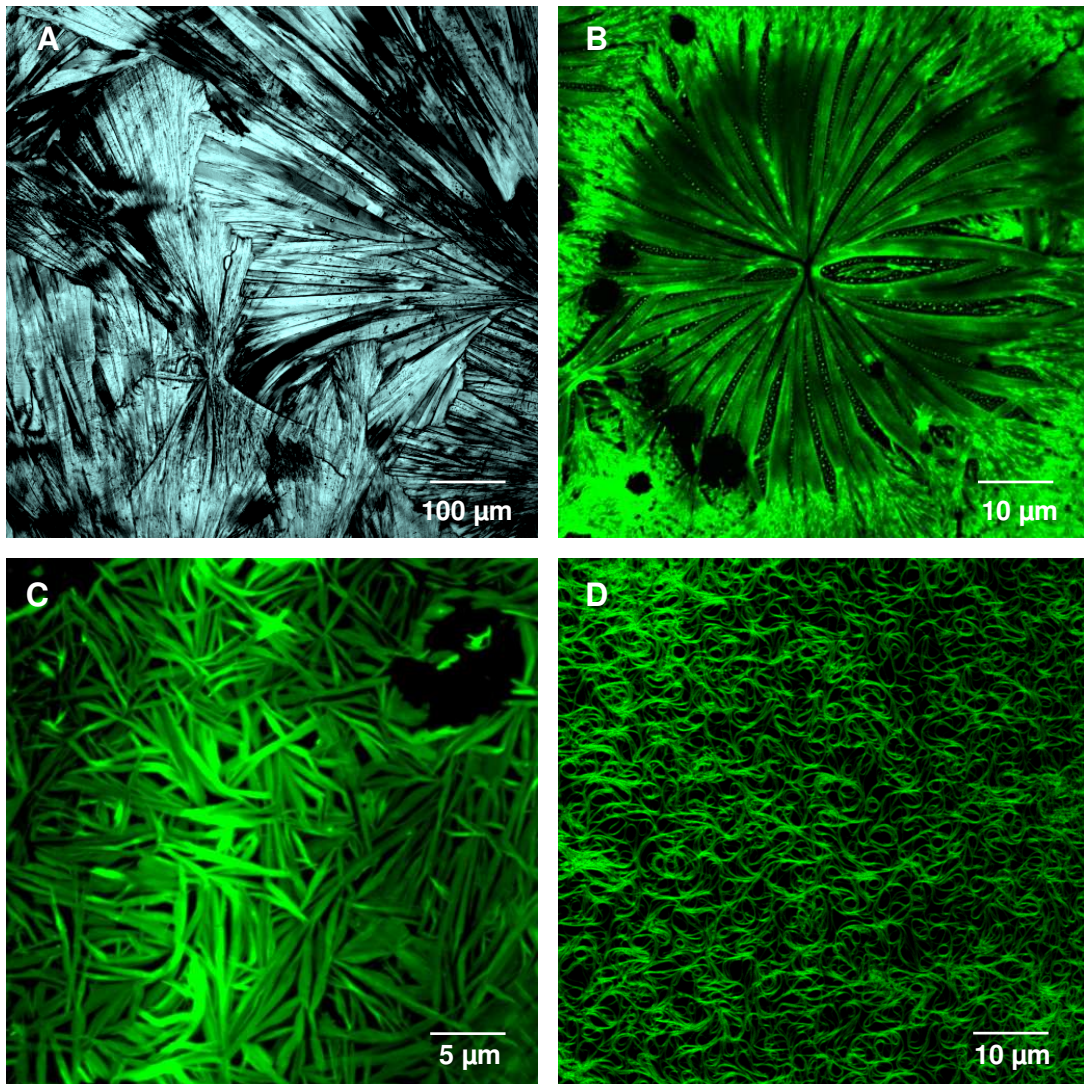


Abb. 6.40: Konfokalmikroskopische Aufnahmen der DHepO-OPVns ($n = 1 - 4$, bzw. A – D). Die Festkörperstrukturen wurden durch Ausfällen aus einer Chloroformlösung erhalten.

Ebenso konnte die Struktur des DHep-OPV3 im konfokalen Mikroskop beobachtet werden (Abb. 6.41). Neben langen Stäbchen könne auch Schichtformationen gefunden werden, die auch für dieses Oligomer die sanidischen Strukturen im Nanometerbereich bestätigen.

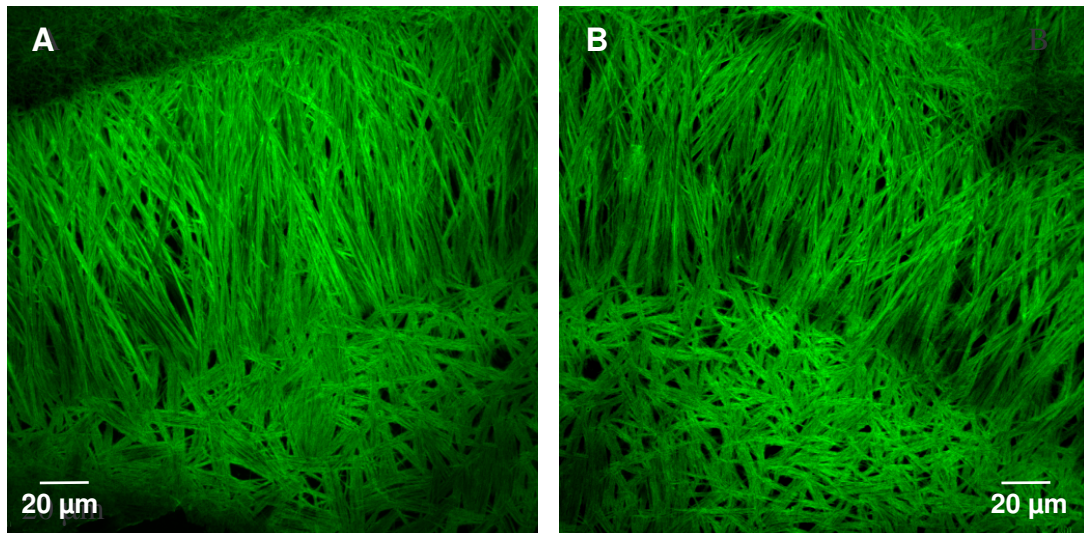


Abb. 6.41: Konfokalmikroskopische Aufnahmen des DHep-OPV3. Die Festkörperstrukturen wurden durch Ausfällen aus einer Chloroformlösung erhalten.

6.2.3 Elektronenmikroskopie

Nach de Broglie und Abbé ist das Auflösungsvermögen, von Linsenfehlern abgesehen, durch die Wellenlänge begrenzt. Die Wellenlängen des sichtbaren Lichts liegen zwischen 400 nm und 800 nm, die eines Elektrons bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV bei ca. 0.004 nm. Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops liegt daher bei ca. 0.2 µm, das eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) bei ca. 0.2 nm. Aufgrund von Linsenfehlern, insbesondere der sphärischen Aberration, ist das Auflösungsvermögen eines TEMs nur um den Faktor 1000 und nicht um den theoretischen Faktor von 100000 verbessert.

Exemplarisch sind in (Abb. 6.42) die Morphologien des DHepO-OPV1 und des DHepO-OPV4 gegenübergestellt. Die Aufnahmen zeigen zum einen die Kristalle des DHepO-OPV1 und zum anderen die Fadenstruktur des DHepO-OPV4. Die Fäden erreichen eine Länge von über 10 µm und eine Breite von ca. 30 nm. Schnabelegger *et al.* haben für Poly(*p*-phenylethylxylyliden)e eine analoge supermolekulare Struktur gefunden.¹³⁷ Diese wurde auf eine Aggregation der Polymere unter Ausbildung einer lamellaren Schichtstruktur zurückgeführt, wobei die Aggregationsneigung stark vom eingesetzten Lösmittel als auch von der verwendeten Konzentration abhing. Diese Befunde unterstützen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bezüglich der Aggregation und der damit verbundenen Ausbildung von nanoskaligen Schichtstrukturen.

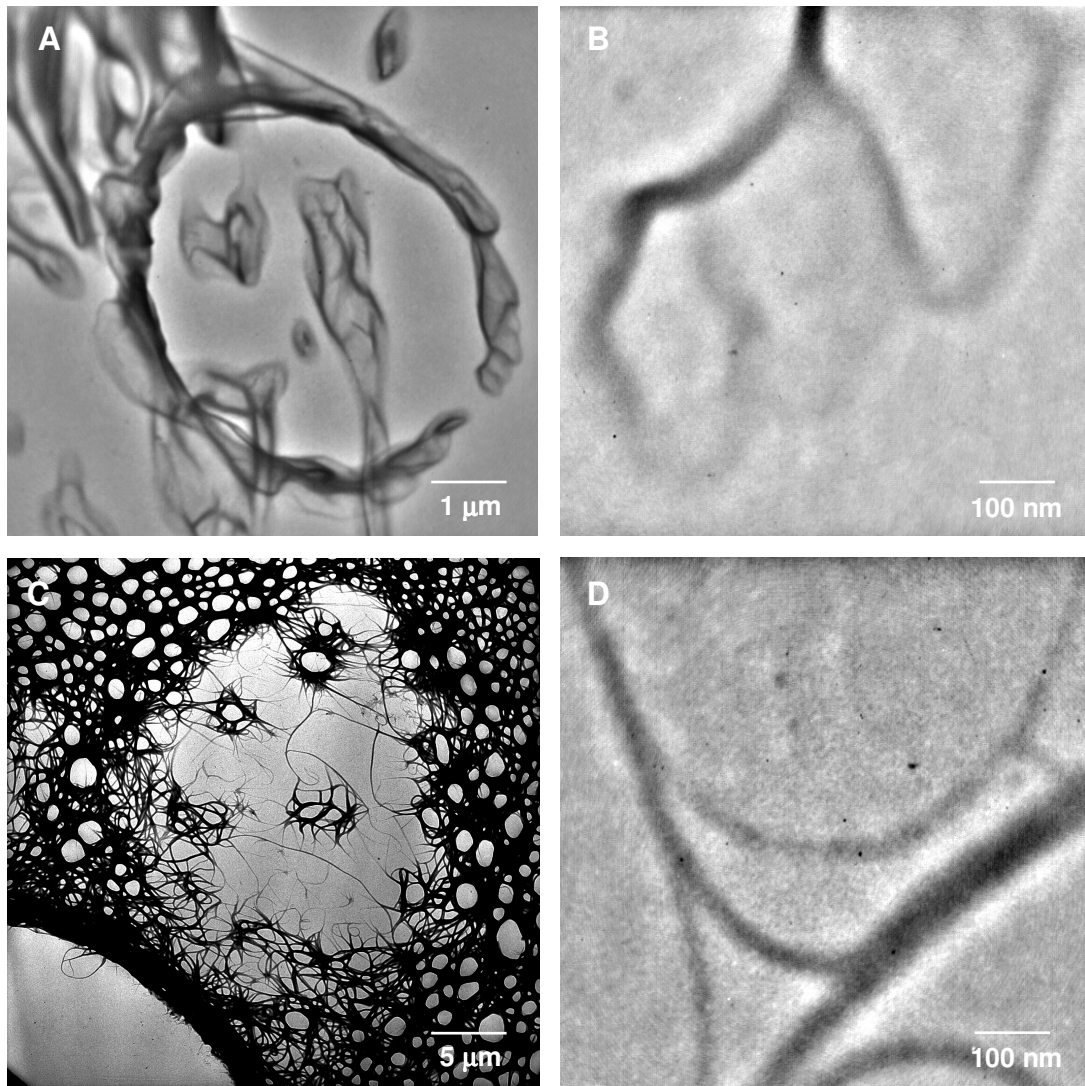


Abb. 6.42: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des DHepO-OPV1 und des DHepO-OPV4. Die Festkörperstrukturen wurden durch Ausfällen aus einer Chloroformlösung erhalten.

7 Experimenteller Teil

7.1 Optische Spektroskopie

7.1.1 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem LAMBDA 9 UV/VIS/NIR Spektrometer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die verwendeten Lampen erlaubten Messungen im Bereich von 190 nm bis 1100 nm. Die Spektren wurden mit einem Datenintervall von 0.5 nm und einer Scangeschwindigkeit von (60 nm/min) aufgenommen. Das Absorptionsverhalten wurde bei Raumtemperatur im Zweistrahl-Betrieb analysiert, wobei zu jedem Zeitpunkt relativ zur Absorption einer Referenz (Küvette mit reinem Lösemittel bzw. unbeschichtetes Quarzsubstrat) gemessen wurde. Für Tieftemperaturexperimente (bis 80 K) wurde ein Kryostat der Firma Oxford Instruments LTD eingebaut und die Temperatur der Probe über eine angeschlossene Steuereinheit (Oxford ITC4) geregelt. Bei diesen Untersuchungen musste jedoch auf eine Referenz verzichtet werden.

Gearbeitet wurde in Quarzglasküvetten der Firma Hellma. Als Lösemittel wurden bei Raumtemperatur Chloroform (UVASOL) und Cyclohexan (UVASOL) der Firma Merck verwendet. Für die Tieftemperaturexperimente wurde 2-Methyltetrahydrofuran (2MeTHF) ausgewählt, weil es bei tiefen Temperaturen ein Glas bildet und nicht kristallisiert. 2MeTHF wurde von der Firma Aldrich in p. a. Qualität bezogen und destilliert, um den Stabilisator 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol abzutrennen. Die Destillation wurde ferner in Argon-Atmosphäre über Kalium durchgeführt, um Wasserspuren zu entfernen, da Feuchtigkeit die Glasbildung negativ beeinträchtigt. Dünne Oligomerschichten wurden im Schleuderguss-Verfahren bei 2000 upm und einer Konzentration von 0.5 Gew.-% (Chloroform) auf Quarzglassubstrate aufgetragen.

7.1.2 Photolumineszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem SPF-500 Spektrometer der Firma Aminco-Bowman aufgenommen. Als Lösemittel dienten Chloroform und Cyclohexan (jeweils UVASOL) der Firma Merck und gearbeitet wurde mit Quarzglasküvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1 cm. Der Schematische Aufbau des Fluoreszenzspektrometers ist in Abb. 7.1 gezeigt. Die Proben wurden mit einer Xenon-Hochdrucklampe in Transmissionsgeometrie angeregt, die emittierte Strahlung durch einen Photomultiplier verstärkt und die erhaltenen Signale EDV-gestützt verarbeitet.

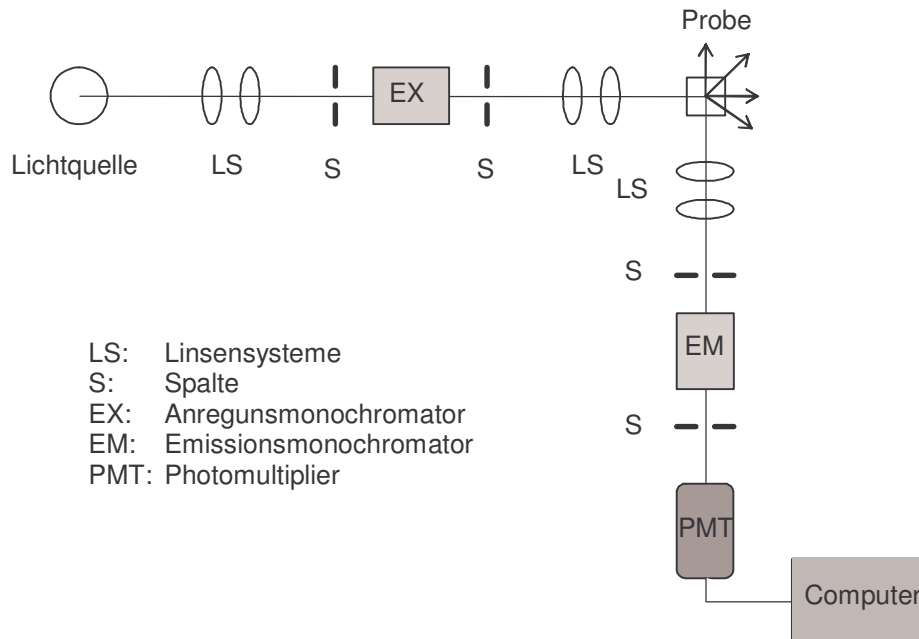


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenzspektrometers

Der Versuchsaufbau für die Tieftemperaturmessungen ist in Abb. 7.2 schematisch dargestellt. Als Anregungsquelle diente hierbei ein durch einen XeCl-Exciplex-Laser (Lambda Physik Compex 102) gepumpter, durchstimmbarer Farbstofflaser (Lambda Physik FL 2001), dessen Repetitionsrate auf 10 Hz eingestellt wurde.

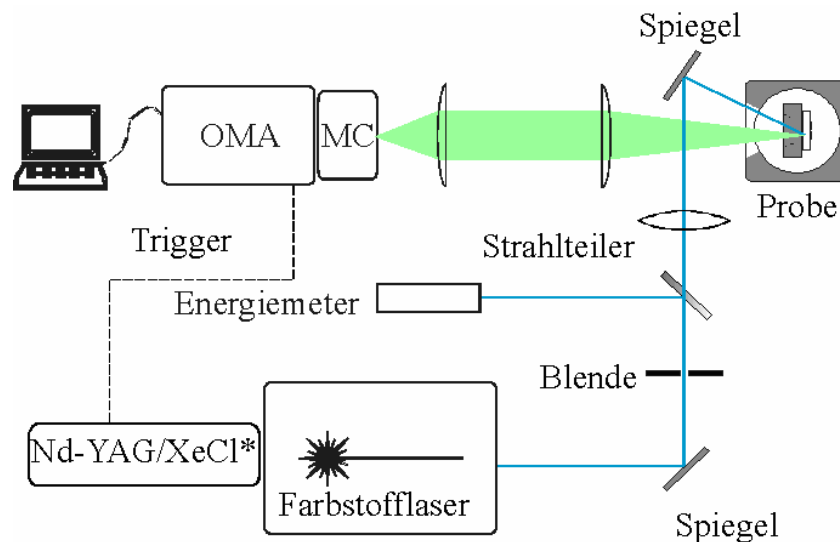


Abb. 7.2: Versuchsaufbau zur Detektion von zeitlich und Spektral aufgelöster Photolumineszenz¹⁰⁶

Zur optischen Anregung der Chromophore wurde der Laserstrahl durch eine Lochblende und eine Sammellinse auf der Probe fokussiert. Diese befindet sich in einem evakuierten Kühlfinger-Kryostaten in einer Metallküvette mit Quarzglasfenstern. Die Kühlung für Experimente bei 80 K erfolgte durch flüssigen Stickstoff in einem Reservoir. Untersuchungen bei tieferen Temperaturen wurden ebenfalls mit Kühlfinger-Kryostaten durchgeführt, die jedoch nicht mittels eines Reservoirs, sondern im Durchfluss-Verfahren mit flüssigem Helium gekühlt wurden.

Die Probe wurde in einer Reflexionsgeometrie angeregt, das von der Probe emittierte Licht mit einer Sammellinse gebündelt und auf die Spaltöffnung des Monochromators fokussiert. Die durch den Monochromator spektral aufgespaltene Lumineszenz konnte mit einem Optischen Mehrkanal-Analysator (OMA) detektiert und das System durch eine Quecksilberdampf-Niederdrucklampe spektral kalibriert werden. Für die site-selektiven Messungen wurde ein Strichgitter mit $1200 \text{ l} \cdot \text{mm}^{-1}$ (Spex 270M) und das OMA-System Spectraview 2D von Jobin Yvon eingesetzt um eine Auflösung von 0.2 nm zu gewährleisten.

Alle weiteren Photolumineszenzuntersuchungen wurden mit einem zweiten Omasystem (EG & G Parc 1460) aufgenommen, das es erlaubte, das Messfenster durch einen Verzögerungsgenerator (EG & G 1304) relativ zur Anregung zeitlich zu verschieben. Die zeitliche Breite des Detektionsfensters wurde für die Untersuchung der prompten Fluoreszenz auf 100 ns eingestellt um zu gewährleisten, dass nur die im direkten Anschluss an die Anregung emittierte Lumineszenz detektiert wird. Für die zeitaufgelösten Untersuchungen hingegen wurde eine Breite von 10 ms gewählt.

7.2 Experimente mit Synchrotronstrahlung

7.2.1 Lichtquelle

Als Strahlenquelle diente der Speicherring DORIS III des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY), wobei die Erzeugung der Strahlung auf dem folgenden Prinzip beruht: Elektrisch geladene Teilchen, die nahezu Lichtgeschwindigkeit besitzen, verlieren beim Beschleunigen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung (Synchrotronstrahlung). In einem Synchrotron bzw. einem Speicherring werden Ladungsträger durch Magnetfelder auf einer Kreisbahn geführt, d.h. sie werden immer wieder zum Kreismittelpunkt hin beschleunigt. Die emittierte Synchrotronstrahlung beinhaltet ein breites Frequenzspektrum bis zur Maximalfrequenz ω_c (cut off frequency) die von dem Bahnradius R und der Teilchengeschwindigkeit v abhängt (Gleichungen 7.1 und 7.2).

$$\omega_c = \frac{c\gamma^3}{R} \quad (7.1)$$

mit

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\frac{1-v^2}{c^2}}} \quad (7.2)$$

Ein Großteil der Intensität, die von einem Punkt der Strahlenquelle ausgeht, ist in Form eines Kegels gebündelt, dessen Öffnungswinkel Θ auch von der Geschwindigkeit v des Teilchens abhängt. Nach Gl. 7.3

$$\Theta = \sqrt{\frac{1-v^2}{c^2}} \quad (7.3)$$

wird er um so schmaler, je dichter die Teilchengeschwindigkeit an die Lichtgeschwindigkeit herankommt.

Als Lichtquelle ist der Speicherring besser geeignet als das Synchrotron. Beim letzteren werden die Teilchen kontinuierlich injiziert und beschleunigt. Daraus resultiert eine ständige Veränderung der Strahlungscharakteristik. Bei einem Speicherring hingegen werden die Ladungsträger vorbeschleunigt, injiziert und auf einer stabilen Kreisbahn in einem Ultrahoch-Vakuum (10^{-9} mbar) bei einem konstanten Magnetfeld gehalten. Die wichtigsten Eigenschaften der Speicherringstrahlung sind im Folgenden zusammengestellt:⁷⁰

- kontinuierliches Wellenlängenspektrum von der harten Röntgenstrahlung bis in den infraroten Bereich (Abb. 7.3)
- die Pulsfrequenz kann bis zu 400 MHz betragen
- die Pulsbreite, welche von der Länge des umlaufenden Ladungspaketes abhängt, kann bis zu 100 ps kurz sein
- die Pulsform ist nahezu wellenlängenunabhängig
- das Rauschen zwischen den Pulsen ist vernachlässigbar
- die Intensität ist höher als bei den Blitzlampen, aber geringer als beim Laser

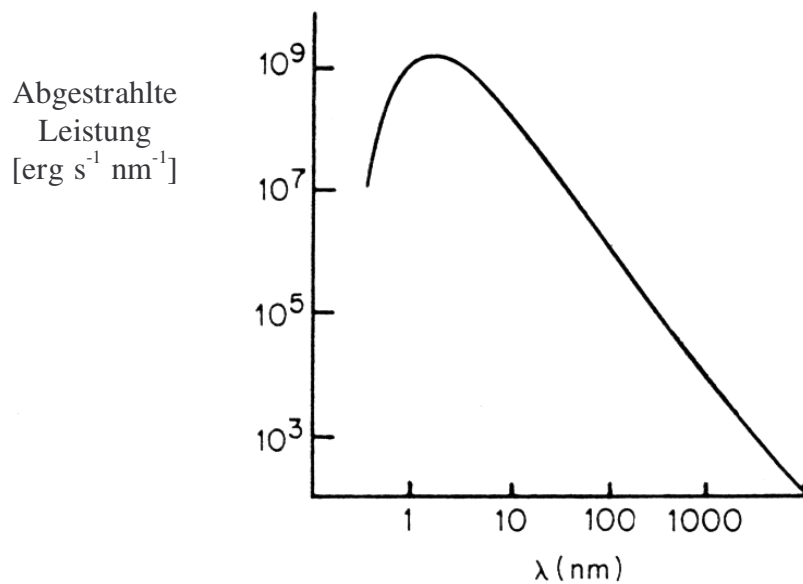


Abb. 7.3: Berechnete Wellenlängenverteilung der Synchrotronstrahlung vom ACO Synchrotron in Orsay (Frankreich)⁷⁰

7.2.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzuntersuchungen

7.2.2.1 Einzelphotonenmessung

Zur Untersuchung des Fluoreszenzabklingverhaltens wurde die Methode der Einzelphotonenmessung angewandt, die nun näher beschrieben werden soll.

7.2.2.2 Grundlagen

Die Grundlage für die Messungen bildet die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Emission eines einzelnen Photons nach einer kurzzeitigen Anregung. Diese spiegelt die eigentliche Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der Zeit von allen emittierten Photonen als Ergebnis der Anregung wieder. Durch Akkumulation dieser einzelnen Photonen über eine genügend große Anzahl an Anregungspulsen erhält man diese Wahrscheinlichkeitsverteilung. Der schematische Aufbau eines solchen Experiments ist in Abb. 7.4 dargestellt.

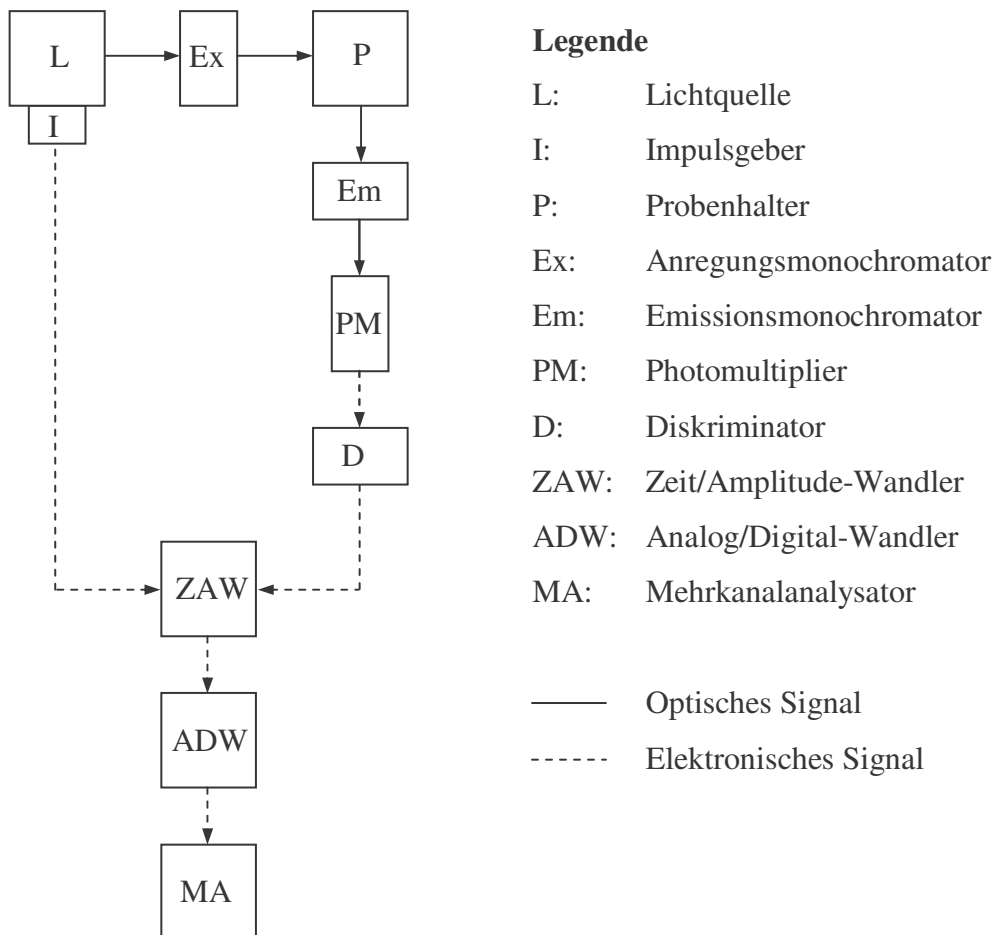


Abb. 7.4: Blockdiagramm zur Einzelphotonenmessung⁷⁰

Der Impulsgeber I sendet zeitgleich mit der Erzeugung des optischen Pulses ein elektronisches Signal an den Zeit/Amplitude-Wandler (ZAW), welcher mit dem Aufladen eines Kondensators beginnt. Unterdessen regt der Lichtpuls die Probe an, die daraufhin zu fluoreszieren beginnt. Nur das erste Photon, das den Photomultiplier erreicht, wird registriert, da der Verstärker eine spezifische Totzeit aufweist. Das durch dieses Photon erzeugte Signal wird an den ZAW weitergeleitet und das Aufladen des Kondensators wird gestoppt. Der ZAW erzeugt nun einen elektronischen Puls, dessen Amplitude proportional zur Ladung des Kondensators ist und somit die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal widerspiegelt. Der ZAW-Ausgabe wird im Analog/Digital-Wandler ein numerischer Wert zugeordnet und das Ereignis in den entsprechenden Kanal des Mehrkanalanalysators eingezählt. Anregung und Datenspeicherung werden so lange wiederholt, bis das Histogramm (Anzahl der Ereignisse gegen Kanaladresse) mit der gewünschten Genauigkeit die Abklingkurve der Probe wiedergibt.

7.2.2.3 Auswertung

Ist der Anregungspuls unendlich schmal und die Reaktionszeit der Messelektronik unendlich schnell, dann entspricht die beobachtete Abklingkurve der wahren Abklingkurve der Probe (Antwortsignal eines δ -Pulses). Diese Funktion soll mit $G(t)$ bezeichnet werden.

Die Form der tatsächlich beobachteten Abklingkurve $I(t)$, wird für den Fall, dass die Anregungsfunktion $E(t)$ keiner δ -Funktion entspricht, aus der Theorie der Impulsfunktionen hergeleitet und führt zum Faltungskonzept. Die Faltung wird hervorgerufen durch die Überlagerung der Abklingkurven der Moleküle die von dem ersten Photon des Pulses und denen, die zu einem späteren Zeitpunkt angeregt wurden. Das Faltungsintegral kann mit Hilfe der

Abb. 7.5 hergeleitet werden. Hierfür wird der Puls als eine Summe von δ -Pulsen mit der Amplitude $E(t')$ zur Zeit t' betrachtet. Die Anzahl der Moleküle die zur Zeit t' angeregt werden, ist proportional zu $E(t')$ und die Anzahl zu einem späteren Zeitpunkt $x-t'$ ist proportional zu $E(t')G(x-t')$. Das bedeutet, dass die Gesamtzahl der angeregten Moleküle zur Zeit x , geschrieben als $[A^*](x)$, die Summe über alle Zeiten t' ist. Für eine unendliche Summe erhält man somit:

$$[A^*](x) \propto \int_0^x E(t')G(x-t')dt' \quad (7.4)$$

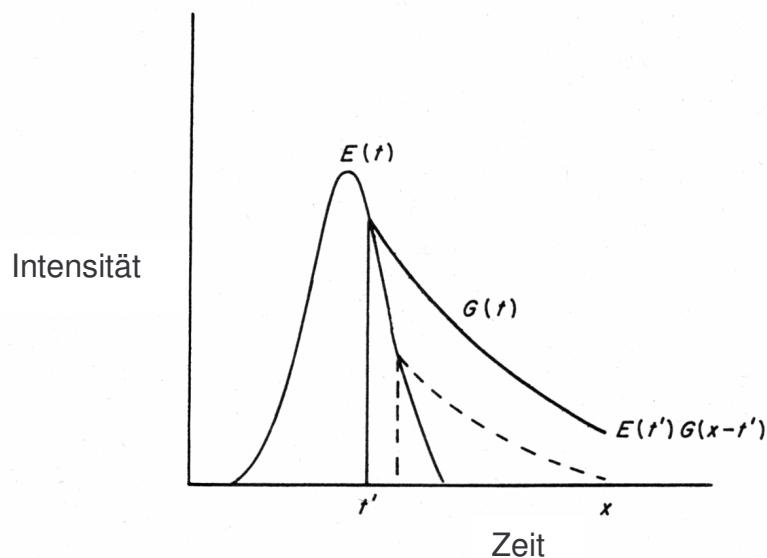


Abb. 7.5: Schematische Darstellung der Faltung⁷⁰

Bei der bisherigen Betrachtung wurden Verzerrungen durch das Analysatorsystem vernachlässigt. Dieser Effekt kann mit Hilfe der Laplace-Transformation berechnet werden.

Es sei $H(t)$ die Antwortfunktion des Analysatorsystems auf einen δ -Puls und $P(t)$ das gemessene Zeitprofil des realen Pulses. $P(t)$ ist somit das Faltungsprodukt von $E(t)$ und $H(t)$.

$$P(t) = E(t) \otimes H(t) \quad (7.5)$$

Schreibt man nun die Laplace-Transformation einer Funktion $X(t)$ als $x(s)$ mit

$$x(s) = L[X(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} X(t) dt \quad (7.6)$$

und berücksichtigt, dass aus

$$L[X(t)] = x(s) \text{ und } L[Y(t)] = y(s) \quad (7.7)$$

$$L[X(t) \otimes Y(t)] = x(s) \cdot y(s) \quad (7.8)$$

folgt, so erhält man

$$p(s) = e(s) \cdot h(s) . \quad (7.9)$$

Analog folgt

$$a(s) = e(s) \cdot g(s) \quad (7.10)$$

und

$$i(s) = a(s) \cdot h(s) . \quad (7.11)$$

Durch Einsetzen der Gl. 7.10 in Gl. 7.11 erhält man unter Berücksichtigung von Gl. 7.9

$$i(s) = e(s) \cdot g(s) \cdot h(s) = p(s) \cdot g(s) \quad (7.12)$$

und somit

$$I(t) = P(t) \otimes G(t) = \int_0^t P(t') \cdot G(t-t') dt', \quad (7.13)$$

wobei $I(t)$ die Antwortfunktion auf einen realen Puls darstellt, welche sowohl durch das Detektorsystem als auch durch die Pulsform verzerrt wurde. $I(t)$ repräsentiert also die gemessene Abklingkurve.

Das Faltungsintegral (Gl. 7.13) kann für $G(t)$ gelöst werden, wenn $I(t)$ und $P(t)$, gemessen unter den gleichen Bedingungen, bekannt sind. Um dies zu gewährleisten, wird ein Puls von dem selben Volumen gestreut von dem auch später die Fluoreszenz gemessen wird. Hiermit wird erreicht, dass die belichtete Fläche des Photomultipliers bei beiden Messungen gleich bleibt, da $H(t)$ hiervon abhängig ist. Als Streuer können wässrige, kolloidale Suspensionen von z.B. Glycogen, Bariumsulfat oder aber wie in unseren Experimenten von Milch verwendet werden.

7.2.2.4 Die Messstrecke VISUV (Visible und UV)

Die zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimente wurden an der Messstrecke VISUV am Strahl X2 durchgeführt. Die verwendete Synchrotronstrahlung wird an einem Ablenkmagneten erzeugt und der sichtbare und ultraviolette Anteil über ein Spiegelsystem in die Experimentiereinrichtung geleitet. Röntgenstrahlung erreicht das Experiment nicht. Am Speicherring DORIS III weisen die Pulse eine Breite von 150 ps auf und im üblichen Betriebsmodus kann bei einer Wiederholungsrate von 5 MHz gemessen werden. Abb. 7.6 zeigt den Aufbau der Messstrecke VISUV.

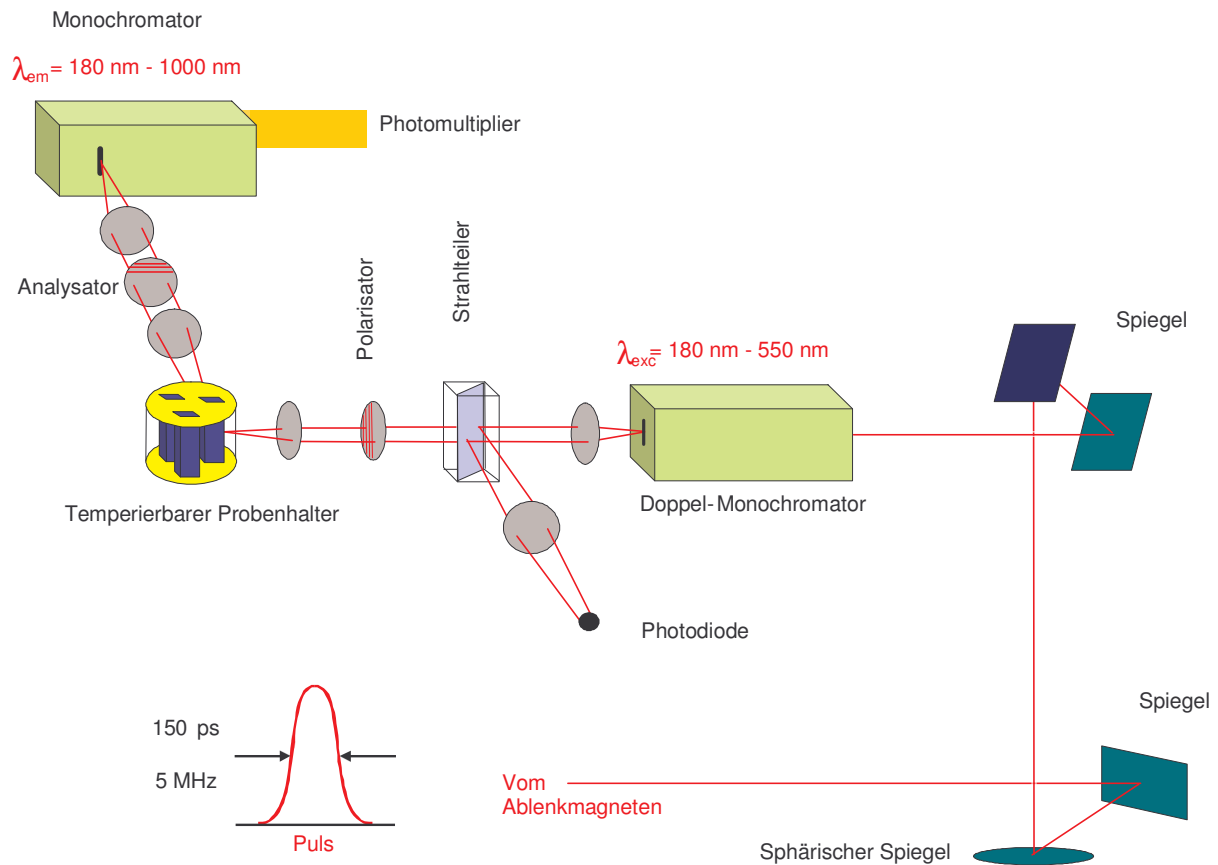


Abb. 7.6: Schematischer Aufbau der Messstrecke VISUV am Strahl X2 (HASYLAB/DESY)

Das polychromatische Licht wurde im Anregungsmonochromator spektral aufgespalten und die Intensität des Anregungspulses mit Hilfe eines Strahlteilers und einer Photodiode aufgenommen. Die Probe befand sich in einem temperierbaren Küvettenhalter bei einer konstanten Temperatur von 298 K. Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde im Emissionsmonochromator aufgespalten und im Photomultiplier detektiert. Das Experiment wurde durch einen Computer gesteuert, welcher mit einem Mehrkanalanalysator (für diese Experimente auf 1024 Kanäle eingestellt) zur Datenerfassung sowie einer IEEE-488 Karte zur Steuerung der Monochromatoren ausgestattet war. Je nach Konzentration und Quantenausbeute der Probe betrug die Messzeit zwischen 30 Minuten und 9 Stunden. Die Messzeit wurde so gewählt, dass die aufgenommenen Fluoreszenzabklingkurven mindestens 20 000 Ereignisse im „Maximum-Kanal“ aufwiesen, um eine Auswertung mit einer guten Statistik zu erhalten. Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Datenpunkten war 196 ps.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte interaktiv mit einem unter IDL (Interactive Data Language) geschriebenen Programm. Die Benutzeroberfläche erlaubte die Einstellung des Anpassungsintervalls, das Abziehen von Untergrundrauschen, sowie eine schnelle Begutach-

tung der angelegten Anpassungskurven im Hinblick auf deren Güte. Hierzu wurden die gewichteten Residuen $r(t)$ und deren Autokorrelation sowie die aus den gewichteten Residuen berechneten Vertrauensparameter wie z.B. dem reduzierten χ^2 , den mittleren Residuen r_m und deren Standardabweichungen σ_r beurteilt. Für eine gute Anpassung der Daten sollte χ^2 zwischen 0.8 und 1.2, r_m um 0,0 und σ_r bei etwa 1.0 liegen.

Tab. 7.1: VISUV-Geräteparameter

Anregungsmonochromator Jobin Yvon JY-H255	Wellenlängenbereich: 180 – 550 nm Auflösung: 0.07 – 5 nm
Emissionsmonochromator Jobin Yvon JY-H32	Wellenlängenbereich: 180 – 1000 nm Auflösung: 0.03 – 5 nm
Photomultiplier ZAW	Hamamatsu C2773-02 Canberra 2043 ZAW Bereich 50 ns
Küvetten Messtemperatur	Starna, 5 x 5 mm, Quarzglas 298 K

7.2.3 Röntgenstreuung

Experimente mit Röntgenstrahlung wurden an der Polymer-Messstrecke A2 durchgeführt. Ein schematischer Aufbau der Messstrecke ist in Abb. 7.7 gezeigt. Die vom Ablenkmagneten kommende polychromatische Synchrotronstrahlung wird mit einem Germanium 111-Monochromator aufgespalten und die reflektierte Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ über ein Spiegelsystem fokussiert. Der modulare Aufbau des letzten Teils der Messstrecke ermöglicht die Durchführung einer Vielzahl an Experimenten. In dieser Arbeit wurden Röntgenexperimente in Transmission und bei streifendem Einfall durchgeführt. Die jeweiligen Versuchsaufbauten sind in den folgenden Abschnitten erläutert.

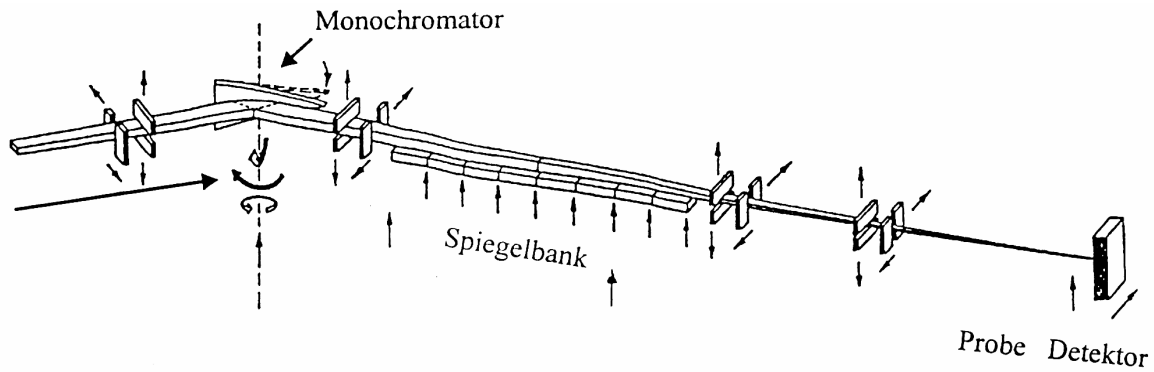


Abb. 7.7: Schematischer Aufbau der Polymer-Messstrecke A2 am Hamburger Synchrotron Strahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY).

7.2.3.1 Röntgenstreuung in Transmission

Der Versuchsaufbau zur simultanen Messung der Streustrahlung im Mittel- und Weitwinkelbereich ist in Abb. 7.8 abgebildet. Die Proben wurden auf Grund ihrer geringen Viskosität bei höheren Temperaturen in Röntgenkapillaren mit der Wandstärke von 1/100 mm eingefüllt und in einem beheizbaren Kupferblock gehalten. Die gestreute Strahlung wurde mit zwei linearen Gasdetektoren im Abstand zur Probe von ca. 200 mm (MAXS) bzw. ca. 400 mm (WAXS) aufgenommen, wobei im Verlauf der Messung die Probentemperatur über ein Computersystem gesteuert werden konnte.

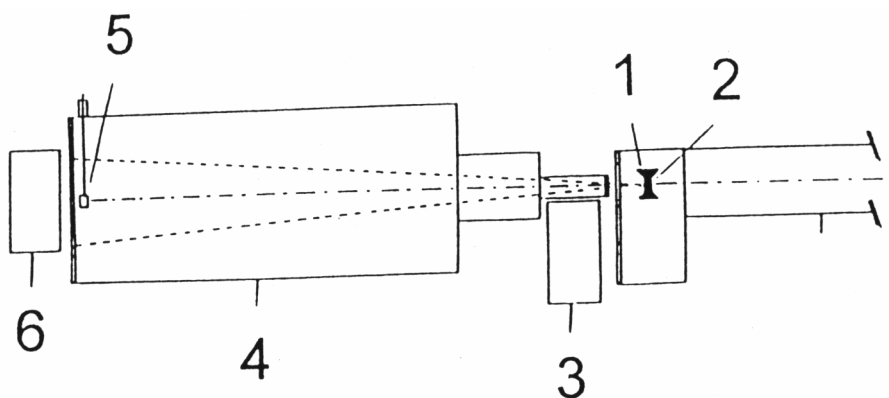


Abb. 7.8 Versuchsaufbau zur simultanen Messung der Streustrahlung im Mittel- und Weitwinkelbereich an der Polymer-Messstrecke A2 am Hamburger Synchrotron Strahlungslabor am Deutschen Elektronen Synchrotron; Beheizbarer Probenhalter (1), Probe (2), linearer Gasdetektor für den Weitwinkelbereich (3), Vakuumrohr (4), Beamstop (5), linearer Gasdetektor für den Weitwinkelbereich (6)

7.2.3.2 Röntgenexperimente unter streifendem Einfall

Die Proben wurden auf Silizium-Einkristallen (Wafern) mit polierter Oberfläche präpariert. Für das Schleuderguss-Verfahren wurde ein Spin-Up von 255 ms, eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 upm und eine Rotationszeit von 30 s gewählt.

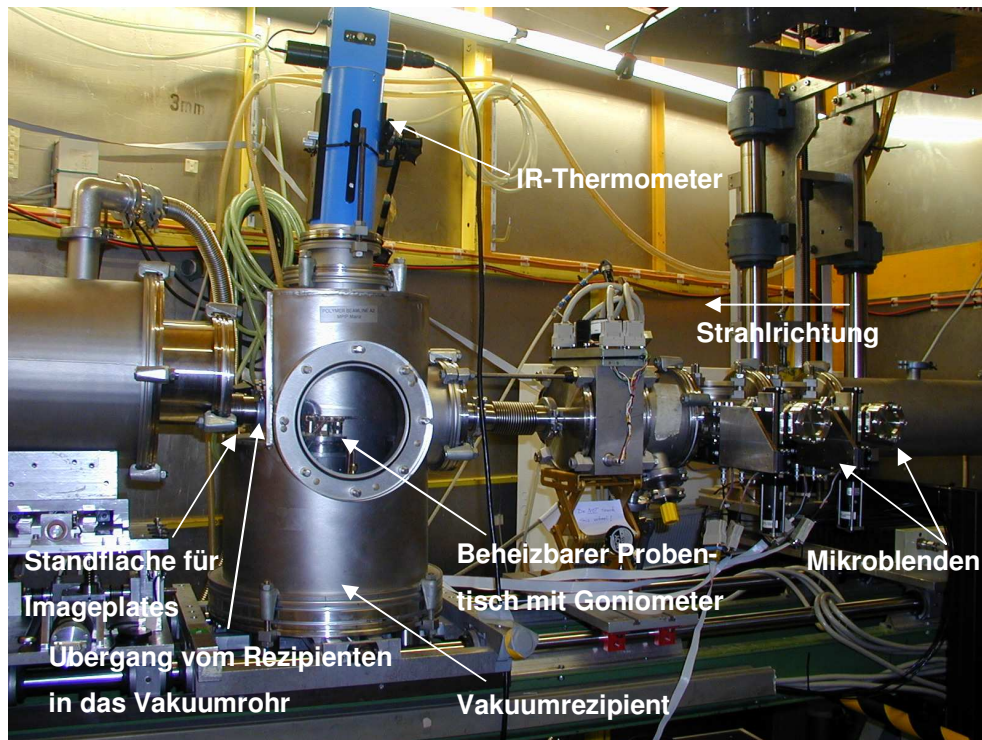


Abb. 7.9: Mikroblendensystem und Rezipient beim Reflektivitätsaufbau

Der Messaufbau ist in Abb. 7.9 zu sehen. Der Strahl wurde durch ein Mikroblendensystem in vertikaler Richtung auf $20\ \mu\text{m}$ eingengt, um die ausgeleuchtete Fläche auf der Probe bei kleinen Winkeln möglichst gering zu halten. Hierbei wurde neben der eigentlichen Mikroblende eine zweite, größere Blende in den Strahl gebaut, um die an der kleinen Blende entstehende Streustrahlung abzufangen. Die Probe lag plan auf einem beheizbaren Proben-tisch, der auf einem Goniometer befestigt war. Zur Temperaturmessung der dünnen Schichten konnte ein IR-Thermometer auf den Rezipienten gebaut werden.

Der von der Probe reflektierte Strahl wurde durch ein Austrittsfenster in ein langes (2.2 m), evakuiertes Rohr geleitet, um einen großen Abstand zwischen Probe und Detektor zu erreichen (Abb. 7.10). Dieser Abstand ermöglichte erst die Auflösung der zu detektierenden kleinen Winkel. Zur Messung der Weitwinkelstreuung konnte das lange Rohr entlang der optischen Bank nach hinten verschoben werden und ein Detektor (Imageplate) im Abstand von etwa 130 mm von der Probe aufgebaut werden.

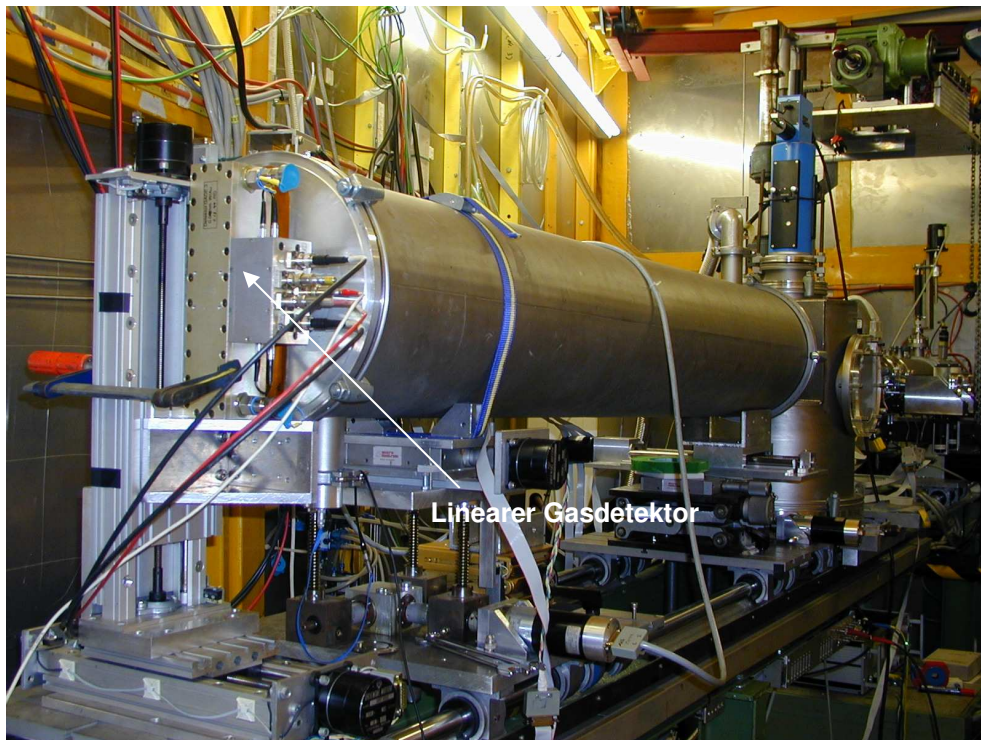


Abb. 7.10: Reflektivitätsaufbau an der Beamline A2 am HASYLAB am DESY

7.3 Mikroskopie

Für die fluoreszenz- bzw. konfokalmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben direkt in Form einer Chloroformlösung auf die jeweiligen Objektträger (76x20x1mm, Superior Marienfeld) aufgetragen, nach Verdampfen des Lösemittels mit einem Tropfen Fluoromount Einbettmedium (Vector Laboratories) versehen und mit einem Deckglas (60x24mm, Firma Assistent) eingedeckelt. Für die elektronenmikroskopischen Experimente wurden die Oligomere in Form einer Chloroformlösung auf befilmte 150-mesh Kupfergrids (Firma Plano Elektronenmikroskopie) aufgetragen und nach dem Verdampfen des Lösemittels analysiert.

7.3.1 Fluoreszenzmikroskopie

Die Präparate wurden mit einem Fluoreszenzmikroskop Zeiss Axioskop mit Photocamera MC80, Zeiss aufgenommen. Es wurden folgende Objektive verwendet: Plan-Neofluar 10x/0.30; 20x/0.50; 40x/0.75 und Plan-Neofluar 63x/1.25 oil.

7.3.2 Konfokalmikroskopie

Die Untersuchungen wurden mit einem Konfokalen Laser Scanning Mikroskop LSM 510 der Firma Zeiss durchgeführt. Aufnahmen wurden bei 10 und 20-facher Vergrößerung mit Neofluar Objektiven (Zeiss) oder bei 40 und 63-facher Vergrößerung mit Neofluar oil Objektiven (Zeiss) aufgenommen.

7.3.3 Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Oligomere wurden am hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (TEM) CEM 902 A der Firma Zeiss durchgeführt. Mit diesem TEM wird eine Auflösung von 0.344 nm (1000-fach größer als bei einem Lichtmikroskop) erreicht. Die Festkörperstrukturen wurden bei 3000-, 4400-, 7000-, 12500-, 20000-, 30000 und 50000-facher Vergrößerung aufgenommen.

7.4 Sicherheitsdaten der verwendeten Chemikalien

Tab. 7.2. Verwendete Chemikalien mit R- und S-Sätzen

Chemikalien	Gefahrstoffsymbol	Gefahrenhinweise (R-Sätze)	Sicherheitsratschläge (S-Sätze)
Aceton	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Benzol	F, T	45-11-E48/23/24/25	53-45
Chloroform	Xn	47-20/22-38-40-48	53-36/37
Cyclohexan	F, Xn, N	11	9-16-33
1,4-Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46
Ethanol	F	11	7-16
Kalium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.6-45
Kaliumhydroxid		22-35	26-36/37/39-45
Methanol	F, T	11-23/25	2-7-16-24
2-Methyltetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Natronlauge 0.1 N	Xi	36/38	26
Toluol	F, Xn	36/37/38	26-37

8 Literaturverzeichnis

- ¹ EP 0 964 044 A1 Wehrmann, R.; Elschner, A.; Thorn-Csányi, E., Anm. Bayer AG
- ² Münstedt, H. *Kunststoffe* **1989**, 79, 510.
- ³ Bäessler, H., in *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model*, World Scientific, Singapore, 1997.
- ⁴ Pakbaz, K.; Lee, C.; Heeger, A.; Hagler, T.; McBranch, D. *Synth. Metals* **1994**, 64, 295.
- ⁵ Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1698.
- ⁶ Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **1980**, 22, 2099.
- ⁷ Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, 782.
- ⁸ Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München, 4. Auflage, 1976.
- ⁹ Schwankner, R.; Eiswirth, M. *Themen zur Festkörperchemie*, Aluis Verlag Deubner & CO KG, Köln, 1984.
- ¹⁰ Bradley, D. D. C. *J. Phys. D: Appl. Phys* **1987**, 20, 1389.
- ¹¹ Mahrt, R.; Yang, Ji-ping; Greiner, A.; Bäessler, H.; Bradley, D. D. C. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, 11, 415.
- ¹² Rauscher, U.; Bäessler, H.; Bradley, D. D. C.; Hennecke, M. *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 9830.
- ¹³ Hünig, S.; Werner, H. – P.; Grauf, W.; von Schütz, J. U.; Wolf, H. L.; Helber, H. W.; Kremer, W.; Aumüller, A. *Z. Naturforsch., A Phys. Chem. Kosmophys.* **1989**, 44 A, 825.
- ¹⁴ Kaner, B. R.; MacDiarmid, A. G. *Spektrum d. Wiss.* **1998**, 4, 548.
- ¹⁵ Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- ¹⁶ Helfrich, W.; Schneider, W. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229.
- ¹⁷ Tang, C.; van Slyke, S. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- ¹⁸ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holms, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- ¹⁹ Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A. B.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature* **1992**, 356, 47.
- ²⁰ Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992** 357, 477.
- ²¹ Greenham, N. C. ; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993** 365, 628.

- ²² Bradley, D. D. C. *Nature* **1996**, 382, 671.
- ²³ Smith, F. T. (Ed.), *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1997**, 355 A, 691.
- ²⁴ Sheats, J. R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.; Roitman, D.; Stocking, A. *Science* **1996**, 273, 884.
- ²⁵ Staring, E. G. J.; Demandt, R. C. J. E.; Braun, D.; Rikken, G. L. J.; Holmes, Y. A. R. *Nature* **1996**, 273, 884.
- ²⁶ *c't Magazin für Computertechnik* **2000**, 20, 110.
- ²⁷ http://www.chip.de/news_stories/news_stories_164195.html.
- ²⁸ http://www.schott.com/magazine/german/download/info99/si099_01_oled.pdf.
- ²⁹ Koezuka, H.; Tsumara, A.; Ando, T. *Synth. Met.* **1987**, 18, 699.
- ³⁰ Paloheimo, J.; Stubb, H.; Yli-Lahti, P.; Kuivalainen, P. *Synth. Met.* **1991**, 43, 563.
- ³¹ Burroughes, J. H.; Jones, C. A.; Friend, R. H. *Nature* **1988**, 335, 137.
- ³² Assadi, A.; Svensson, C.; Wilander, M.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, 53, 195.
- ³³ Horowitz, G., in *Semiconducting Polymers*, Hrsg. Hadziioannou, G. und van Hutten, P. F., Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- ³⁴ Schön, J. H.; Berg, S.; Kloc, C., Batlogg, B. *Science* **2000** 287, 1022.
- ³⁵ Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000** 33, 269.
- ³⁶ Schön, J. H., Kloc, S.; Dodabalapur, A.; Batlogg, B. *Science* **2000**, 289, 599.
- ³⁷ Schön, J. H., Kloc, S.; Dodabalapur, A.; Batlogg, B. *Science* **2000**, 290, 963.
- ³⁸ Ormecon, Ahrensburg.
- ³⁹ Fahlman, M.; Jasty S.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1997**, 85, 1323.
- ⁴⁰ DeBerry, D.W. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1022.
- ⁴¹ Cao, Y.; Treacy, G. M.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2711.
- ⁴² de Surville, R.; Jpzefowicz, M.; Yu, L. T.; Perichon, J.; Buvet, R. *Electrochim.Acta* **1968**, 13, 1451.
- ⁴³ MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **1989**, 88, 317.
- ⁴⁴ Syed, A. A.; Dinesan, M. K. *Talanta* **1991**, 38, 815.
- ⁴⁵ *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, 48, 1333.
- ⁴⁶ Weßling, B.; Hiesgen, R.; Meissner, D. *Acta. Polymer.* **1993**, 44, 132.
- ⁴⁷ Ballauf, M. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 261.
- ⁴⁸ Kraxner, P. *Dissertation*, Universität Hamburg, 1996.
- ⁴⁹ McDonald, R. N.; Campbell, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4669.

- ⁵⁰ Schlüter, A. D.; Rehahn, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 375.
- ⁵¹ Thorn-Csányi, E.; Pflug, K. P. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 619.
- ⁵² Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3827.
- ⁵³ Thorn-Csányi, E.; Höhnk, H.-D. *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 101.
- ⁵⁴ Ivin, K. J. *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983.
- ⁵⁵ Klockmann, O. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1997.
- ⁵⁶ Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P.; Strachota, A. *Makromol. Rapid. Commun.* **1998**, *19*, 223.
- ⁵⁷ Peetz, R. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1997.
- ⁵⁸ Strachota, A. *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 1996.
- ⁵⁹ Herrisson, J. L. ; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- ⁶⁰ Grubbs, R. H.; Carr, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L. *J. Am. Chem. Soc* **1976**, *98*, 3478.
- ⁶¹ Zilles, J. U. *Dissertation*, Universität Hamburg, 1995.
- ⁶² Hennecke, M.; Damrau, T.; Müllen, K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3411.
- ⁶³ Schenk, R.; Gregorius, H.; Meerholz, K.; Heinze, J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- ⁶⁴ Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. *Acta. Polym.* **1997**, *48*, 379.
- ⁶⁵ Katz, H. E.; Brent, S. F.; Wilson, W. L.; Schilling, M. L.; Ungashe, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6631.
- ⁶⁶ Verbruggen, M.; Yang, Z.; Lenstra, A. T. H.; Geise, H. J. *Acta Crystallogr.* **1988**, *C44*, 2120.
- ⁶⁷ Gill, R.; Meetsma, A.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 212.
- ⁶⁸ Parker, C. A. *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.
- ⁶⁹ Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.
- ⁷⁰ O'Connor, D. V.; Phillips, D. *Time-correlated Single Photon Counting*, Academic Press, London, 1984.
- ⁷¹ Perkampus, H. – H. *Lexikon Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993.
- ⁷² Vopian, V. G. *Organic luminescent materials*, VCH Publishers Inc., New York, 1988.
- ⁷³ Schmidt, W. *Optische Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994.
- ⁷⁴ Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York 1970.
- ⁷⁵ Thorn-Csányi, E.; Peetz, R.; Strachota, A. manuscript in preparation
- ⁷⁶ Peeters, E.; Marcos Ramos, A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Chem. Phys.* **2000**,

- 112, 9445.
- ⁷⁷ Rissler, J.; Bäessler, H.; Gebhard, F.; Schwerdtfeger, P. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 45122.
- ⁷⁸ Harrison, M. G.; Möller, S.; Weiser, G.; Urbasch, G.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Bäessler, H. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 8650.
- ⁷⁹ Cornil, J.; Beljonne, D.; Friend, R. H.; Brédas, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 82.
- ⁸⁰ Erckel, R.; Frühbeis, H. *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1472.
- ⁸¹ Lee, J. K.; Schrock, R. R.; Baigent, D. R.; Friend, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1966.
- ⁸² Ware, W. R.; Lewis, C. J. *Chem. Phys.* **1972**, *57*, 3546.
- ⁸³ Saperstein, D.; Levin, E. J. *Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3560.
- ⁸⁴ Wiczak, W. M.; Latowski, T. *Z. Naturforsch.* **1987**, *42 A*, 1290.
- ⁸⁵ Wiczak, W. M.; Latowski, T. *Z. Naturforsch.* **1991**, *42 A*, 259.
- ⁸⁶ Goswami, D.; Sarpal, R. S.; Dogra, S. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3137.
- ⁸⁷ Behera, P. K.; Mukherjee, T.; Mishra, A. K. *J. Lumin.* **1995**, *65*, 131.
- ⁸⁸ Behera, P. K.; Mukherjee, T.; Mishra, A. K. *J. Lumin.* **1995**, *65*, 137.
- ⁸⁹ Saha, S. K.; Dogra, S. K. *J. Lumin.* **1997**, *75*, 117.
- ⁹⁰ Narwark, O. *Diplomarbeit* Universität Hamburg 1998.
- ⁹¹ Nguyen, T.-Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068.
- ⁹² Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collison, C. J.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 75.
- ⁹³ Zheng, M.; Bai, F.; Zhu, D. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *116*, 143.
- ⁹⁴ Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Tsao, P. H.; Chuang, K. R. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 2375.
- ⁹⁵ Gelinck, G. H.; Warman, J. M.; Staring, E. G. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5485.
- ⁹⁶ Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1289.
- ⁹⁷ Kobayashi, T. *J-aggregates* World Scientific Singapore 1996.
- ⁹⁸ Manas, E. S.; Spano, F. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8087.
- ⁹⁹ Siddiqui, S.; Spano, F. C. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 99.
- ¹⁰⁰ Spano, F. C.; Siddiqui, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 481.
- ¹⁰¹ Spano, F. C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 7.
- ¹⁰² Spano, F. C. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 339.
- ¹⁰³ Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Haverkort, J. E. M.; Wolter, J. H. *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 415.

- ¹⁰⁴ Meskers, S. C. J.; Bender, M.; Hübner, J.; Romanovski, Y.; Oestreich, M.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Bäessler, H. *J. Phys. Chem. A* angenommen.
- ¹⁰⁵ Narwark, O.; Meskers, S. C. J.; Peetz, R.; Thorn-Csányi, E., Bäessler, H. *J. Phys. Chem. A* eingereicht.
- ¹⁰⁶ Hayer, A. *Diplomarbeit* Philipps-Universität Marburg 2002.
- ¹⁰⁷ Kersting, R.; Lemmer, U.; Mahrt, R. F.; Leo, K.; Kurz, H.; Bäessler, H.; Göbel, E. O. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 3820.
- ¹⁰⁸ Schwitzer, B.; Bäessler, H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 173.
- ¹⁰⁹ Bäessler, H. *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15.
- ¹¹⁰ Müller, J. *Dissertation*, Universität Hamburg, 1998.
- ¹¹¹ Mahrt, R. F.; Yang, J.; Greiner, A.; Bäessler, H.; Bradley, D. D. C. *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* **1990**, *11*, 415.
- ¹¹² Ebert, M.; Herrmann-Schönherr, E. O.; Wendorff, J. H.; Ringsdorf, H.; Tschirner, P. *Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 63.
- ¹¹³ Vahlenkamp, T.; Wegner, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1933.
- ¹¹⁴ Klockmann, O. *Dissertation* Universität Hamburg 2000.
- ¹¹⁵ Tian, B.; Zerbi, G.; Schenk, R.; Müllen, K. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3191.
- ¹¹⁶ Hoekstra, A.; Meertens, P.; Vos, A. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2813.
- ¹¹⁷ Stalmach, U.; Schollmeyer, D.; Meier, H. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1327.
- ¹¹⁸ Lhost, O.; Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5279.
- ¹¹⁹ Peetz, R. *Dissertation* Universität Hamburg 2000.
- ¹²⁰ Thorn-Csányi, E.; Praxner, P. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **1997**, *115*, 21.
- ¹²¹ Samuelsen, E. J.; Mårdalen, J. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* Vol. 3, Wiley, 1997.
- ¹²² Halls, J. J. M.; Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; Wu, W.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 498.
- ¹²³ Kobashi, M.; Takeuchi, H. *Macromol.* **1998**, *31*, 7273.
- ¹²⁴ Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 4110.
- ¹²⁵ Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science*, **1998**, *280*, 1741.
- ¹²⁶ Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.

- ¹²⁷ Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108.
- ¹²⁸ Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 142.
- ¹²⁹ Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Macromol* **1992**, *25*, 4364.
- ¹³⁰ Fell, H.; Samuelsen, E. J.; Als-Nielsen, J.; Grubel, G.; Mårdalen, J. *Solid State Commun.* **1995**, *94*, 843.
- ¹³¹ Ho, P. K. H.; Granström, M.; Friend, R. H.; Greenham, N. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 769.
- ¹³² Cao, Y.; Parker, I. D.; Yu, G.; Zhang, C.; Heeger, A. J. *Nature* **1999**, *397*, 121.
- ¹³³ Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
- ¹³⁴ Ho, P. K. H.; Kim, J. – S.; Burroughes, J. H.; Becker, H.; Li, S. F. Y.; Brown, T. M.; Cacialli, F.; Friend, R. H. *Nature* **2000**, *404*, 481.
- ¹³⁵ Parratt, L. G. *Phys. Rev.* **1954**, *95*(2), 359.
- ¹³⁶ Névot, L. ; Croce, P. *Revue de physique appliquée* **1980**, *15*, 761.
- ¹³⁷ Sabelegger, H.; Antonietti, M.; Göltner, C.; Stapff, I. H.; Brink-Spalink, F.; Greiner, A. *Acta Poly.* **1999**, *50*, 391.

9 Anhang

Lebenslauf

Persönliche Daten

Oliver Narwark
geb. am 12.11.1970 in Hamburg
ledig

Ausbildung

Schulbildung 09.1977 - 06.1991 08.1987 - 07.1988	Grundschule und Gymnasium mit Abitur in Hamburg Austauschschüler in Denver, Colorado (USA)
Berufsausbildung 08.1988 - 01.1992	Begleitend zum Abitur: Ausbildung zum Chemisch-Technischen Assistenten in Hamburg
Wehrdienst 04.1992 - 03.1993	Ausbildung zum Horchfunker in Flensburg (Marine)
Hochschulstudium 04.1993 - 09.1998 01.1996 - 03.1996	Chemiestudium (Diplom) an der Universität Hamburg Studienschwerpunkt: Technische und Makromolekulare Chemie Studienaufenthalt; University of Wales in Bangor (UK) ERASMUS-Stipendium
Diplomarbeit 01.1998 - 09.1998	„Photophysikalische und photochemische Untersuchungen von 2,5-disubstituierten 1,4-Divinylbenzol-Oligomeren“ Forschungsstätten: Universität Hamburg (Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi) Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg
Promotion 10.1998 – 08.2002	„Spektroskopische Charakterisierung und Bestimmung der-Morphologie von substituierten 1,4-Divinylbenzol-Oligomeren“ Forschungsstätten: Universität Hamburg (Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi) Philipps-Universität Marburg (Herr Prof. Dr. H. Bäßler) Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg

Ausbildungsbegleitende Tätigkeiten

04.1994 - 04.1997	Studentische Hilfskraft UP. Universal Prints Verlag und Handel GmbH, Hamburg
10.1998 - 04.2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Universität Hamburg und Philipps-Universität Marburg

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Oliver Narwark