

**Guest-Host-Wechselwirkungen
Solvatochromie und Excimerbildung**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Elif Ülkü Arici

aus Istanbul

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation am 15.5.2000 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff
Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Bässler

Tag der mündlichen Prüfung am 27.6.2000

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Solvatochromieeffekt	5
2.2 Relaxationsmöglichkeiten angeregter Zustände	8
2.2.1 Allgemeines	8
2.2.2 Excimeremission	11
3 Experimentelles	16
3.1 Materialien	16
3.1.1 Chromophore	16
3.1.2 Matrixpolymere	18
3.2 Probenpräparation	19
3.3 Meßmethoden	19
3.3.1 Oberflächenprofilanalyse	19
3.3.2 UV-VIS-Spektroskopie und Time-Drive-Messungen	20
3.3.3 Statische-Fluoreszenz-Spektroskopie	21
3.3.4 Difference Scanning Calorimetry (DSC) und Alterungsexperimente	23
4 Ergebnisse und Diskussion	26
4.1 Optisches Verhalten der Guest-Host-Systeme mit niedrigem Chromophoranteil / Solvatochromieeffekte	26
4.1.1 Absorption- und PL-Verhalten in Lösungen	26
4.1.2 Absorption- und PL-Verhalten in Filmen	29
4.1.2.1 Positiver Solvatochromieeffekt in Cou-334-Blends	29
4.1.2.2 Negativer Solvatochromieeffekt in Blends eines Pyridinium-N-phenolat- Betainfarbstoffs	31
4.1.2.3 Solvatochromieeffekt und Dielektrizitätskonstante	31
4.1.2.4 Emissionsverhalten und Solvatochromieeffekt	32
4.1.3 Kurze Zusammenfassung des Kapitels	35
4.2 Optisches Verhalten der Guest-Host-Systeme mit hohem Chromophoranteil / Excimerbildung	36
4.2.1 Konzentrationsabhängigkeit	37
4.2.2 Präparationsabhängigkeit	40

4.2.3	Temperaturabhängigkeit	43
4.2.4	Abhängigkeit von der Chromophorenbeweglichkeit	44
4.2.5	Diskussion der erhaltenen Ergebnisse	48
4.3	Langzeitmessungen / Lichtinduzierter Abbau der Excimeremission	49
4.3.1	Langzeitmessungen an Cou-334/PVP-Blends	50
4.3.1.1	Absorptions- und PL-Verhalten	50
4.3.1.2	Reversibilität	52
4.3.1.3	Abhängigkeit von der Chromophorbeweglichkeit	54
4.3.1.4	Kurze Diskussion des intermolekularen Excimerabbaus	55
4.3.2	Intramolekulare Excimerbildner	59
4.3.2.1	Optisches Verhalten von [2.2] Paracyclophanderivat in Filmen	60
4.3.2.2	Bestrahlungszeitabhängige Veränderungen	62
4.3.2.3	Abschätzung der Mobilität des CPD durch Computersimulationen	64
4.3.2.4	Experimenteller Vergleich	68
4.3.2.5	Kurze Diskussion des Kapitels	69
4.4	Alterungsexperimente	70
4.4.1	Vorversuche	71
4.4.1.1	Verträglichkeit	71
4.4.1.2	Optimierung der physikalischen Alterungsparameter	72
4.4.2	Alterung im kalorimetrischen Experiment	74
4.4.3	Einfluß der Alterung auf PL-Verhalten	76
4.4.4	Kurze Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse	82
5	Zusammenfassung	83
6	Literaturverzeichnis und Anmerkungen	86
7	Anhang	91
7.1	Cumarin-334	91
7.2	RE 249	92
7.3	PSA	97

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den matrixabhängigen Emissionseigenschaften von Chromophoren in polymeren Matrices. Die sogenannten Guest-Host-Systeme, bei denen ein oder mehrere Chromophore in eine Polymermatrix eingemischt sind, finden Anwendung u.a. bei optischen Datenspeichern, im Bereich nicht-linearer optischer Eigenschaften, z.B. elektrooptische Modulator, aber auch im Bereich der organischen Leuchtdioden (LED), deren Einsatz in der modernen Displaytechnologie liegt.

Seit den Arbeiten von Tang et. al und Fried et. al. über lichtemittierende Dioden auf der Basis von Polymeren [1,2] konzentriert sich die Forschung auf mögliche Anwendungen von Polymeren in Bereichen der Photovoltaik und der organischen Leuchtdioden. Letztere können eine Marktlücke ausfüllen, die die konventionellen anorganischen Halbleiter nicht zu besetzen vermögen. Die polymeren Materialien bieten besondere Vorteile: sie lassen sich relativ einfach zu dünnen, großflächigen Filmen verarbeiten, so daß der Aufbau großflächiger Displays und Bildschirme möglich ist. Die Emissionswellenlänge ist durch gezieltes Materialdesign im ganzen Spektralbereich einstellbar.

Alternativ zu reinen Polymeren können auch molekular dotierte Polymere (Guest-Host-Systeme) verwendet werden [3, 4, 5, 6]. Hier werden ein oder mehrere Chromophore in geeignete polymere Matrices eingelagert. In solchen Systemen ist die Matrix für die Filmbildung verantwortlich. Durch die Auswahl des Chromophors kann der Emissionswellenlängenbereich festgelegt werden. Bisher konnten verschiedene Systeme realisiert werden, die je nach Emittertyp, Matrixmaterial und Betriebsbedingungen Emission im gesamten sichtbaren Spektrum liefern. Sogar weiß emittierende LEDs sind schon hergestellt worden [7].

Relativ wenig untersucht wurde bisher, welchen Einfluß eine Wechselwirkung der Polymermatrix mit dem Chromophor auf die Emissionseigenschaften hat. Durch Lichtanregung ändert sich bekanntermaßen die Elektronenverteilung des Chromophors. Es ist zu erwarten, daß die Umgebung des Chromophors sich dann auch so verändert, daß z.B. der angeregte Zustand stabilisiert wird. Das Ausmaß der Stabilisierung hängt von vielen Faktoren ab.

Lebensdauer des angeregten Zustands, Stärke und Art der Wechselwirkung mit der Umgebung sind primäre Faktoren, die das Emissionsverhalten eines Systems bestimmen.

Weitere Faktoren, die ausschlaggebend für Umorientierungsprozesse um ein angeregtes Chromophor sind:

- Mobilität des untersuchten Systems
 - a) Translatorische und rotatorische Diffusion der stabilisierenden Gruppen
abhängig von:
 - a₁) Temperatur und molekularer Beweglichkeit der Matrix
 - a₂) Größe und Form des angeregten Chromophors
 - a₃) Freies Volumen
 - b) Käfigeffekt durch Komplexierung des angeregten Chromophors

- Heterogenität des untersuchten Systems
 - a) Makroskopische Heterogenität des Systems
 - a₁) Gradient des absorbierten Lichts
 - a₂) Konzentration der Fremdteilchen, die Emissionen löschen (in manchen Fällen Sauerstoff)
 - b) Morphologische Inhomogenitäten (Polymerblends, Teilkristallinität..)
 - c) Mikroskopische Heterogenität des Systems (Verteilung des freien Volumens, oder der stabilisierenden Seitengruppen im Polymer..)

- Veränderungem im System während der Anregung (Photochemie..)

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das konzentrationsabhängige Photolumineszenz-Verhalten in Polymerfilmen untersucht und mit dem Photolumineszenz-Verhalten in Lösungen verglichen. Vorrangiges Ziel war es hierbei, den Einfluß der Chromophorbeweglichkeit auf das optische Verhalten einzuordnen. Guest-Host-Wechselwirkungen in Polymerfilmen unterscheiden sich von den Wechselwirkungen in Lösungen, weil die Mobilität in den Filmen stark reduziert ist [8-10].

Beim Vergleich der Absorptions- und Photolumineszenzspektren einer Substanz in Lösung wurde schon vor langer Zeit beobachtet, daß das Lösungsmittel eine Veränderung der Lage, der Intensität und der Form der Banden bewirkt [11].

Kapitel 4.1 befaßt sich mit der Frage, ob ähnliche Solvatochromieeffekte auch in festen Lösungsmitteln zu erwarten sind. Als Sondenmolekül wurde ein Laserfarbstoff (Cumarin-334) ausgewählt, der ein großes Dipolmoment im Grundzustand besitzt, luftstabil und thermisch belastbar ist. Außerdem führt er beim Einbetten in unterschiedlichen Polymermatrices zu homogenen, amorphen Filmen.

Ein weiterer wichtiger Unterschied der Guest-Host-Wechselwirkungen zwischen Filmen und Lösungen ist, daß die Wechselwirkungen in Polymerfilmen nicht einheitlich sind [10/12]. Chromophore, welche in Filmen statistisch verteilt sind, können leichter Dimere oder höhere Assoziate bilden. Da die Stabilisierung eines angeregten Chromophors nicht nur durch eine Wechselwirkung mit der Matrix, sondern auch durch ein weiteres Chromophor erfolgen kann, wurden konzentrationsabhängige Photolumineszenz-Untersuchungen an Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität durchgeführt. Bei der Assoziatbildung spielen neben den kinetischen Faktoren auch Probenpräparation, Vorgeschichte und Meßbedingungen eine wesentliche Rolle. Welche Auswirkungen diese Parameter auf das Emissionsverhalten von Cumarin-334 in Filmen und Lösungen hat, wird in Kapitel 4.2 charakterisiert.

Durch Einbettung eines Chromophors in einen Polymerfilm können photophysikalische und photochemische Quenching-Prozesse oft viel leichter stattfinden. Sogar in Poly(methyl methacrylat) (PMMA), das als inertes organisches Polymer gilt, wurde entdeckt, daß der Phosphoreszenzzerfall von Benzophenon keinen einfachen exponentiellen Ablauf zeigt [10]. Typische chemische Reaktionen in Polymerfilmen sind Degradierung, Crosslinking induziert durch Wärme, Photodimerisation und Photoisomerisation. Durch Langzeitbestrahlungen in Filmen und Lösungen wurden Auswirkungen möglicher Quenching-Prozesse auf das Photolumineszenz-Verhalten untersucht.

Die Morphologie der amorphen Filme ist mit weiteren Inhomogenitäten verbunden, die durch den Polymerfilm allein verursacht sind: Das Polymer besitzt Leerstellen und eine Verteilung des sog. freien Volumens. Die Größe des freien Volumens kann lokale molekulare Bewegungen begünstigen oder verhindern.

Dadurch kann die Wechselwirkung des Chromophors mit der Umgebung stärker oder schwächer ausfallen, was sich durch photochemische und photophysikalische Prozesse verfolgen läßt [13, 14, 15]. Haben Assoziate emissiven Charakter, wie im Falle von Cumarin-334, kann man sich dies zunutze machen, um unterschiedliche freie Volumenverteilungen in polymeren Filmen sowie ihre Abhängigkeit von präparativen Faktoren zu bestimmen. Man kann aber auch durch gezielte Veränderung der freien Volumenverteilung die emissiven Eigenschaften eines Systems ändern. Wie das im Falle von Cumarin-334 geschieht, und welche Folgen diese Veränderungen auf sein Emissionsverhalten haben, wird in Kapitel 4.4 betrachtet.

2 *Theoretische Grundlagen*

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen, die zum tieferen Verständnis der vorliegende Arbeit notwendig sind, dargestellt werden. Im Abschnitt 2.1 erfolgt zunächst eine kurze Einführung in die Solvatochromieeffekte der Guest-Host-Systeme. Abschnitt 2.2 befaßt sich mit den Relaxationsmöglichkeiten der angeregten Zustände.

2.1 Solvatochromieeffekt

Beim Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren eines Farbstoffs in unterschiedlichen Lösungen wurde schon vor langer Zeit beobachtet, daß das Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluß auf Lage, Intensität und Form der Banden hat [1].

Ursache der Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenlänge von Lichtabsorption und -emission ist die unterschiedliche Stabilisierung von Grund- und Anregungszustand durch zwischenmolekulare Kräfte, die zu einer Vergrößerung oder Verminderung der Anregungsenergien führen kann (Solvatochromieeffekt). Diese Effekte hängen im wesentlichen von der Relaxationszeit τ_r für die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle, die das Gelöste umgeben, und von der Lebenszeit τ_A des Moleküls im angeregten Zustand ab [1]. Da in Flüssigkeiten τ_r viel kleiner ist als τ_A , können sich die Lösungsmittelmoleküle umorientieren und einen angeregten Zustand niedriger Energie stabilisieren. Abb.2.1-1 stellt die Stabilisierung des Grundzustands S_0 und der angeregten S_1 -Zustände durch Solvatochromie dar.

Im S_0 -Zustand ist der Farbstoff durch die attraktive Wechselwirkung mit seiner Umgebung energetisch stabilisiert. Gelangt dieses Molekül durch Absorption eines Lichtquants in einen angeregten S_1 -Zustand, bleibt seine Umgebung zunächst unbeeinflußt. Während der Lebensdauer des angeregten Zustands findet eine Umorientierung des Lösungsmittels statt, durch die der angeregte S_1 -Zustand energetisch abgesenkt wird. Vom relaxierten S_1 -Zustand kann das Molekül durch Photolumineszenz in den Grundzustand S_0 zurückkehren, der durch die Reorientierung des Lösungsmittels erneut stabilisiert wird.

Die Lage der Absorptionsmaxima verschiebt sich in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität bathochrom oder hypsochrom, weil die unterschiedliche energetische Stabilisierung von Grund- und Anregungszustand durch zwischenmolekulare Kräfte, zu einer Vergrößerung oder Verminderung der Anregungsenergien führen kann.

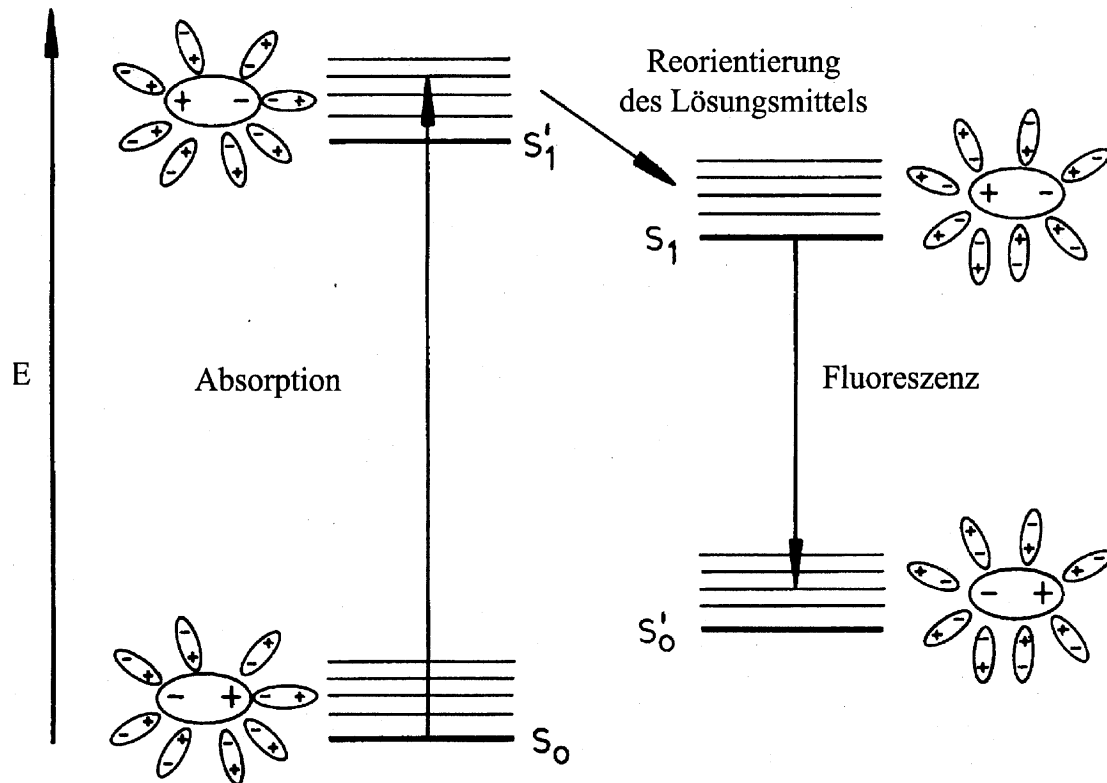


Abbildung 2.1-1: Schematische Darstellung des Solvatochromieeffekts

Je nachdem, ob der Grundzustand oder der angeregte Zustand des Gelösten mit zunehmender Lösungsmittelpolarität stärker stabilisiert wird, verschiebt sich dessen Absorptionsspektrum hypsochrom oder bathochrom.

Stabilisierung des Gelösten durch Lösungsmittel erfolgt durch nichtspezifische und spezifische Wechselwirkungen. Zu den nichtspezifischen Wechselwirkungen gehören beispielsweise Ion/Dipol-, Dipol/Dipol-, Dipol/induzierter Dipol- und Dispersionskräfte. Diese Kräfte können mit den makroskopischen physikalischen Kennzahlen des Lösungsmittels, wie ihre relative Dielektrizitätszahl ϵ_r , ihr permanentes Dipolmoment μ oder ihren Brechungsindex n erfaßt werden.

Elektronenpaar-Akzeptor, Elektronenpaar-Donor-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen gehören zu den spezifischen Wechselwirkungen. Sie finden in der unmittelbaren Nähe des Gelösten statt und können mit den makroskopischen physikalischen Kennzahlen des Lösungsmittels nicht erfaßt werden. Deswegen wurden empirische Parameter (z.B. $E_T(30)$ -Werte) zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität eingeführt. Hohe $E_T(30)$ -Werte entsprechen einer hohen Lösungsmittelpolarität bzw. einem hohen Solvationsvermögen.

Die $E_T(30)$ -Werte entsprechen den nach der Gleichung (1) berechneten molaren Anregungsenergien des Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffes (Abb.2.1-2), welcher in gängigen Lösungsmitteln gut löslich ist, und sich als ein Indikatorfarbstoff zur UV/Vis-spektroskopischen Bestimmung von empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität eignet [2,3].

$$E_T(30)(\text{kcal mol}^{-1}) = hcN_A/\lambda_{\max} \quad (1)$$

$$= 28591/\lambda_{\max} [\text{nm}]$$

Bei der Anwendung der $E_T(30)$ -Werte geht man davon aus, daß die Beiträge der verschiedenen zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte zur Gesamtsolvation des Indikatorfarbstoffs in etwa gleich jenen sind, welche die Solvation der gelösten Teilchen bewirken.

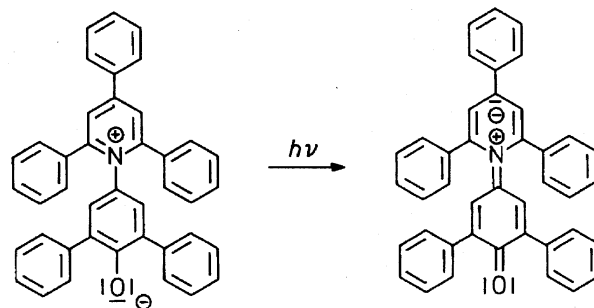


Abbildung 2.1-2: Chemische Struktur des Pyridinium-N-phenolat- Betainfarbstoffs

Die mikroskopische Umgebung eines jeden Moleküls in einem Polymerfilm ist durch den Zufall bestimmt. Im Gegensatz zu Lösungen ist die Solvation der elektronischen Grund- und Anregungszustände für jedes der identischen Moleküle verschieden. Dadurch kommt es zu einer Überlagerung von Absorptions- und Emissionsspektren der Einzelmoleküle und es resultieren die für amorphe Systeme charakteristischen inhomogen verbreiterten Banden. Ob Solvatochromieeffekte in festen Matrices das Emissionsverhalten beeinflussen, ist eine offene Frage, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird.

2.2 Relaxationsmöglichkeiten angeregter Zustände

2.2.1 Allgemeines

In diesem Kapitel werden die photophysikalischen Prozesse behandelt, die bei der Desaktivierung eines elektronisch angeregten Zustands eine Rolle spielen können. Im Unterschied zu photochemischen Prozessen bleibt die chemische Identität der betroffenen Moleküle bei photophysikalischen Prozessen nach der Energierelaxation erhalten. Die relative Bedeutung der verschiedenen Prozesse hängt sowohl von der Molekülstruktur als auch von der molekularen Umgebung ab. Die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie kann sowohl in Form von Strahlung (Emission) als auch strahlungslos abgegeben werden oder aber in bimolekularen Prozessen auf andere Moleküle übertragen werden [5].

Abbildung 2.2-1 zeigt typische photophysikalische Prozesse eines isolierten Moleküls (Jablonski-Diagramm). Der Singulett-Grundzustand S_0 und die angeregten Zustände S_1 und S_2 sowie der Triplettzustand T_1 sind schematisch dargestellt. Die Rotationsniveaus in den einzelnen Schwingungszuständen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

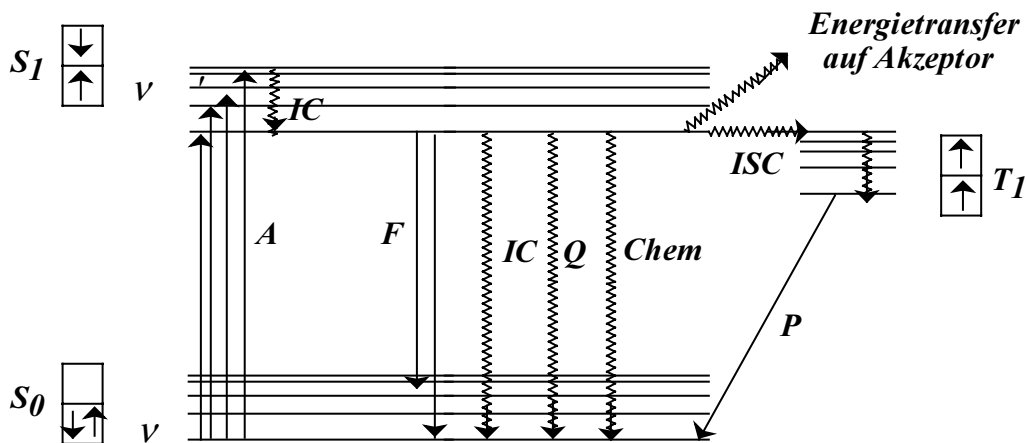


Abbildung 2.2-1: Jablonski-Diagramm für einen Chromophor mit drei elektronischen Zuständen (S_0 , S_1 und T_1). Absorptions- und Emissionsprozesse sind durch gerade Pfeile und strahlungslose Prozesse durch Wellenlinienpfeile gekennzeichnet.

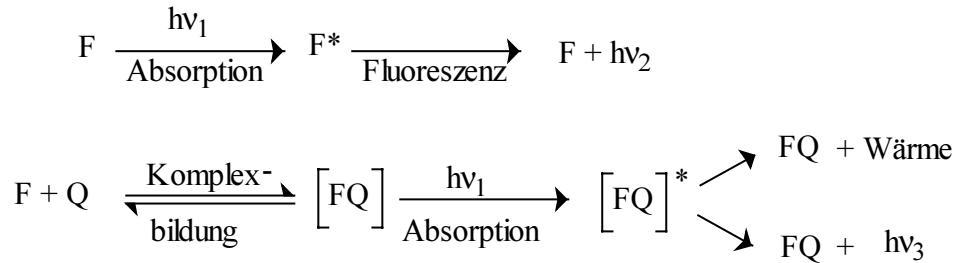
Gelangt ein Molekül durch Absorption (A) eines Lichtquants in einen angeregten Schwingungszustand des angeregten Elektronenzustands S_1 , so erfolgt durch die Abgabe der überschüssigen Energie an die Umgebung eine Schwingungsrelaxation (IC) zum Schwingungsgrundzustand von S_1 . Vom schwingungsfreien S_1 -Zustand kann das Molekül durch Fluoreszenz (F) in den Grundzustand S_0 zurückkehren oder in einem Interkombinationsübergang (ISC) in den Triplettzustand T_1 gelangen. Der ISC-Übergang ist spinverboten, d.h. T_1 wird nur mit geringer Quantenausbeute besetzt. Die Desaktivierung ist wiederum mit einer Spinumkehr verbunden und kann entweder strahlungslos (ISC) oder über Phosphoreszenz erfolgen.

Im Jablonski-Diagramm erkennt man die Vielzahl der Relaxationskanäle [4], die in Konkurrenz zur strahlenden Relaxation stehen. An dieser Stelle werden nur einige orientierende Bemerkungen zu dieser Problematik gemacht. Die Lebensdauer des angeregten Triplett-Zustands ist so lang ($\tau=10^{-8}$ bis 10 s), daß bei Raumtemperatur in der Regel eine nichtstrahlende Relaxation zu erwarten ist (z.B. durch strahlungslose Löschung bei Anwesenheit von Sauerstoff). Durch innere Umwandlung (IC) und anschließende Schwingungsrelaxation ist eine strahlungslose Desaktivierung von S_1 nach S_0 auch möglich ($\tau=10^{-12}$ bis 10^{-7} s). Ein weiterer Konkurrenzprozeß zur Fluoreszenz ist die Energieübertragung auf ein benachbartes Molekül, z.B. durch Stoß, wobei die Emission unterbleibt (Quenching Q). Auch photochemische Prozesse im angeregten Zustand können die Emission verhindern (Chem).

Neben den monomolekularen Prozessen der Emission und der strahlungslosen Desaktivierung spielen auch bimolekulare Desaktivierungsmechanismen eine wichtige Rolle, bei denen die Anregungsenergie von einem Molekül auf ein anderes übertragen wird [6]. Erfolgt die Unterdrückung der Emission durch Energieübertragung, spricht man von Quenching. Ist bei einem bimolekularen Prozeß nicht die Desaktivierung, sondern die Anregung desjenigen Moleküls von Interesse, das die abgegebene Energie aufnimmt, so spricht man von Sensibilisierung. Beide Prozesse sind vom photochemischen Standpunkt aus gleich und entstehen durch Energietransfer von einem Donormolekül auf ein Akzeptormolekül.

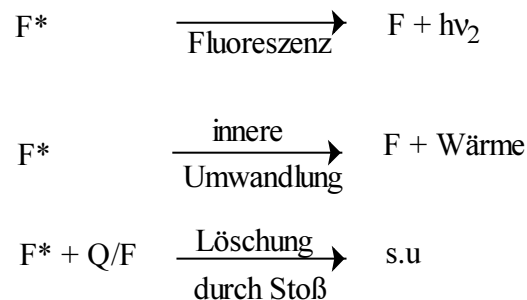
Um Energie von dem angeregten Molekül aufnehmen zu können, müssen das Chromophor und Quencher Q in Kontakt treten. Dabei können beide entweder einen Komplex [FQ] bilden oder aber die Wechselwirkung erfolgt über einen Stoßprozesse. Entsprechend unterscheidet man zwei Arten der Fluoreszenzlöschung:

Bei der statischen Fluoreszenzlöschung stehen zwei Prozesse in Konkurrenz:

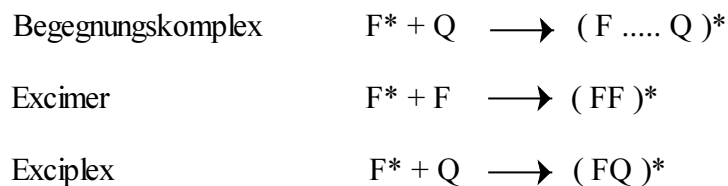


Die zweite Reaktion ist für die Löschung der F*-Emission verantwortlich: Chromophor und Quencher bilden im Grundzustand einen Komplex. Durch diese Komplexbildung wird die Gesamtzahl der zu Emission bei ν_2 beitragenden Moleküle verringert.

Erfolgt die Desaktivierung des angeregten Chromphors durch einen Stoß, spricht man von dynamischer Fluoreszenzlöschung. Folgende Desaktivierungsprozesse konkurrieren miteinander:

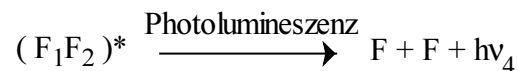
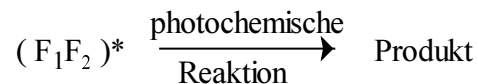
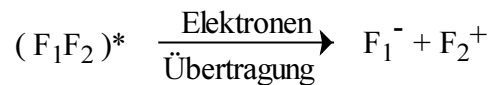
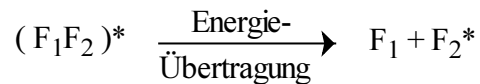
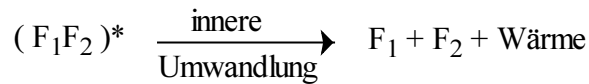


Die Löschung durch Stoß kann über folgende Spezies verlaufen:



Exciplexe und Excimere haben im Gegensatz zu den Begegnungskomplexen eine mehr oder weniger scharf definierte geometrische Struktur. Die beteiligten Molekülebenen sind sandwichartig zueinander geordnet und haben üblicherweise einen Molekülebenenabstand von 0.3 bis 0.4 nm. Für einen Begegnungskomplex gilt dies nicht, die Molekülebenenorientierung und der Abstand zwischen den Stoßpartnern kann in weiten Grenzen variieren.

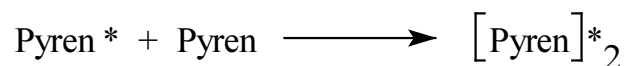
Zur Abgabe ihrer Anregungsenergie haben Begegnungskomplex, Exciplex und Excimer gleiche Möglichkeiten. Diese Möglichkeiten sind beispielhaft für Excimer aufgelistet;



Alle diese Prozesse führen zu einer Löschung des angeregten Zustandes F^* und werden deshalb Desaktivierungsprozesse genannt. Die Bildung von Excimeren spielt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle, deswegen werden die theoretischen Aspekte der Excimeremission ausführlicher geschildert.

2.2.2 Excimeremission

1954 wurde von Förster entdeckt, daß mit zunehmender Konzentration das Fluoreszenzspektrum des Pyrens eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen zeigt [7]. Dieser beruht auf der Bildung eines Dimeren aus einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül:



Angeregte Dimere dieser Art nennt man Excimere („excited dimer“).

Nach der Entdeckung des Konzentrationsumschlags an Pyren schien es so, als ob die Excimerbildung eine spezielle Eigenschaft des Pyrens und einiger seiner Derivate sei. Durch die Variation der Versuchsbedingungen -bei tiefer Temperatur oder beträchtlich höheren Konzentrationen als im Falle von Pyren- wurde von 1962 an eine Excimeremission bei vielen

Aromaten festgestellt (z.B. bei Benzol [8], Naphthalin [9] und Benzantracen[10]). Die Bedingungen für das Auftreten von Excimerfluoreszenz in den später entdeckten Fällen deuten darauf hin, daß hier schwach gebundene Excimere vorliegen, bei denen bereits bei Raumtemperatur die Dissoziation der Chromophorenpaare das Lumineszenzverhalten bestimmen.

Aussagen über die Bindungsstärke der Excimere lassen sich nach dem bei Stevens und Ban [11] dargestellten Potentialkurvenschema treffen. Abb. 2.2.2-1 zeigt schematisch das Potentialkurvenschema für eine Sandwich-Konfiguration des Excimeren in Abhängigkeit vom Molekülabstand r .

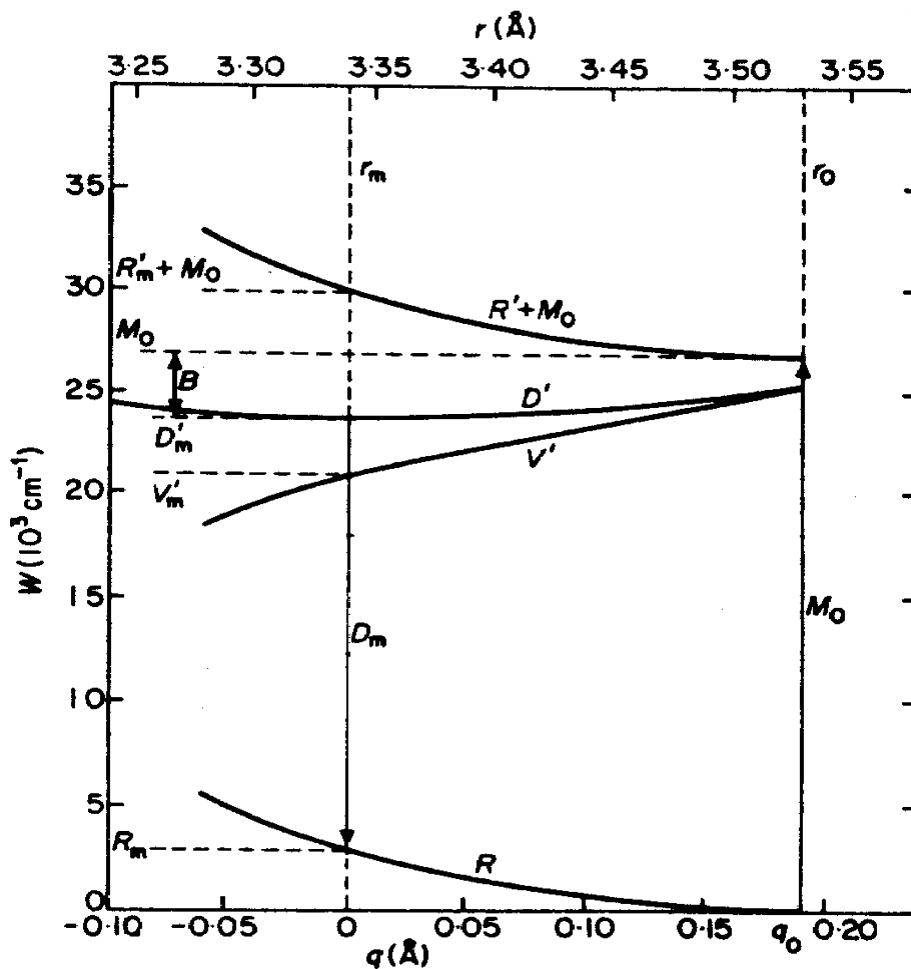


Abbildung 2.2.2-1: Schematische Darstellung der Potentialenergie für eine Sandwich-Konfiguration des Excimeren in Abhängigkeit von dem Molekülebenenabstand r bzw. von der Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes $q (=r-r_m)$

$M_0 =$	Monomeremission
$D_m =$	Excimeremission
$R(r) =$	intermolekulares repulsives Wechselwirkungspotential des Grundzustands
$R'(r) = R(r) =$	intermolekulares repulsives Wechselwirkungspotential des angeregten Zustands und des Grundzustands
$V'(r) =$	stabilisierendes Excimerwechselwirkungspotential des niedrigsten angeregten Zustands (FF)*
$D'(r) =$	Bildungsenergie der Excimeren
$r =$	Abstand der Molekülebenen zweier Chromophore
$q =$	Abweichung des Molekülebenenabstands von dem idealen Sandwich-Konfigurationsabstand für Excimeremission

Die Bildungsenergie $D'(r)$ ist gegeben durch:

$$D'(r) = V'(r) + R'(r)$$

Damit eine Excimeremission energetisch bevorzugt wird, muß $D'(r)$ ein Minimum im angeregten Zustand erreichen. Mit anderen Worten der Parameter $B(r)$ in Abb.2.2.2-1 soll ein Maximum haben.

$B(r)$ ist gegeben durch:

$$B(r) = M_0 - D'(r) = M_0 - V'(r) - R'(r)$$

Dabei müssen zwei Grenzfälle betrachtet werden:

- Wenn die stabilisierende Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren im angeregten Zustand zu schwach ist, findet keine Excimeremission statt. Dann gilt für alle V' -Werte von r :

$$V'(r) > M_0 - R'(r) \quad (\text{z.B. Phenanthrene [11]})$$

- Wenn die Molekülebenen zweier Chromophore durch sterische Hinderung nicht ausreichend dicht beieinander liegen, kann die Excimerformation ebenfalls verhindert werden.

Dann gilt für alle R' -Werte von r :

$$R'(r) > M_0 - V'(r) \quad (\text{z.B. 9,10-Diphenylanthracen [10]})$$

Wenn die Grenzfälle ausgeschlossen sind, dann hat $B(r)$ bei $r = r_m$ ein Maximum.

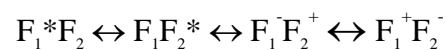
Somit gilt:

$$B = M_0 - D_m - R_m$$

$$B = \Delta E - R_m$$

$\Delta E = M_0 - D_m$ ist die Energiedifferenz zwischen Monomer- und Excimeremission. Die Stärke der Excimerbildung hängt von B ab.

Das stabilisierende Excimerwechselwirkungspotential $V'(r)$ der Excimeren ist durch die Anregungsresonanz zwischen folgenden Konfigurationen gegeben [12]:



Die Ursache für die Stabilität des Excimers $(FF)^*$ ist die gleichmäßige Verteilung der Anregungsenergie auf alle vier Komponente. Von Fall zu Fall können entweder die polaren Ladungsübergangs-Charge-Transfer-Zustände ($F_1^-F_2^+$) oder die unpolaren Mesomerie-Zustände ($F_1^*F_2$) das größere Gewicht besitzen.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren dieser Art führt zu einem neuen, über beide Chromophore ausgedehnten π -Elektronensystem, dessen höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) von höherer Energie ist als das des einzelnen Chromophors. Dessen niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) liegt energetisch niedriger als das des einzelnen Chromophors (Abb. 2.2.2-2).

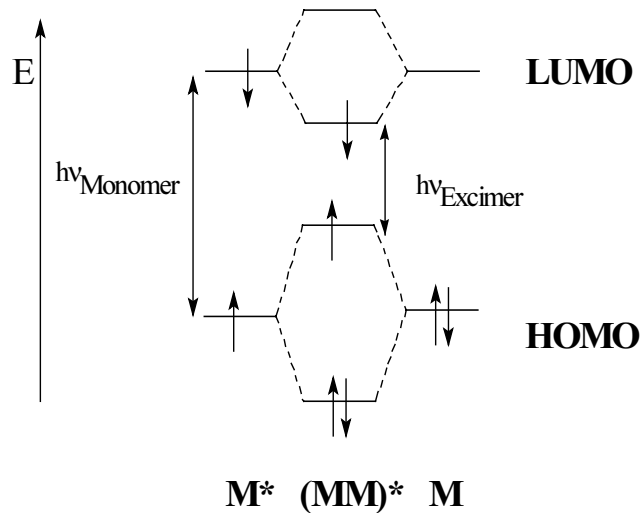


Abbildung 2.2.2-2: MO-Schema für die Excimerbildung

Wegen der Verengung der HOMO/LUMO-Lücke ist die Excimeremission relativ zur Monomeremission bathochrom verschoben [5].

3 Experimentelles

3.1 Materialien

3.1.1 Chromophore

Untersucht wurden ein 7-Aminocumarinderivat und ein [2.2]Paracyclophanderivat. Coumarin-334 ist ein Laserfarbstoff, der in gängigen Lösungsmitteln löslich ist. Er hat ein großes permanentes Dipolmoment (7.2 D), welches in der Molekülebene liegt [1]. Eine Elektronendonator-Gruppe (Amino-Gruppe) ist mit einer Elektronenakzeptor-Gruppe (Carbonylgruppen) über ein konjugiertes System verbunden. Der elektronische Übergang des Coumarin-334 Farbstoffs wird mit einem intramolekularen Charge-Transfer zwischen der Donor- und Akzeptor-Funktion assoziiert. Mit der Anregung ist nun eine Ladungsüberführung zwischen beiden Gruppen verbunden, deren Folge eine wesentliche Änderung des Dipolmoments nach Größe und Richtung im Anregungszustand μ_A ist. Als Konsequenz daraus werden unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und seiner Umgebung in seinem Grundzustand und in seinem angeregten Zustand erwartet.

Im Gegensatz zu anderen 7-Aminocumarinderivaten ist die Aminogruppe des ausgewählten Chromophors sterisch gehindert. Das hat zur Folge, daß ein nichtemissiver angeregter TICT-Zustand (twisted internal-charge-transfer) bei Coumarin-334 (Cou-334) ausgeschlossen ist [2]. Diese Tatsache vereinfacht die Interpretation seines Emissions-verhaltens. Abb.3.1-1 zeigt die intramolekulare ionic nature des Farbstoffes.

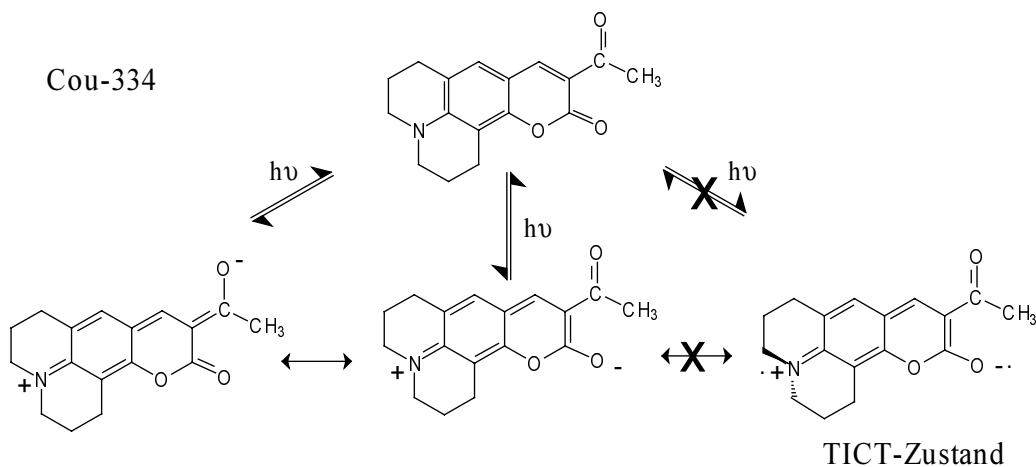


Abbildung 3.3-1: Chemische Struktur von Cou-334 (siehe Text)

Cyclophane sind Verbindungen, in denen zwei Benzol-Gruppen über Methylen-Gruppen sandwichartig verbunden sind. Elektronische Wechselwirkungen zwischen den Fläche-an-Fläche angeordneten aromatischen Ringen und daraus resultierende Emissionseigenschaften sind in dieser Arbeit von besonderem Interesse. Das herausragende Charakteristikum der [2.2]Paracyclophane ist die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen der beiden Benzenringebenen, welche unter Anregung zur intramolekularen Excimerformation führt [3]. Das Cyclophangerüst ist starr. Die Substituenten verleihen dem [2.2]Paracyclophangerüst begrenzte konformative Flexibilität. Deswegen sind sie ideale Modellverbindungen für die Untersuchung des allgemeinen Excimerverhaltens von Guest-Host-Systemen (Abb.3.1-2).

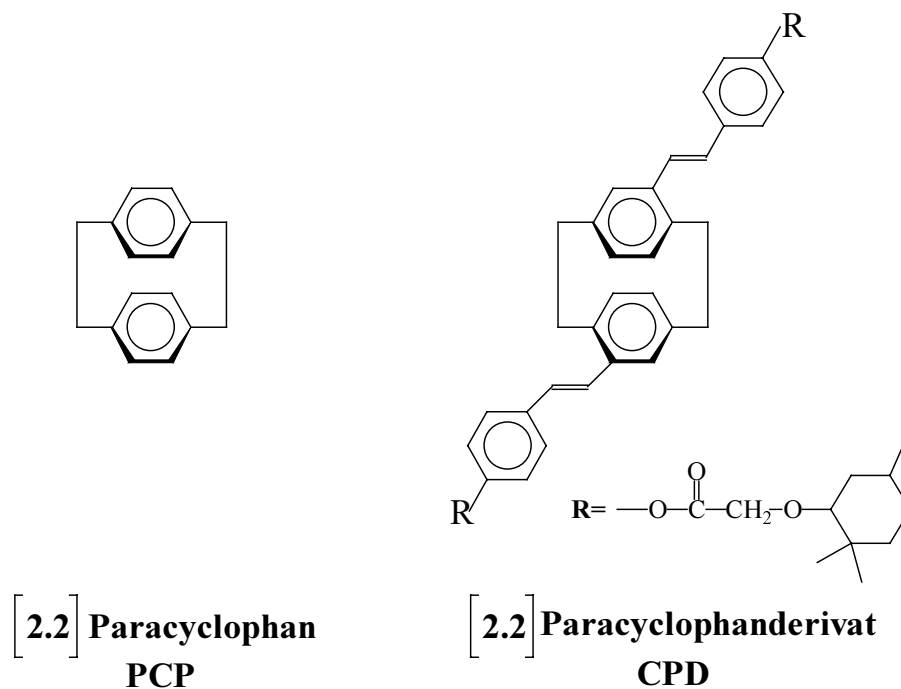


Abbildung 3.1-2: Strukturformeln der untersuchten Cyclophane

Cou-334 und PCP sind kommerziell erhältlich. CPD wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Heitz in Marburg synthetisiert.

3.1.2 Matrixpolymere

Neben den aktiven Komponenten fanden als Matrixpolymere Polysulfon (PSu), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylpyridin (PVP), Polystyrol (PS) und Polynorbornen (PN) Verwendung. PSu, PS und PMMA waren kommerziell erhältlich und wurden durch Umfällen aus Tetrahydrofuran gereinigt. PN und PVP wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Heitz in Marburg zur Verfügung gestellt (Abb.3.1-3).

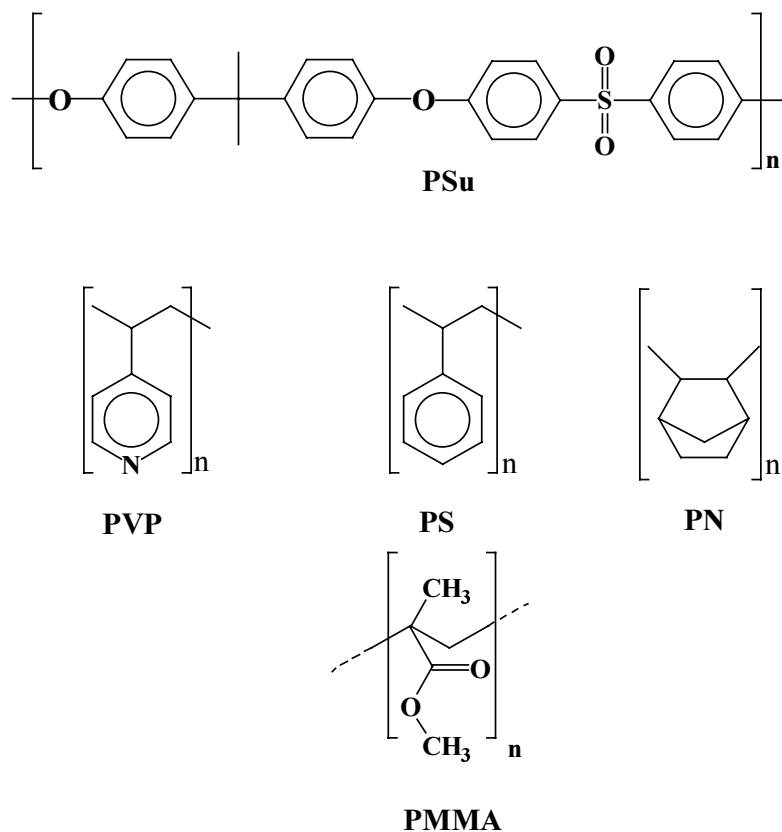


Abbildung 3.1-3: Strukturformeln der verwendeten Polymere

3.2 Probenpräparation

Zur Herstellung der Polymerfilme wurde das Spin-Coating-Verfahren verwendet. Dabei wird eine Lösung des Polymers aufgeschleudert. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß durch Variation der Spin-Coating-Parameter Schichtdicken von wenigen nm-Bereich bis hin zu einigen µm-Bereich eingestellt werden können. Die Filmdicke ist an jedem beliebigen Punkt der Probe gleich. Verwendete Spin-Coating-Parameter sind in der Tabelle 3.2-1 aufgelistet. Die Schichtdicken der untersuchten Filme betragen 70 bis 90 nm.

Bei der Auswahl des Lösungsmittels wurde auf Chloroform verzichtet, weil die Lösungsmittelreste im Film während der Messung photochemische Reaktionen auslösen. Dichlormethan, Cyclohexan und Pyridin wurden je nach Matrix als Lösungsmittel verwendet.

Lösungsmittelanteil [%]	0.1 Gew.-% des Polymerblends
Volumen des aufgeschleuderten Lösung	0.2 ml
Umdrehungszahl [R/min]	3000
Rotationszeit [s]	10

Tabelle 3.2-1: Verwendete Spin-Coating-Parameter

3.3 Meßmethoden

3.3.1 Oberflächenprofilanalyse

Zur Bestimmung der Schichtdicken der Filme wurde ein Surface Profiler (DEKTAK³ST, Firma Veeco Instruments) eingesetzt. Um Schichtdicken von Filmen zu messen, wurden die Filme an verschiedenen Stellen geritzt. Die Profilmessung erfolgte mit einer Diamantnadel (der Spitzenradius betrug 1µm) jeweils zweimal über die Einkerbungen hinweg.

3.3.2 UV-VIS-Spektroskopie und Time-Drive-Messungen

Bei der Absorption im UV/Vis(sichtbaren)-Spektralgebiet, in dem Elektronen vom Grundzustand in ein höheres Niveau angehoben werden, findet eine Ladungsverschiebung im Chromophor statt. Die Intensität des durch eine Probe gehenden Lichts nimmt im Fall einer Absorption exponentiell mit dem zurückgelegten Weg d in der Probe ab.

Dies lässt sich mathematisch wie folgt beschreiben:

$$I=I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$$

(ϵ =molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, c =Konzentration des Chromophors in mol/l)

Ein Absorptionsspektrum lässt sich grob durch den maximalen Wert des Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} und die Wellenlänge $\lambda_{\max,A}$, bei der dieser Wert auftritt, charakterisieren. Bei der Time-Drive-Messung bestrahlt man die Probe bei ihrer $\lambda_{\max,A}$, und verfolgt die Zeitabhängigkeit des ϵ_{\max} .

Für die Messungen wurde das Spektrophotometer Lambda 9 der Firma Perkin Elmer benutzt. In Abb. 3.3.2-1 ist der schematische Aufbau eines UV-Vis-Spektrometers dargestellt.

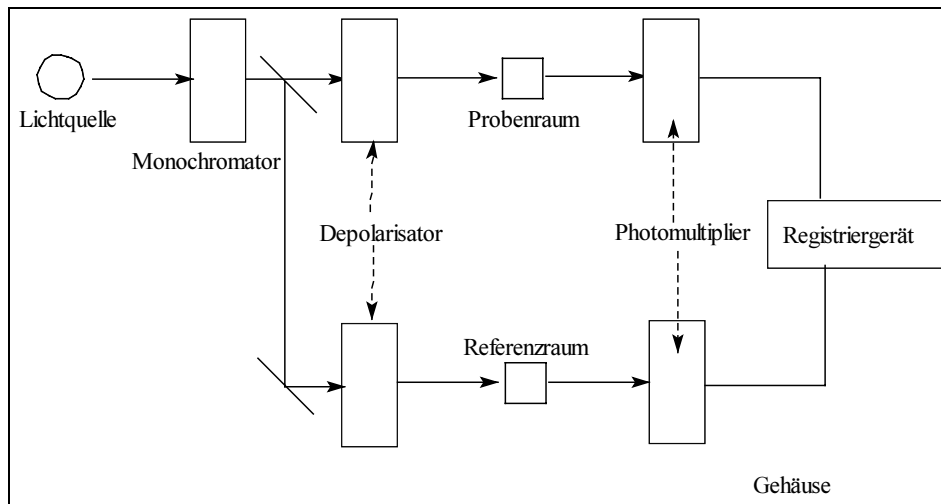


Abbildung 3.3.2-1: Schematischer Aufbau eines UV-Vis-Spektrometers

Den UV/Vis-Absorptionsspektren wurden in dieser Arbeit Informationen über folgende Prozesse entnommen:

- Temperaturabhängigkeit des Absorptionsverhaltens
- Ausmaß der Solvatochromieeffekte
- Änderung der Chromophorenkonzentration durch chemischen Abbau; induziert durch Bestrahlung oder durch Tempern
- Dimerenbildung

3.3.3 Statische-Fluoreszenz-Spektroskopie

Mit einem Spektro-Fluorimeter der Firma Shimadzu (Abb.3.3.3-1) wird die Fluoreszenzstrahlung statisch gemessen. Dabei wird kontinuierlich monochromatisches Licht in eine Probe eingestrahlt. Senkrecht zur Anregungsstrahlung wird die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts wellenlängenabhängig gemessen.

Aus der Messung der Fluoreszenzstrahlung eines Moleküls lassen sich Aussagen über die Eigenschaften des angeregten Chromophors und seiner Umgebung innerhalb seiner Lebensdauer erhalten. Folgende Prozesse können dabei untersucht werden:

- Stoßprozesse, z.B. Excimerbildung
- Energietransfer

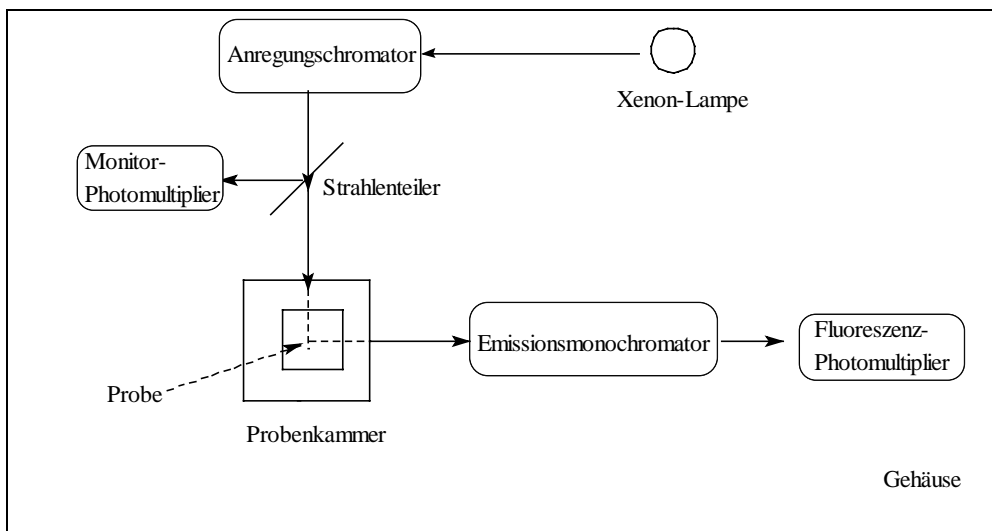


Abbildung 3.3.2-2: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers

Mit einem Spektro-Fluorimeter können auch Anregungsspektren aufgenommen werden, indem man den Monochromator des Detektors auf das Maximum der Emissionsbande einstellt und den gesamten Anregungswellenlängenbereich kontinuierlich durchfährt. Anregungsspektren geben Informationen über diejenigen Absorptionsbanden, die zu der eingestellten Emission führen. Die Aufnahme der Spektren erfolgt im Gegensatz zu Absorptionsmessungen mit dem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer von niederen Energien zu höheren. Wenn Anregungsspektren mit dem UV-Vis-Spektren übereinstimmen, kann man davon ausgehen, daß bei erhöhten Energien keine Zwischenstufen auftreten, die das Emissionsverhalten verändern. Ein Nachteil der Meßmethode ist, daß ab einem bestimmten Konzentrationsbereich verfälschte Spektren erhalten werden. Der Grund liegt an dem experimentellen Aufbau und der hohen Extinktion der untersuchten Substanz. Bei hohem Absorptionsgrad ist die Eindringtiefe des Anregungslichtes in die Küvette deutlich reduziert. Über die volle Länge der Küvette können daher nur Übergänge mit kleiner Oszillatorstärke angeregt werden. Aus diesen erfolgt dann das detektierte Spektrum. In den Bereichen, wo das Spektrum einer verdünnten Lösung nur schwache Banden aufweist, treten in den Spektren der konzentrierten Lösungen Maxima auf (Abb. 3.3.3-2). Solche Effekte treten bei Cou-334- Lösungen ab einer kritischen Konzentration von ungefähr 10^{-3} M auf.

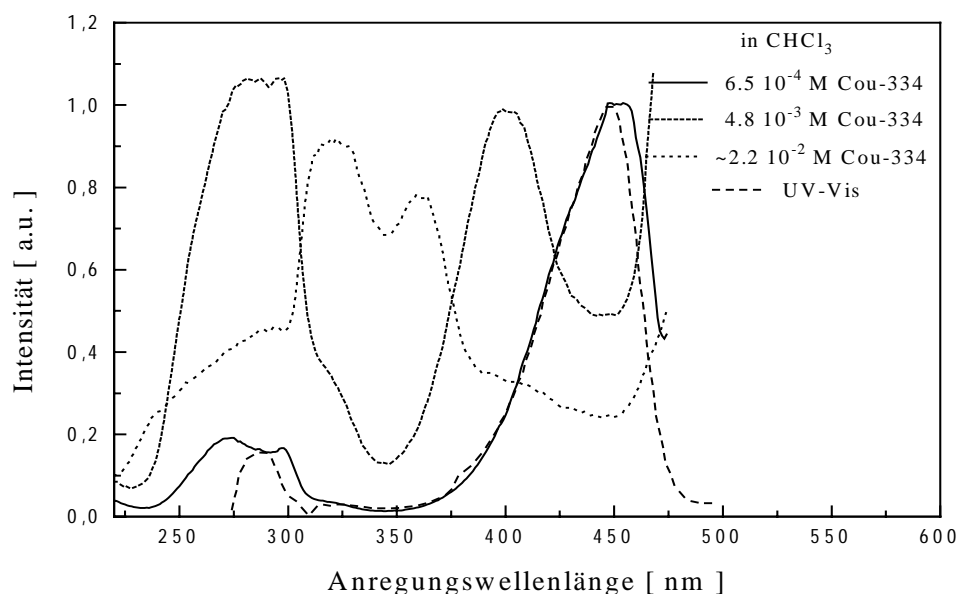


Abbildung 3.3.3-2: *Anregungsspektren von Cou-334 in CHCl_3 zur Darstellung des oberen Konzentrationsbereichs*

Bei den zeitabhängigen Fluoreszenzmessungen wird die Probe beim Absorptions-maximum kontinuierlich angeregt, und die Entwicklung der Emissionsintensität bei einer angegebenen Wellenlänge verfolgt. Mit dieser Meßmethode können Aussagen über die zeitlichen Veränderungen des Photolumineszenzverhaltens in Sekunden-Bereich getroffen werden. Mit anschließenden Photolumineszenz- bzw. Absorptionsmessungen können die lichtinduzierten Veränderungen auf einen der folgenden Prozesse zurückgeführt werden:

- Photochemie
- Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung des Chromophors
- konformative Veränderungen

3.3.4 Difference Scanning Calorimetry (DSC) und Alterungsexperimente

Die DSC-Methode ist eine quantitative kalorimetrische Meßmethode. Das Prinzip der DSC-Methode fordert, daß die Temperaturen von Probe und Referenz (Luft) gleich bleiben. Durch die symmetrische Meßanordnung von Probe und Referenz wirken sich eventuelle Unzulänglichkeiten der thermischen Abschirmung auf beide gleichermaßen aus.

Beide Proben werden mit einer eingestellten Heizgeschwindigkeit $k=\Delta T/\Delta t$, die die gewünschte Temperaturänderung pro Zeiteinheit angibt, getrennt geheizt. Findet in der Probe z.B. eine endotherme Phasenumwandlung statt, muß diese im Vergleich zur Referenz stärker geheizt werden. Die Auftragung der Heizleistungsdifferenz gegen die Temperatur ergibt das DSC-Thermogramm. Den DSC-Thermogrammen wurden in dieser Arbeit folgende Informationen entnommen:

- Bestimmung der Glasübergangstemperaturen

Die Messungen wurden in einem Differentialkalorimeter DSC 30 der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Proben wurden in nicht hermetisch abgeschlossene Aluminiumpfännchen präpariert, die Einwaage betrug zwischen 8 und 10 mg. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden die Proben mit einer Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeit von 10 K/min aufgeheizt und abgekühlt. Als Glasübergangstemperatur wurde der Wert für T_g der zweiten Aufheizkurve angegeben.

- Alterungsexperimente

Kühlt man eine Probe von T_M über T_G auf eine tiefere Temperatur, so nimmt die Kettenbeweglichkeit des Polymers drastisch ab. Die freie Volumenverteilung im Polymer entspricht nicht mehr der idealen thermodynamisch günstigen freien Volumenverteilung (punktierte Verlängerungslinie in Abb. 3.3.3-1). Das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Physikalische Alterung beschreibt das Bestreben des Systems den Gleichgewichtszustand zu erreichen [4-8]. Dieser Prozeß ist im Gegensatz zur chemischen Alterung nicht mit Änderungen des molekularen Aufbaus wohl aber mit Änderungen morphologischer Eigenschaften des Polymers verbunden. Das freie Volumen verringert sich mit zunehmender Alterungsdauer bei T_{Alterung} . Die Reduzierung des freien Volumens führt zu Änderungen mechanischer, dielektrischer und optischer Eigenschaften des Systems. Während der Alterung nimmt die Enthalpie des Systems ebenfalls ab, so daß beim Aufheizen im Bereich des Glasübergangs diese Energie ($\Delta H_{\text{Alterung}}$) zurückgewonnen werden muß [9-11]. Die Lage der Enthalpiepeaks hängt in einem System von der Ausmaß der Alterung ab. Mit zunehmender Alterung verschiebt sich das Maximum der Enthalpiepeaks zu höheren Temperaturen oberhalb der T_G .

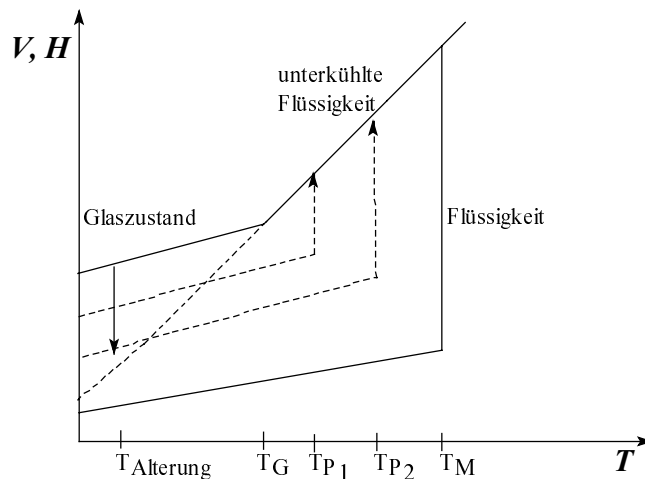


Abbildung 3.3.4-1: Auswirkung der physikalischen Alterung auf das Volumen (V) bzw. die Enthalpie H. T_A Alterungstemperatur, T_G Glasübergangstemperatur, T_{P1} , T_{P2} Maxima der Enthalpiepeaks, T_M Schmelzpunkt

Durch die Bestimmung der Alterungsenthalpien $\Delta H_{\text{Alterung}}$ können Aussagen über die Veränderungen des freien Volumens getroffen werden. ΔH -Werte wurden mit DSC-Messungen bestimmt [12, 13]. Vor den Alterungsexperimenten wurde die thermische Vorgeschichte der Proben durch Tempern für 30 Minuten bei 50°C oberhalb der Glasübergangstemperatur gelöscht. Anschließend wurden die Proben in den auf die Alterungstemperatur vorgeheizten Ofen gestellt, und für die Alterungszeit temperiert. Darauf folgte ein Heizzyklus von der Alterungstemperatur bis 50 K oberhalb der Glasübergangstemperatur. Nach den Alterungsexperimenten wurden die Alterungseffekte der Proben durch Tempern für 1h bei 50°C oberhalb der Glastemperatur gelöscht und die DSC-Messung unter gleichen Bedingungen wiederholt.

Die Auswertung der Meßkurven erfolgt durch Subtraktion der zweiten DSC-Kurve ohne Alterungseffekte von der ersten Kurve mit den Alterungseffekten. Anschließend wurde die Fläche des Peaks der Differenzkurve, welche der Alterungsenthalpie ΔH entspricht, berechnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Optisches Verhalten der Guest-Host-Systeme mit niedrigem Chromophoranteil / Solvatochromieeffekte

Durch die Untersuchung des optischen Verhaltens in Lösung wird zunächst die Richtung des Solvatochromieeffekts bestimmt (positive oder negative Solvatochromie). Chromophore, die in einem amorphen Polymerfilm eingebettet sind, haben in vieler Hinsicht völlig andere optische Eigenschaften als in Lösungen. Die Beweglichkeit, die für die Umorientierung der Umgebung bei einer Verschiebung der Elektronendichte im angeregten Zustand von Bedeutung ist, sollte stark eingeschränkt sein. Außerdem ist anzunehmen, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes durch Zunahme nichtstrahlender Relaxationskanäle verkürzt ist. Deswegen wird anschließend überprüft, ob Solvatochromieeffekte auch in Filmen zu erwarten sind.

4.1.1 Absorption- und PL-Verhalten in Lösungen

Absorptions- und Photolumineszenzspektren von ca. 10^{-5} M Cou-334 in ausgewählten Lösungsmitteln sind in *Abb. 4.1.1-1/2* dargestellt. Die Spektren in unpolaren Lösungsmitteln weisen Banden mit Schwingungsfeinstruktur auf. Im polaren Lösungsmittel dagegen ist die Schwingungsstruktur nicht mehr aufgelöst. Die Verschiebungen der Absorption- und Emissionmaxima zeigen, daß sowohl die Moleküle im Grundzustand als auch Moleküle im angeregten Zustand in polaren Lösungsmitteln besser solvatisiert sind. Das Lösungsmittel mit der höchsten Polarität in der Reihe ist Pyridin. In diesem Medium liegt das Absorptionsmaximum von Cou-334 bei 453 nm. Im unpolarsten Lösungsmittel Cyclohexan ist das Absorptionsmaximum um 33 nm hypsochrom verschoben. In Photolumineszenz-Verhalten (PL-Verhalten) beobachten wir einen gleichen Trend. Cou-334 hat in Pyridin ein PL-Maximum bei 494 nm, in Cyclohexan ist die Lage der PL-Maximum um 31 nm hypsochrom verschoben.

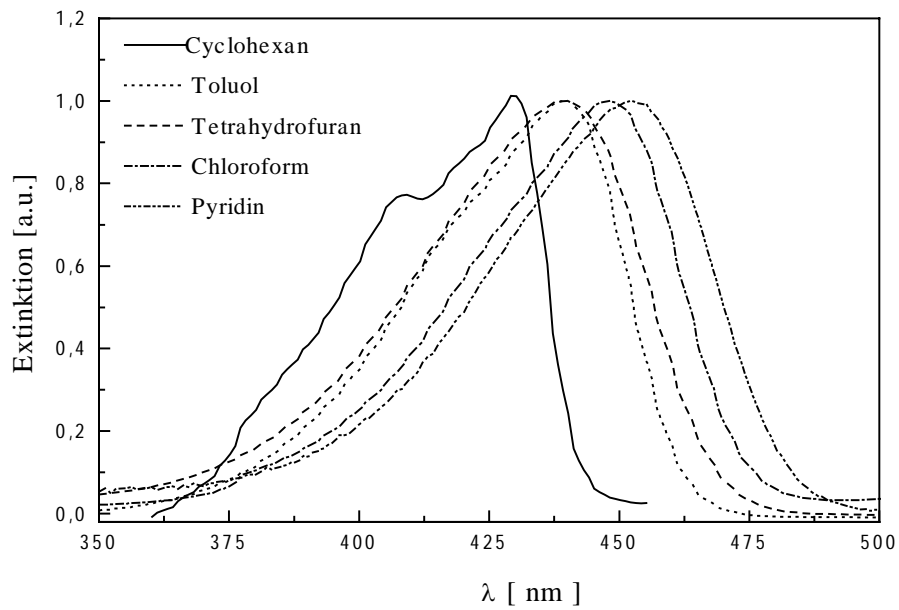


Abbildung 4.1.1-1: UV/Vis-Absorptionsspektren von 10^6 M Cou-334 in verschiedenen Lösungen

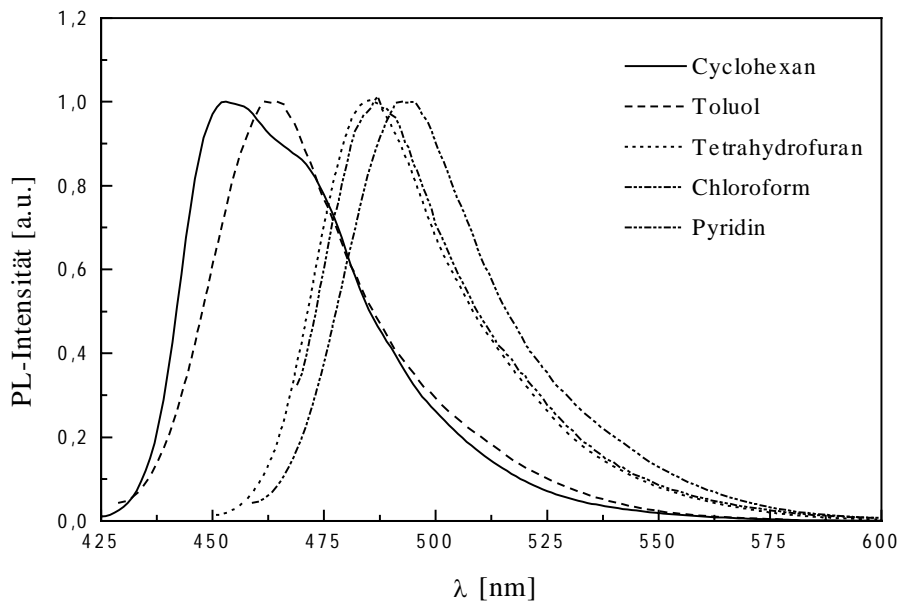


Abbildung 4.1.1-2: PL-Spektren von 10^6 M Cou-334 in verschiedenen Lösungen

Eine bathochrome Verschiebung der Absorption mit zunehmender Lösungsmittelpolarität läßt sich nach *Abb. 4.1.1-3* [1] erklären:

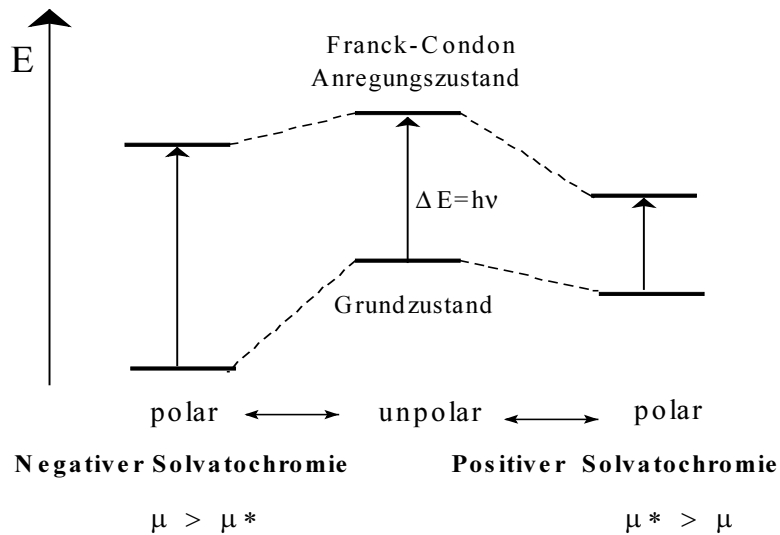


Abbildung 4.1.1-3: Schematische Darstellung der positiven und negativen Solvatochromieeffektes

Das Dipolmoment von Cou-334 im Grundzustand beträgt nach unseren Rechnungen 7.2 D. Im polaren Medium bewirken hauptsächlich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Stabilisierung. Lösungsmittelmoleküle sind im Grundzustand um das Gelöste so orientiert, daß der Grundzustand gut solvatisiert ist. Wenn das Dipolmoment im angeregten Zustand größer als das Dipolmoment im Grundzustand ist, dann haben angeregte Moleküle im Franck-Condon-Zustand partiell orientierte Lösungsmittel. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wird der Franck-Condon-Zustand relativ zum Grundzustand besser stabilisiert. Dies führt zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums wie im Falle von Cou-334 (positiver Solvatochromieeffekt).

Wenn das Dipolmoment im angeregten Zustand kleiner als das Dipolmoment im Grundzustand ist, dann wird ein negativer Solvatochromieeffekt beobachtet, weil der Grundzustand mit zunehmender Lösungsmittelpolarität besser stabilisiert wird als der angeregte Zustand (vergl. 4.1.4-2).

4.1.2 Absorption- und PL-Verhalten in Filmen

4.1.2.1 Positiver Solvatochromieeffekt in Cou-334-Blends

Als Matrixmaterialien wurden Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polysulfon und Polyvinylpyridin verwendet. Das Mengenverhältnis zwischen Cou-334 und Polymermatrix betrug 0.5/99.5.

In *Abb. 4.1.2.1-1* sind die PL-Spektren von jeweils 0.5 Gew.-% Cou-334 in unterschiedlich polaren Polymermatrixen dargestellt. Cou-334 zeigt in PS dabei ein Maximum bei 444 nm. Bei PSu verschiebt sich das Maximum um 2 und bei PVP um 7 nm. Noch stärker ist die Verschiebung bei PMMA zu beobachten, das schon 10 nm relativ zum UV-VIS-Spektrum von Cou-334 in der PS-Matrix verschoben ist.

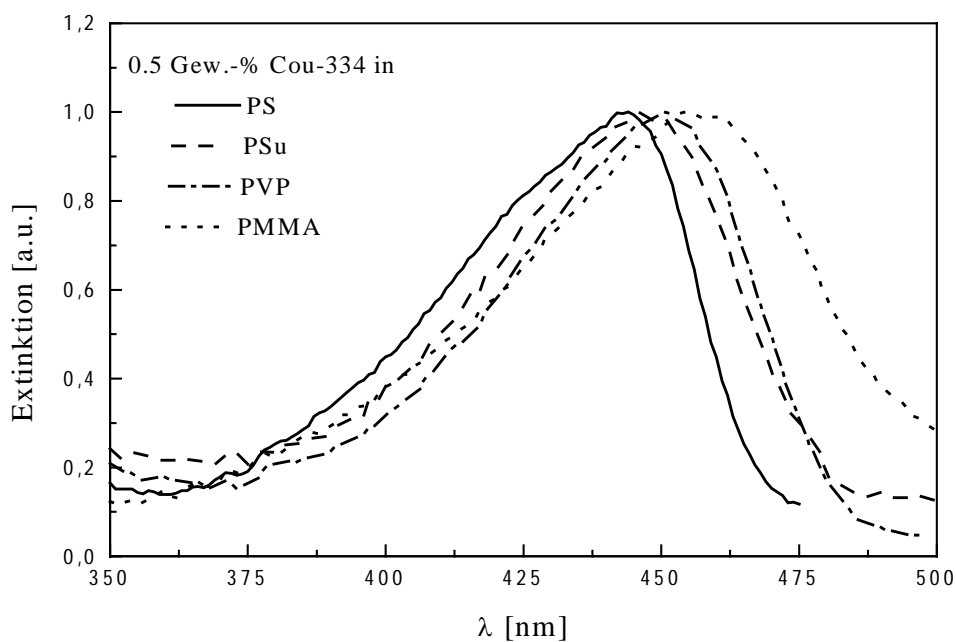


Abbildung 4.1.2.1-1: UV/Vis-Absorptionsspektren von 0.5 Gew.-% Cou-334 in verschiedenen Polymermatrixen

Die Anregungsenergien von Cou-334 ($E_T(\text{Cou-334})$) in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität sind in *Abb. 4.1.2.1-2* dargestellt. Als Parameter für die

Lösungsmittelpolarität wurden die empirischen $E_T(30)$ -Werte verwendet. Hohe $E_T(30)$ -Werte entsprechen einer hohen Lösungsmittelpolarität, bzw einem hohen Solvationsvermögen.

Die Lage der Absorptionsmaxima zeigen eine systematische Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität. $E_T(30)$ -Werte geben gute lineare Korrelationen mit den Anregungsenergien. Auch in Filmen ist ein positiver Solvatochromieeffekt zu beobachten [2].

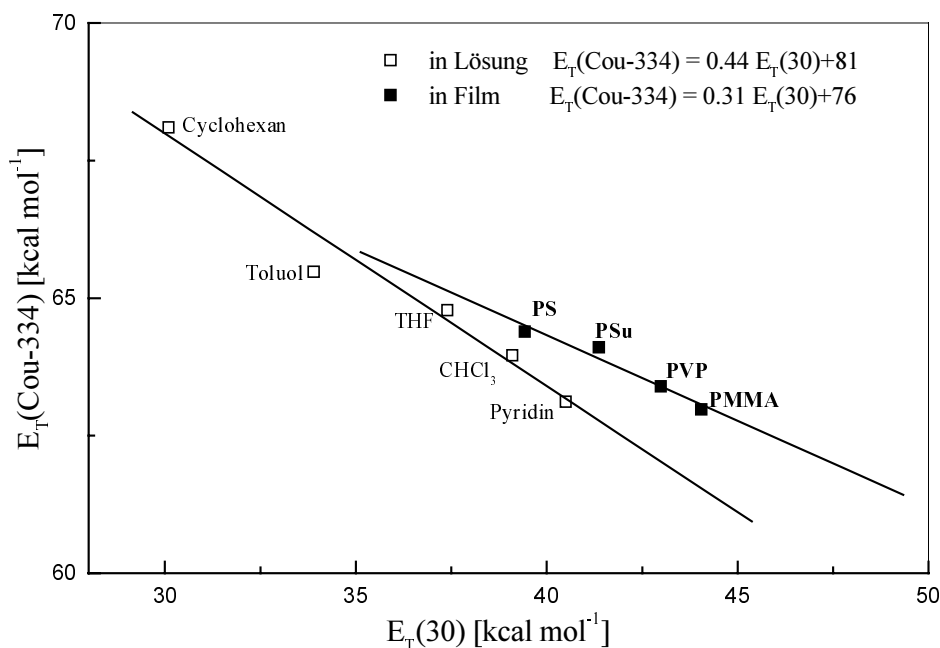


Abbildung 4.1.2.1-2: Verschiebung der Absorptionsmaxima von Cou-334 in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität (Filme und Lösungen)

Die Reduzierung der Anregungsenergien mit zunehmenden $E_T(30)$ -Werten der Matrices ist jedoch nicht so stark wie in Lösungen. In Abbildung 4.1.2.1-2 sind die Steigungen der Ausgleichsgeraden angegeben. Die Steigung der Ausgleichsgerade von Filmen sind um 30% kleiner als die Steigung der Ausgleichsgerade von Lösungen.

4.1.2.2 Negativer Solvatochromieeffekt in Blends eines Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffs

Zur Überprüfung der in den vorangegangenen Kapitel diskutierten relativ schwachen Solvatochromieeffekte in Filmen werden im folgenden mit einem anderen Farbstoff die gleichen Experimente wiederholt. Das Ausmaß der Guest-Host-Wechselwirkung und damit der spektralen Verschiebung hängt sowohl von der Polarität des Lösungsmittels als auch von der Polarität des Chromophors ab. Ein Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoff ist der Indikatorfarbstoff zur Berechnung der $E_T(30)$ -Werte mit negativen Solvatochromie-Eigenschaften und zeigt im Vergleich zu Cou-334 in Lösungen eine stärkere Solvatochromie, so daß auch in Filmen größere hypsochrome Maximumverschiebungen mit zunehmender Matrixpolarität zu erwarten sind.

Tabelle 4.1.2.3-1 zeigt die Absorptionsverschiebungen des Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffs und des Cou-334-Farbstoffes in festen sowie in flüssigen Lösungen. Unabhängig von der Auswahl des Chromophors beobachten wir Solvatochromieeffekte, die in festen Lösungen schwächer sind. Im Falle von Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffs liegt das Absorptionsmaximum bei 725 nm für PS. In der polaren Matrix PMMA verschiebt sich das Maximum um 76 nm hypsochrom.

Der verminderte Solvatochromieeffekt in festen Lösungen ist demnach kein spezieller Effekt des Cou-334-Farbstoffes.

4.1.2.3 Solvatochromieeffekt und Dielektrizitätskonstante

Um zu prüfen, inwieweit die Dielektrizitätskonstante ϵ das Solvationsvermögen des Lösungsmittels beschreibt, wurde im folgenden versucht, ϵ -Werte mit den Absorptionsverschiebungen zu korrelieren. In Tabelle (4.1.2.3-1) sind die Absorptionsmaxima der Chromophore in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgelistet.

Die Solvatochromieeigenschaften der Lösungen werden mit den $E_T(30)$ -Werten viel besser charakterisiert als mit der Dielektrizitätskonstante. Die Korrelation zwischen der Absorptionsverschiebung und der Dielektrizitätskonstante ϵ ist nur mäßig.

	DK (25°C)	λ_{\max} [nm]	
		Cou-334	Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoff
Cyclohexan	2.27	429	928
Toluol	2.43	440	846
Tetrahydrofuran	7.39	440	781
Chloroform	4.70	448	732
Pyridin	12.30	450	704
PS	2.49	444	725
PSu		446	691
PVP		451	665
PMMA	3.00	454	649

Tabelle 4.1.2.3-1: Korrelationen zwischen der Absorptionsverschiebungen der ausgewählten Chromophore und der Dielektrizitätskonstante (DK) [3] bzw. der $E_T(30)$ -Werte [1,4] des Lösungsmittels

Es fällt auf, daß keine lineare Korrelation zwischen beiden Größen existiert, was dadurch zu erklären ist, daß die Solvation in der unmittelbaren Nähe des Chromophors stattfindet und nicht mit makroskopischen Größen erfaßbar ist.

4.1.2.4 Emissionsverhalten und Solvatochromieeffekt

Die Verschiebung der Cou-334-Photolumineszenz zeigt je nach Matrix den gleichen Trend wie im Absorptionsverhalten*. Cou-334 zeigt in PS dabei ein Maximum bei 473 nm. Bei PSu verschiebt sich das Maximum um 10 nm. Noch stärker ist die Rotverschiebung bei PMMA und bei PVP zu beobachten. Die Maxima sind um 26 nm relativ zu PL-Spektrum von Cou-334 in PS-Matrix verschoben.

Die beobachteten Effekte können außer mit der Solvatochromie auch mit einer anderen Relaxation in Verbindung gebracht werden. Der Grund liegt in der mikroskopischen Heterogenität der amorphen Filme.

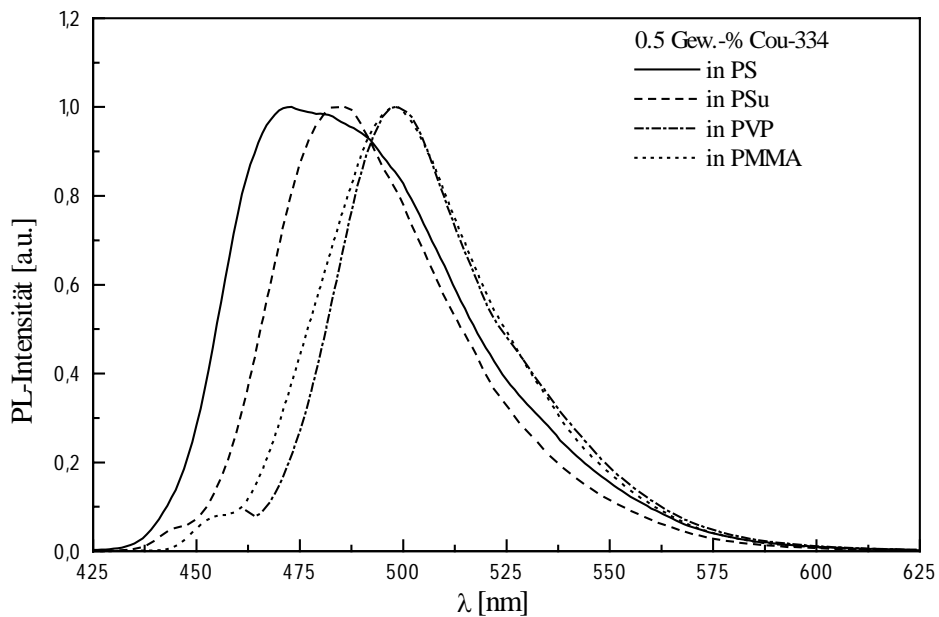


Abbildung 4.1.2.4-1: PL-Spektren von 0.5 Gew.-% Cou-334 in unterschiedlichen Polymeren

Ist das Host-Gitter um jeden Chromophor gleich, dann ist die Stabilisierung durch die Solvatochromie für jedes Farbstoffmolekül gleich und ihre Spektrallinien fallen zusammen. Dieses Verhalten ist bei verdünnten Lösungen zu erwarten. Im Gegensatz zu Lösungen ist die Umgebung eines jeden Chromophors in einem Polymerfilm unterschiedlich. Dies führt zu einer energetischen Verteilung der Chromophore, die man als Zustandsdichteverteilung (density of states, DOS) bezeichnet [5].

Die Energie eines Moleküls entspricht einem Zustand (site) innerhalb dieser DOS. Da statistische Fluktuationen mit kleinen Beiträgen an der Verbreiterung beteiligt sind, kann man von einer gaußförmigen DOS ausgehen [6,7].

* *Elektrolumineszenz-Spektren von Cou-334 in unterschiedlichen Polymermatrices befinden sich im Anhang 7.1*

Die energetische Verteilung der Sites ermöglicht einen weiteren Relaxationsmechanismus der optischen Anregungen. Regt man einen Site zum Zeitpunkt t_0 im oberen Teil der DOS an, so relaxiert die Anregungsenergie innerhalb ihrer Lebensdauer energetisch bergab (Abb. 4.1.2.4-2). Als Konsequenz daraus beobachtet man eine zeitabhängige (ps-Bereich) bathochrome Verschiebung des PL-Maximums [8,9]. Weil die Emission nicht aus dem ursprünglich angeregten Site, sondern aus einer tieferen Position innerhalb der DOS erfolgt, spricht man von einem „vorgetäuschten“ Solvatochromieeffekt.

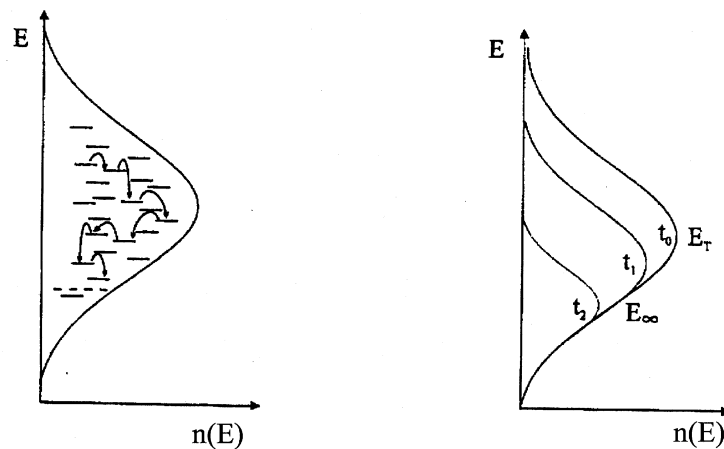


Abbildung 4.1.2.4-1: Relaxation innerhalb der Zustandsdichte $n(E)$ eines amorphen Polmersystems. links: Einzelne Hüpfprozesse innerhalb der Abhängigkeit der besetzten Zustände in der DOS nach der optischen Anregung zur Zeit t_0 , rechts: DOS Verteilung zum Zeitpunkt t_0 , t_1 und t_2

Der „vorgetäuschte“ Solvatochromieeffekt ist ebenfalls von der Matrixpolarität abhängig. Der Einfluß der Matrixpolarität auf die Breite der DOS-Verteilung wurde theoretisch und experimentell untersucht [10,11]. Eine Zunahme der Matrixpolarität führt tendenziell zu einer Zunahme der Unordnung, und damit zu einer Verbreiterung der DOS-Verteilung. Deswegen beobachtet man in Matrices unterschiedlicher Polarität eine unterschiedliche zeitabhängige bathochrome Verschiebung.

4.1.3 Kurze Zusammenfassung des Kapitels

Cou-334 hat positive Solvatochromieeigenschaften. Die Lage der Absorptions- und Photolumineszenzspektren sind sowohl in Lösung als auch in Polymermatrices von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Die Ursache für die Verschiebungen der Absorptionsmaxima ist der Solvatochromieeffekt. In Filmen findet die stabilisierende Reorientierung des Lösungsmittels sicherlich nicht so statt wie in Lösungen, weil die Mobilität der Polymermatrix begrenzt ist. Trotzdem können durch lokale Umlagerungen oder durch Reorientierung des Chromophors im freien Volumen stabilisierende Wechselwirkungen zwischen dem Chromophor und der Matrix Solvatochromieeffekte verursachen, die das optische Verhalten des Chromophors verändern.

Positive Solvatochromie und energetische Relaxation innerhalb der DOS haben die gleiche Auswirkungen auf das PL-Verhalten. Deswegen kann im Falle von Cou-334 keine Aussage getroffen werden, welche von beiden Effekten überwiegend das PL-Verhalten bestimmt.

4.2 Optisches Verhalten der Guest-Host-Systeme mit hohem Chromophoranteil / Excimerbildung

Nachdem in Kapitel 4.1 gezeigt werden konnte, daß das optische Verhalten von Filmen mit niedrigen Chromophoranteil durch unterschiedliche Polarität der ausgewählten Matrix modifiziert werden kann, werden nun Systeme mit höherem Chromophoranteil in Polymerfilmen diskutiert. Durch die erhöhte Konzentration können Chromophore, die im Polymerfilm statistisch verteilt sind, Dimere oder höhere Assoziante bilden, was zu einer weiteren Veränderung im optischen Verhalten führen kann.

In Abb.4.2-1 sind PL-Spektren von 10 Gew.-% Cou-334 in unterschiedlich polaren Polymermatrixen dargestellt. Neben der Monomeremissionsbande bei ca 470-490 nm fällt eine neue PL-Bande bei 540 nm auf, die je nach Matrix unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Im Falle von PSu und PVP sind zwei PL-Maxima zu erkennen, wobei die hypsochrome Bande höhere Intensität hat. Bei den Matrixen PS und PMMA dagegen dominiert die bathochrome Bande.

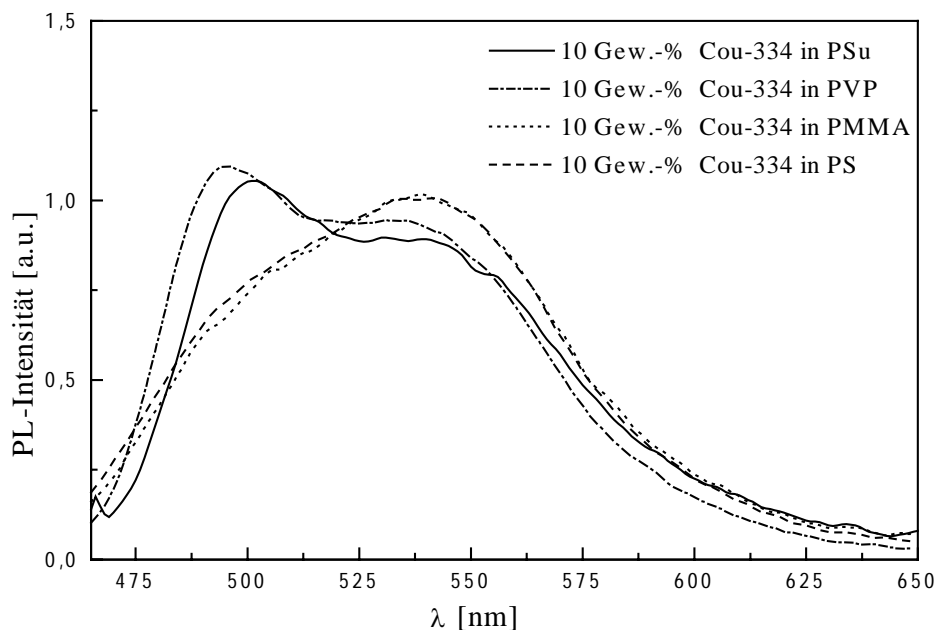


Abbildung 4.2-1: PL-Spektren von 10 Gew.-% Cou-334 in unterschiedlichen Matrixen

Es stellt sich die Frage, wie es zu einer derartigen Emission kommen kann. In diesem Kapitel soll nun dargestellt werden, von welchen Faktoren die Existenz der bathochromen Bande abhängt. Viele Messungen wurden beispielhaft an Cou-334/PVP-Blends vorgestellt, beschreiben jedoch auch das allgemeine PL-Verhalten der Cou-334-Blends.

4.2.1 Konzentrationsabhängigkeit

Abbildung 4.2.1-1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der PL-Spektren von Cou-334 in der PVP-Matrix. Zum Vergleich der Bandenformen sind die Spektren so normiert, daß die Gesamtintensitäten jeweils einem konstanten Wert entsprechen (a.u.). Mit zunehmender Cou-334-Anteil im Film tritt in den PL-Spektren neben der Monomeremissionsbande bei 500 nm eine neue Komponente bei 550 nm auf.

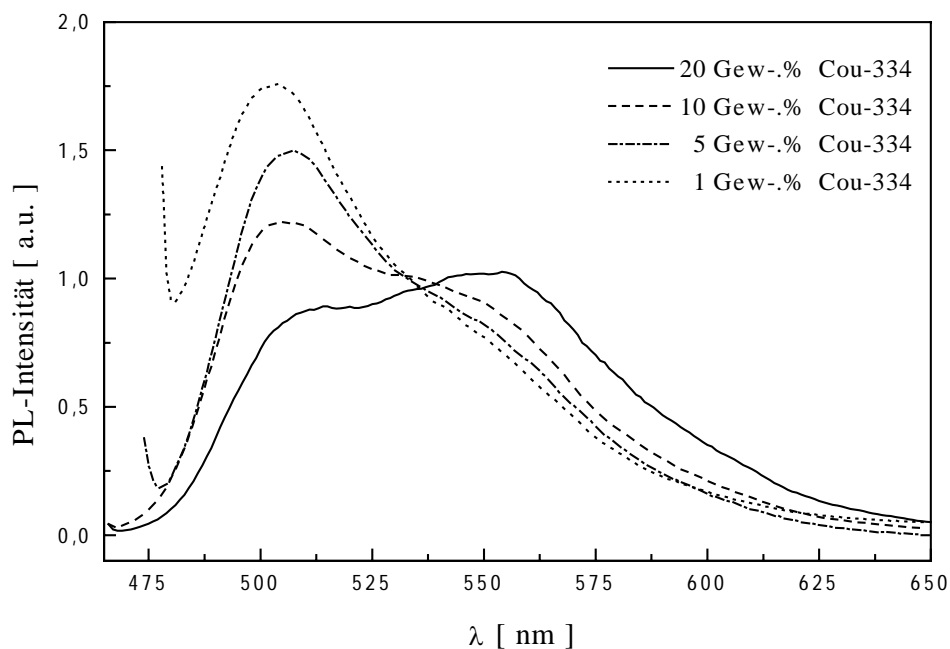


Abbildung 4.2-2: Konzentrationsabhängige PL-Spektren von Cou-334 in PVP

Durch die parallele Bestimmung der Absorptions- und Anregungsspektren der gleichen Proben konnte sicher gestellt werden, daß die beobachteten Änderungen der Fluoreszenzspektren nicht von den entsprechenden Änderungen im Absorptionsspektrum begleitet sind.

Das Absorptionsmaximum im UV-Bereich ist der PVP-Matrix zuzuordnen. In allen Spektren liegt das Maximum von Cou-334 bei 456 nm (Abb. 4.2.1-2). Eine systematische Verbreiterung mit zunehmender Konzentration ist nicht zu beobachten (die Cou-334-Konzentration beträgt für einen 10 Gew.-% Cou-334/Polymerfilm mit einer Schichtdicke von 100 nm und einer Dichte von $1\text{g/mm}^2 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2} M): Anregungsspektren haben im Bereich 300-500 nm unabhängig von der Chromophorkonzentration gleiche Bandenform wie bei den UV/Vis-Absorptionsspektren. Deswegen kann man davon ausgehen, daß bei höheren Anregungsenergien keine Zwischenstufen auftreten, die das Emissionsverhalten verändern. Die Anregungsspektren von 10 Gew.-% Cou-334/PVP-Film haben für die Emission bei 500 nm und bei 550 nm eine identische Bandenform.

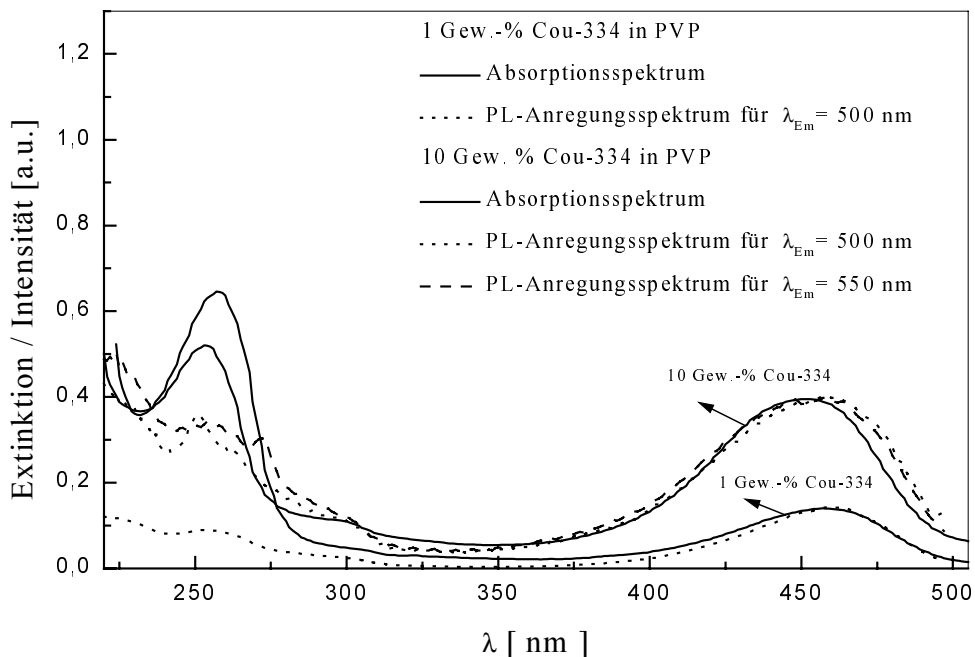


Abbildung 4.2.1-2: Absorptions- und Anregungsspektren von Cou-334 in PVP

Damit scheidet für die Diskussion dieser Konzentrationseffekte Vorgänge (z.B. Dimerenbildung) aus, die den Grundzustand der Moleküle beeinflussen, so daß die beobachteten Veränderungen auf Wechselwirkungen der Moleküle im angeregten Zustand zurückgeführt werden müssen. Die neue Fluoreszenzkomponente muß einem Assoziat zugeschrieben sein, das sich erst nach einer erfolgten Lichtabsorption im elektronenangeregten Zustand bildet.

Derartige Assoziat e können durch die Wechselwirkung zwischen identischen Molekülen (Excimerbildung durch Chromophor*/Chromphor-Wechselwirkung) oder aber zwischen zwei unterschiedlichen Spezies (Exciplexbildung durch Chromophor*/Matrix-Wechselwirkung) entstehen. Um den Einfluß der Exciplexbildung auf das PL-Verhalten einschätzen zu können, wurde das PL-Verhalten von Cou-334 in einer PN-Matrix untersucht. Die Abwesenheit der aromatischen Einheiten in PN führt dazu, daß eine Exciplexformation nicht zu erwarten ist. Abb. 4.2.1-3 zeigt die Absorptions- und PL-Spektren von Cou-334 in einer PN-Matrix.

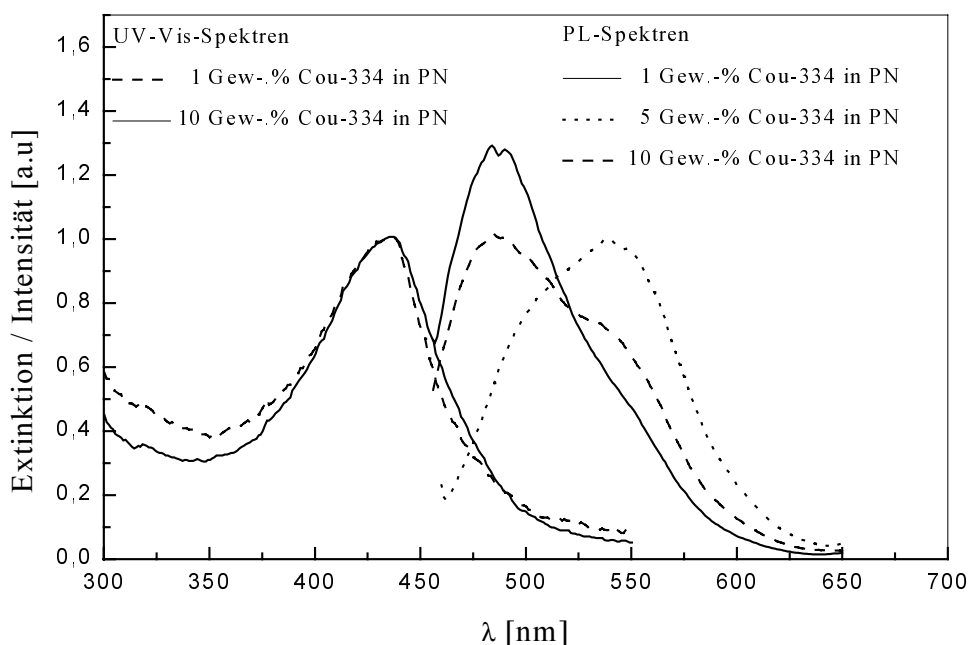


Abbildung 4.2.1 3: Absorptions- und PL-Spektren von Cou-334 in PN

Um die Form der Banden vergleichen zu können, wurden die UV/Vis-Absorptionsspektren auf 1 normiert. Analog zur Absorptionmessungen von Cou-334 in PVP-Matrix tritt hierbei mit zunehmender Cou-334-Konzentration weder eine neue Absorptionsbande noch eine signifikante Verbreiterung der Absorptionsbande bei 441 nm auf.

Das Maximum der Monomeremission liegt bei 487 nm. Auch in diesem System baut sich mit zunehmendem Cou-334 Anteil in dem Film eine bathochrome Bande bei 542 nm auf. Der Konzentrationseffekt muß deswegen durch die Wechselwirkung zweier Cou-334-Moleküle bedingt sein und wurde einer Excimeremission zugeschrieben.

In beiden konzentrationsabhängigen PL-Spektren fällt auf, daß bei einer bestimmten Wellenlänge (für Cou-334-Blends von PVP bei 536 nm und von PN bei 517 nm) die PL-Intensität unverändert bleibt. Ein solcher quasi-isostilber Punkt ist typisch bei Excimeremission, wenn die beteiligten Komponenten symmetrisch zueinander angeordnet sind (1). Die Existenz eines isostilben Punktes ist ein Hinweis auf die mögliche Existenz eines Gleichgewichts $M_1^* + M_2 \leftrightarrow (M_1 M_2)^*$ in der Probe (siehe Kapitel 4.2.4).

4.2.2 Präparationsabhängigkeit

PVP-Filme, die jeweils 10 Gew.-% Cou-334 (0.5 Gew.-% Cou-334) enthielten, wurden mit gleichen Spin-Coating-Parameter aus einer 0.1 Gew.-% Pyridin-Lösung präpariert. Anschließend wurden die Filme bei unterschiedlichen Temperaturen (Casting-Temperatur) 1h lang temperiert.

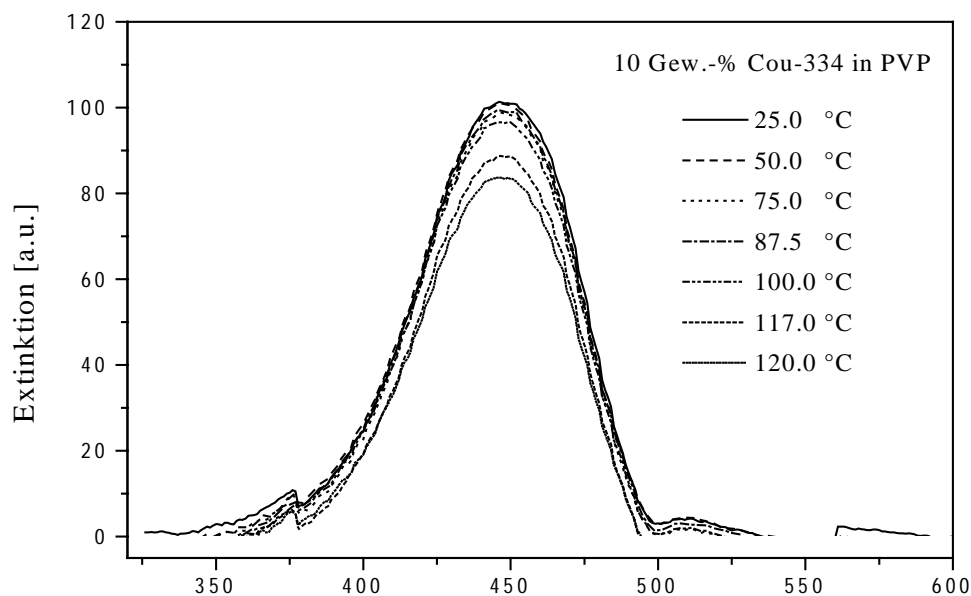


Abbildung 4.2.2-1: Temperaturabhängigkeit der Extinktion von Cou-334 in PVP

Abb. 4.2.2-1 zeigt die erhaltenen UV/Vis-Absorptionsspektren. Bis 100°C bleibt die Extinktion unverändert. Von 100°C aufwärts nimmt die Extinktion ca.15% ab.

Monomeremissionsspektren verdünnter Filme haben unabhängig von der Casting-Temperatur eine gleiche Form. Das PL-Maximum liegt bei 489 nm.

Die Spektren der konzentrierten Filme ändern ihre Form mit zunehmender Casting-Temperatur in zweierlei Weise: Einerseits verschiebt sich das Monomeremissionsmaximum um 11 nm bathochrom. Die Lage der Monomeremissionsbande von einer Probe, die bei 120°C temperiert wurde, ist identisch mit der Lage der Monomeremissionsbande verdünnter Filme. Andererseits ändert sich das Verhältnis der Excimer-/Monomerintensität zu Gunsten der Monomeremission. Die Probe, die bei 120°C temperiert wurde, fällt aus der Reihe, weil nach Absorptionmessungen bei dieser Temperatur ein thermischer Abbau des Chromophors anfängt. Eliminiert man diesen unerwünschten Effekt, durch eine Korrektur der Konzentration sieht man, daß alle Kurven sich am quasi-isostilben Punkt schneiden (Abb. 4.2.2-2) .

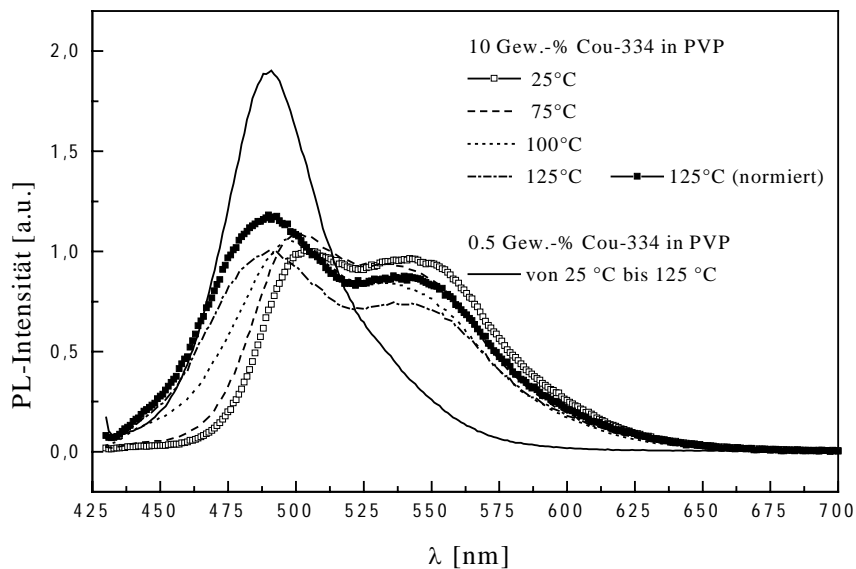


Abbildung 4.2.2-2: PL-Spektren von Cou-334 in PVP in Abhängigkeit von der Casting- Temperatur

Die Assoziationsreaktion zur Excimeremission (Excimerformation), die während der kurzdauernden Anregung des Monomeren abläuft, muß sehr schnell erfolgen. Weil die Beweglichkeit der Chromophore in fester Matrix beschränkt ist, nimmt man an, daß nur „vorgeformte Chromophorpaare“ im Polymerfilm eine Excimeremission zeigen können. Dabei stehen die Molekülebenen beider Chromophore so dicht beieinander, daß jedes Chromophor seine Identität im Grundzustand zwar beibehält, aber durch die attraktive Wechselwirkung im angeregten Zustand Excimere bilden kann. Dieser kritische Abstand zwischen zwei Chromophoren beträgt üblicherweise 0.3-0.5 nm (2).

Der Spin-Coating-Prozeß führt offensichtlich zu einer inhomogenen Verteilung der Chromophore, die durch Tempern homogenisiert wird. Demzufolge erhöht sich der Abstand zweier Chromophore, und die Excimerformation wird weniger wahrscheinlich (Vergleiche Kapitel 4.4). Deswegen nimmt die Excimeremissionsintensität mit zunehmender Casting-Temperatur ab, während die Monomeremission an Intensität gewinnt.

Die Verschiebung der Monomeremissionsmaxima mit zunehmender Casting-Temperatur läßt sich leicht interpretieren: Abb. 4.2.2-3 zeigt die Form der Excimeremissionsbande, die durch PL-Intensitätsdifferenz einer 10 Gew.-% Cou-334/PVP-Probe (Excimer- und Monomeremission) von einer 0.5 Gew.-% Cou-334/PVP (nur Monomeremission) erhalten wurde.

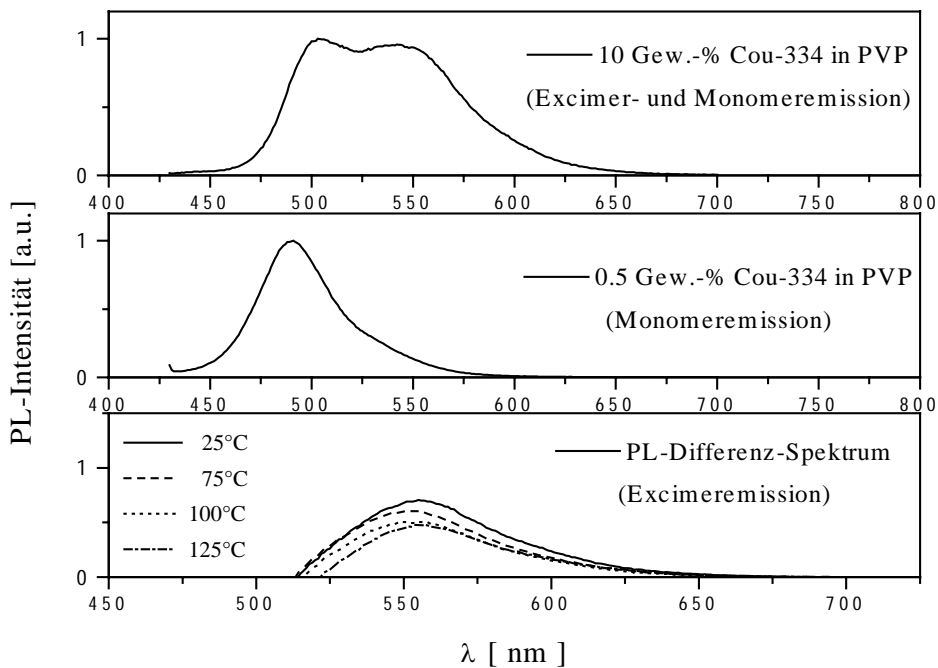


Abbildung 4.2.2-3: Darstellung der Excimeremissionsbande

Beide Proben haben eine Casting-Temperatur von 25°C. Die Excimeremissionsbande erstreckt sich von 515 nm bis 650 nm, und hat ein Maximum bei 552 nm. Eine Überlappung der Excimeremissionsbande mit der Monomeremissionsbande ist im Bereich von 515 nm bis 575 nm zu erkennen. Die Form der Excimeremissionsbande ändert sich abhängig von der Casting-Temperatur. Auch diese Veränderungen sind in der Abb. 4.2.2-3 komprimiert dargestellt. Die

Verschiebung des Monomeremissionsmaximums ist durch unterschiedlich starke Überlappung der Emissionsbanden je nach Casting-Temperatur zu erklären.

4.2.3 Temperaturabhängigkeit

PVP-Filme, die jeweils 10 Gew.-% Cou-334 enthielten, wurden mit gleichen Spin-Coating-Parameter aus einem 0.1 Gew.-% Pyridin-Lösung präpariert. Damit alle Proben eine gleiche Vorgeschichte haben und lösungsmittelfrei sind, wurden die Filme bei 120 °C 1/4 h lang getempert. Anschließend wurden die Proben bei unterschiedlichen Meßtemperaturen in ihren Absorptionsmaxima (420 nm) angeregt. Zum Vergleich wurden Proben mit einer anderen Casting-Temperatur (RT) herangezogen. Abb. 4.2.3-1 zeigt die Intensitätsverhältnisse der Excimer (I_E bei 550 nm)- und Monomeremissionen (I_M bei 477 nm).

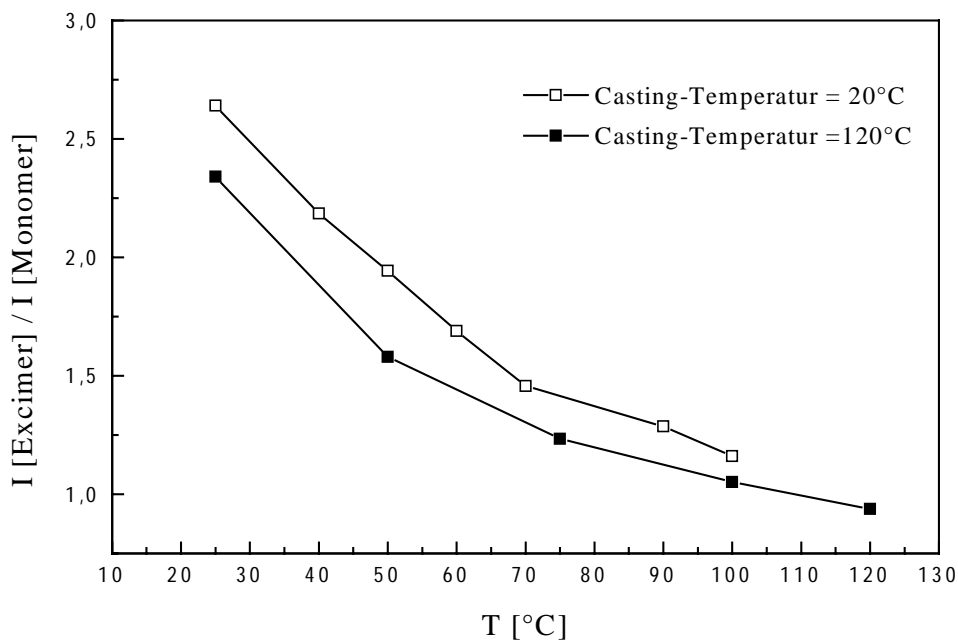


Abbildung 4.2.3-1: Abhängigkeit des $I_{Excimer}/I_{Monomer}$ -Verhältnisses von der Meßtemperatur

Man sieht, daß mit zunehmender Meßtemperatur, das Intensitätsverhältnis I_E/I_M abnimmt. Die Probenpräparation spielt dabei keine Rolle. Eine mögliche Ursache für diese Korrelation ist, daß bei erhöhten Temperaturen die Chromophorbeweglichkeit so groß wird, daß die Excimerformation gelöscht wird, bevor eine Excimeremission stattfindet. Aus meßtechnischen Gründen konnte der Temperaturbereich nicht bis zu tiefen Temperaturen vergrößert werden.

Aus der Literatur ist jedoch bekannt, daß es für das optische Verhalten der Filme zwei Temperaturbereiche gibt, in dem I_E/I_M abnehmen kann (3). Die Untersuchungen an Poly(2-vinylnaphtalen) in PS zeigten:

Mit steigender Temperatur nimmt I_E/I_M ab, weil die Chromophore so beweglich sind, daß sie vor der Excimeremission auseinander diffundieren. Bei tiefen Temperaturen ist die Mobilität der Chromophore eingefroren, so daß keine Excimerformation innerhalb der Lebensdauer des angeregten Monomers stattfinden kann.

Die Abhängigkeit des I_E/I_M -Verhältnisses von der Meßtemperatur zeigt, daß die untersuchten Excimerbildner leicht auseinander dissoziieren können.

4.2.4 Abhängigkeit von der Chromophorenbeweglichkeit

PL-Spektren von Cou-334 in Pyridin-Lösung sind in Abb.4.2.4-1 dargestellt. In einem Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-3} ist eine Maximumverschiebung von nur 8 nm zu erkennen. Analoge Messungen in Dichlormethan, Cyclohexan und Toluol zeigten auch keine Hinweise auf Excimerphotolumineszenz.

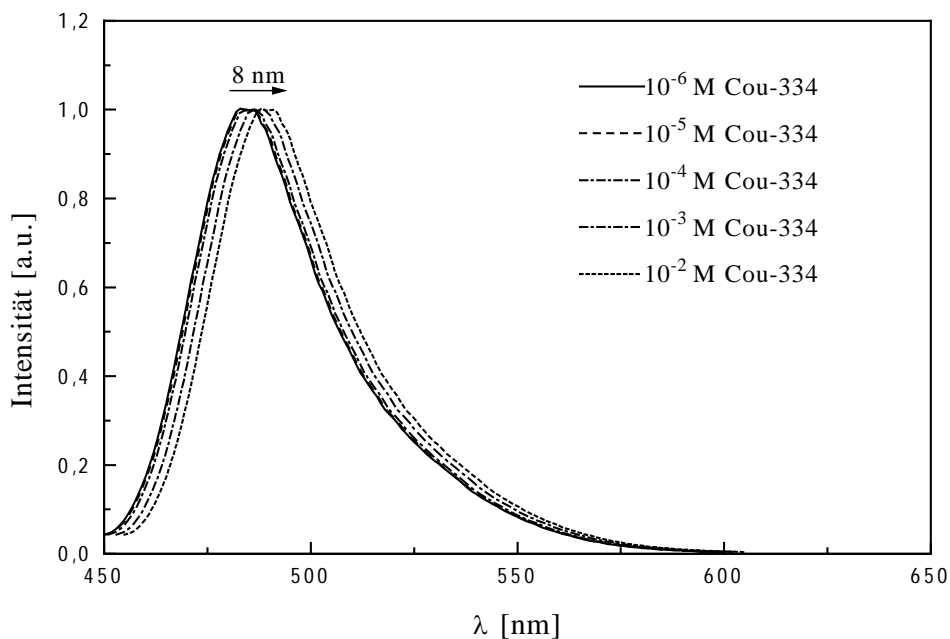


Abbildung 4.2.4-1: Konzentrationsabhängige PL-Spektren von Cou-334 in Pyridin

Zum Vergleich wurden PL-Verhalten von einem bekannten Excimerbildner (Pyren) im gleichen Konzentrationsbereich untersucht (Abb.4.2.4-2).

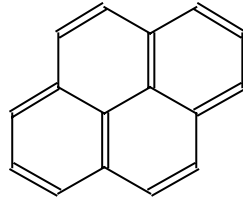


Abbildung 4.2.4-2: Strukturformel von Pyren

Pyren zeigt in dem Konzentrationsbereich 10^{-3} bis 10^{-2} einer Cyclohexan-Lösung einen deutlichen Konzentrationsumschlag.

Während die Monomeremissionintensität bei 370 nm mit zunehmender Konzentration abnimmt, gewinnt die Excimeremission bei 460 nm stark an Intensität (Abb. 4.2.4-3). Zu einem ähnlichen Ergebnis führten auch PL-Messungen in Toluol- Lösung.

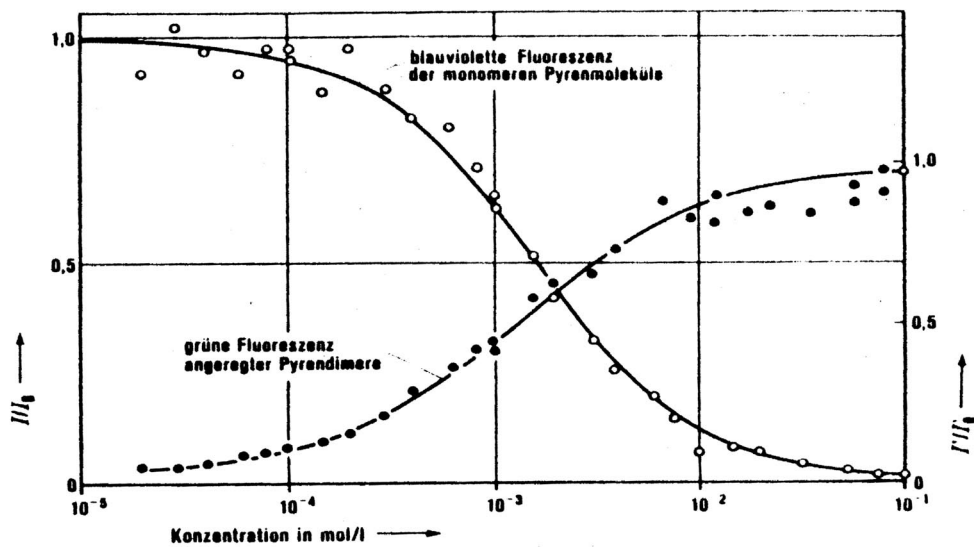


Abbildung 4.2.4-3: Konzentrationsabhängigkeit der Excimer- und Monomeremissionsintensität von Pyren in Cyclohexan-Lösung

Es ist bekannt, daß Sauerstoff die Fluoreszenz löschen kann [1,4]. Mittels Durchleiten von Argon wurde aller Sauerstoff aus den Pyren-Lösungen entfernt, was daran erkannt wurde, daß die

Fluoreszenzintensität ihren Maximalwert erreicht hatte. In sauerstofffreien Lösungen steigt die Monomer- und Excimeremissionsintensität an (Abb. 4.2.4-4).

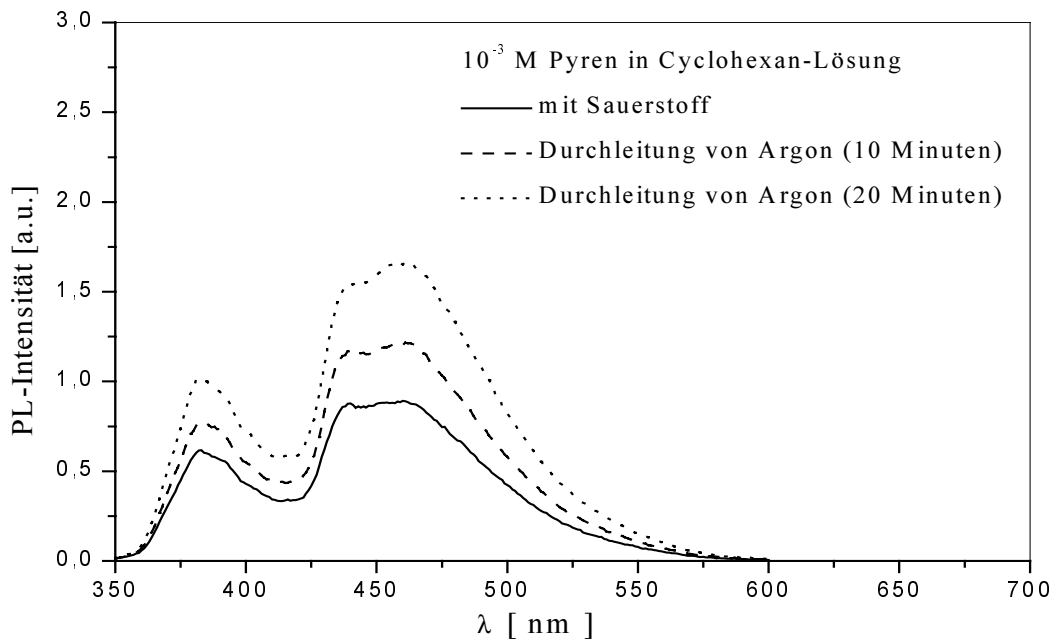


Abbildung 4.2.4-4: *Abhängigkeit der Monomer- und Excimerintensität des Pyrens vom Sauerstoffgehalt*

Vergleicht man nun das Emissionsverhalten der Filme mit den Lösungen, so fällt auf, daß nur die Beweglichkeit des Systems unterschiedlich ist. Deswegen wurde die Viskosität der Lösungen erhöht, und die Veränderungen der Emissionsverhalten registriert. Durch die Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels konnte eine deutliche bathochrome Verschiebung des PL-Maximums von 10^{-2} M Cou-334 in Pyridin beobachtet werden (Abb. 4.2.4-5). Die Variation der Viskosität erfolgte durch Einmischen unterschiedlicher Mengen von PVP in die Lösung. Die Lösung, welche 0.05 g PVP enthält, hat ein PL-Maximum bei 513 nm. Durch die Vergrößerung der PVP-Menge um das 3.5-fache wurde die Lösung hochviskos, und das PL-Maximum lag bei 537 nm. Daß diese Verschiebung nicht durch eine spezifische Wechselwirkung zwischen Cou-334 und PVP zu erklären ist, zeigt Abb. 4.2.4-6, die die PL-Spektren für eine 10^{-3} M Cou-334 in der gleichen Viskositätsreihe enthält, wobei keine Maximumverschiebung sondern nur eine leichte Verbreiterung zu sehen ist.

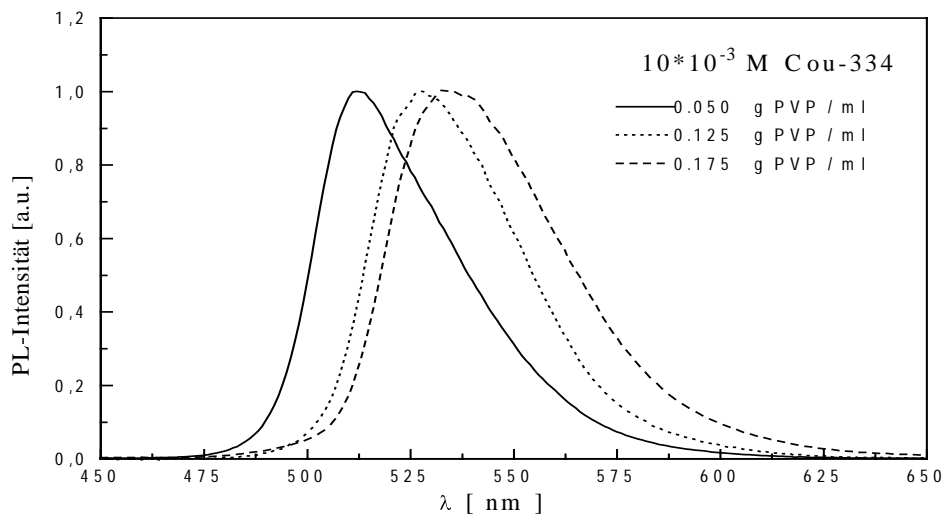


Abbildung 4.2.4-5: Viskositätsabhängigkeit der $10 \cdot 10^3$ M Cou-334 in Pyridin (Erhöhung der Viskosität durch Einmischen unterschiedlicher Mengen PVP)

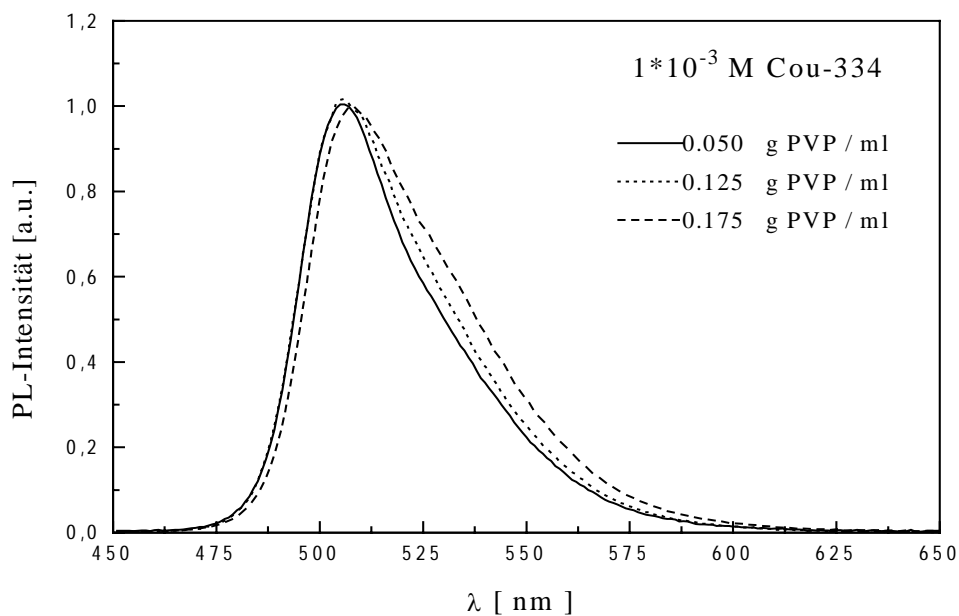
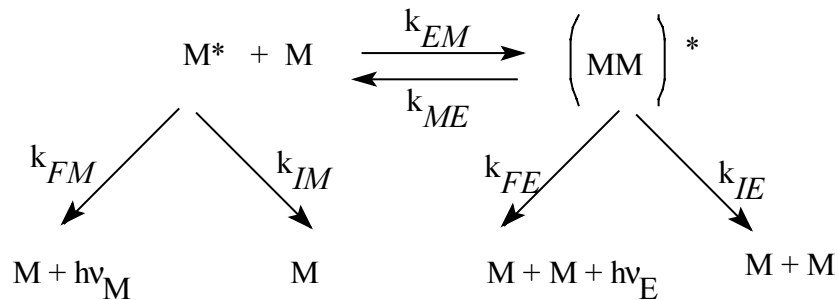


Abbildung 4.2.4-6: Viskositätsabhängigkeit der $1 \cdot 10^3$ M Cou-334 in Pyridin

4.2.5 Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Der Verlauf der Kurven im Abb.4.2.4-2 entspricht einem bimolekularen Mechanismus für die Bildung des Excimeren durch die attraktive Wechselwirkung eines angeregten Monomers mit einem nicht angeregten Monomer. Förster beschrieb die Reaktion nach folgendem Schema:



k_{FM} und k_{IM} sind die Geschwindigkeitskonstanten 1.Ordnung der spontanen Deaktivierung von angeregtem Monomer M^* mit und ohne Lichtemission. k_{FE} und k_{IE} sind die entsprechenden Konstanten für die Deaktivierung des Excimers. k_{EM} ist die Geschwindigkeitskonstante 2.Ordnung für die Bildung des Excimeren, und k_{ME} ist Geschwindigkeitskonstante für dessen Dissoziation.

Die Assoziationsreaktion, die während der kurzdauernden Anregung des Monomeren (10^{-7} bis 10^{-8} s) abläuft, muß schnell und damit diffusionsbestimmt sein. Daher soll k_{EM} von der Viskosität des Lösungsmittels abhängen. In der Tat zeigt Pyren mit steigender Viskosität des Lösungsmittels eine relative Abnahme der Excimeremission [1]. Es besteht jedoch keine strenge Proportionalität, weil die thermische Dissoziation des Excimeren (k_{ME}) ebenfalls berücksichtigt werden muß.

Das gegenläufige PL-Verhalten des Cou-334 in Lösung deutet darauf hin, daß im Falle von Cou-334 bei Raumtemperatur die Dissoziation der Excimeren unter Rückbildung des angeregten Monomeren überwiegt. Die Dissoziation der Excimeren wird erschwert, wenn die Lösungen hochviskos sind. Die deutliche Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnis I_E/I_M in den festen Lösungen (Kap.4.2.3) ist im Einklang mit dem dissoziativen Charakter der Cou-334-Excimere.

4.3 Langzeitmessungen / Lichtinduzierter Abbau der Excimeremission

Wie im letzten Kapitel gezeigt werden konnte, führt eine Konzentrationserhöhung von Cou-334 in viskosen Guest-Host-Systemen zu einer Veränderung des optischen Verhaltens: neben der Monomeremissionsbande tritt eine neue bathochrome Excimeremissionsbande auf. Diese strahlende Relaxation verläuft über eine angeregte Zwischenstufe in einem relativen Minimum der Potentialhyperfläche des angeregten Zustandes. Deswegen können durch die Excimerbildung weitere Wege zu neuen, vorher nicht zugänglichen Reaktionen eröffnet werden. Ein gut untersuchtes Beispiel für eine über Excimere ablaufende Photoreaktion stellt die Dimerisierung des Antrachens dar [1, 2, 3, 4]. Weitere mögliche Quenching-Prozesse in polymeren Guest-Host-Systemen sind Degradierung und Photoisomerisation [5,6]. Vor diesem Hintergrund wird nun untersucht, wie sich Langzeitbestrahlungen auf das optische Verhalten der untersuchten Systeme auswirken. Es zeigt sich, daß die Excimeremissionsbande von Cou-334 in unterschiedlichen Polymermatrixes durch Langzeitbestrahlung (120 s) bei den jeweiligen Absorptionsmaxima an Intensität verliert (Abb.4.3-1).

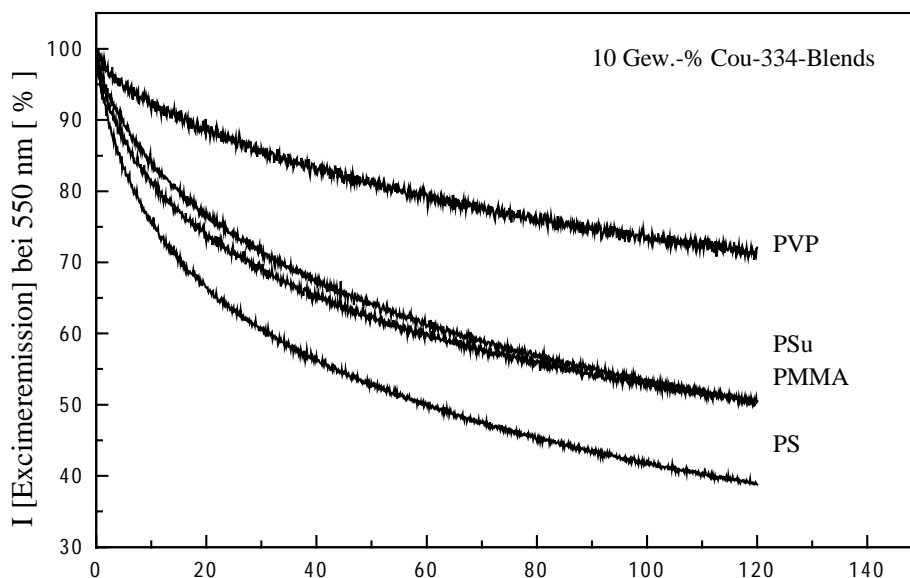


Abbildung 4.3-1: Abbau der Excimeremissionsbande in unterschiedlichen Matrixes durch Langzeitbestrahlung bei den jeweiligen Absorptionsmaxima (440-455 nm)

In diesem Kapitel wird zunächst der Excimeremissionsabbau beispielhaft an Cou-334/PVP-Systemen charakterisiert. Danach wird überprüft, ob ähnliche Effekte auch bei intramolekularen Excimerbildnern zu beobachten sind. Der Molekülebenenabstand bei den ausgewählten intramolekularen Excimerbildnern ist chemisch festgelegt. Eine statistische Verteilung der Chromophore beeinflusst damit nicht das Emissionsverhalten der Excimere.

4.3.1 Langzeitmessungen an Cou-334/PVP-Blends

4.3.1.1 Absorptions- und PL-Verhalten

Abb. 4.3.1-1 zeigt die Veränderungen der PL-Spektren von 10 Gew.-% Cou-334 in PVP-Matrix durch Bestrahlung beim Absorptionsmaximum des Systems*. Vor der Bestrahlung hat $I_{550\text{ nm}} / I_{497\text{ nm}}$ einen Wert von 0.91. Innerhalb von 13 min. ist die Excimerbande bei 550 nm vollständig abgebaut. Bei 497 nm gewinnt die Monomerbande stark an Intensität. Durch die Bestrahlung zerfallen offenbar Excimere in zwei Monomere, die bei erneuter Anregung nicht mehr unter Excimeremission relaxieren.

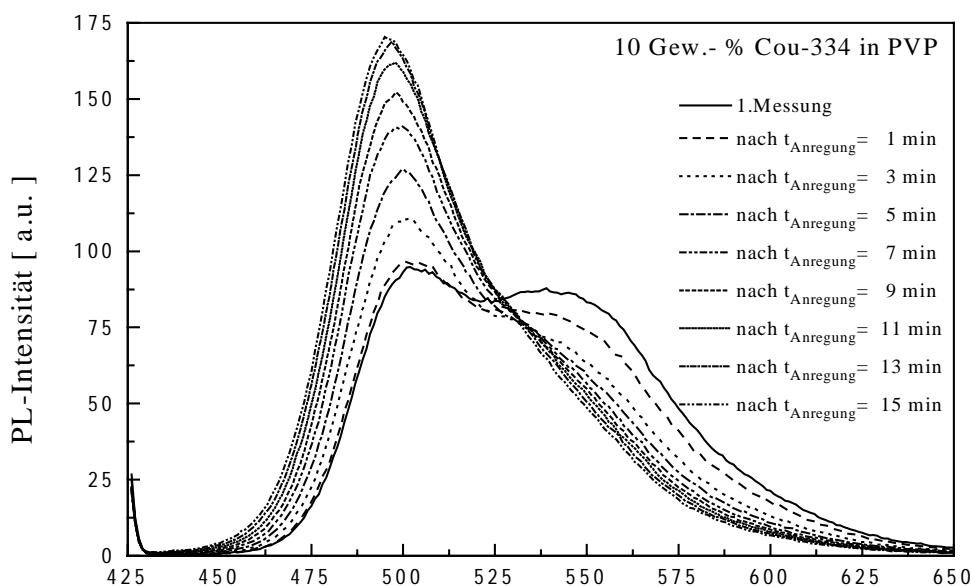


Abbildung 4.3.1-1: Zeitabhängige Veränderungen der PL-Spektren von 10 Gew.-% Cou-334/PVP durch Bestrahlung bei 425 nm

* Untersucht wurde auch das optische Verhalten eines Pyrenderivats (RE-249) und eines Tristilbenaminderivats (PSA) in Polymermatrices, siehe Anhang 7.2 und 7.3

Bei weiterer Bestrahlung (120 s) ändert sich das Spektrum nicht. Die maximale Auswirkung der Bestrahlung auf die Form des PL-Spektrums wurde in einen Δ PL-Diagramm dargestellt. PL-Intensitäten vor der Bestrahlung wurden von den PL-Intensitäten nach 15 minütiger Bestrahlung subtrahiert, und die Differenz gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abb. 4.3.1-2). Die Zahlen stehen für die Flächenintegrale der Excimeremissionsabnahme und Monomeremissionszunahme.

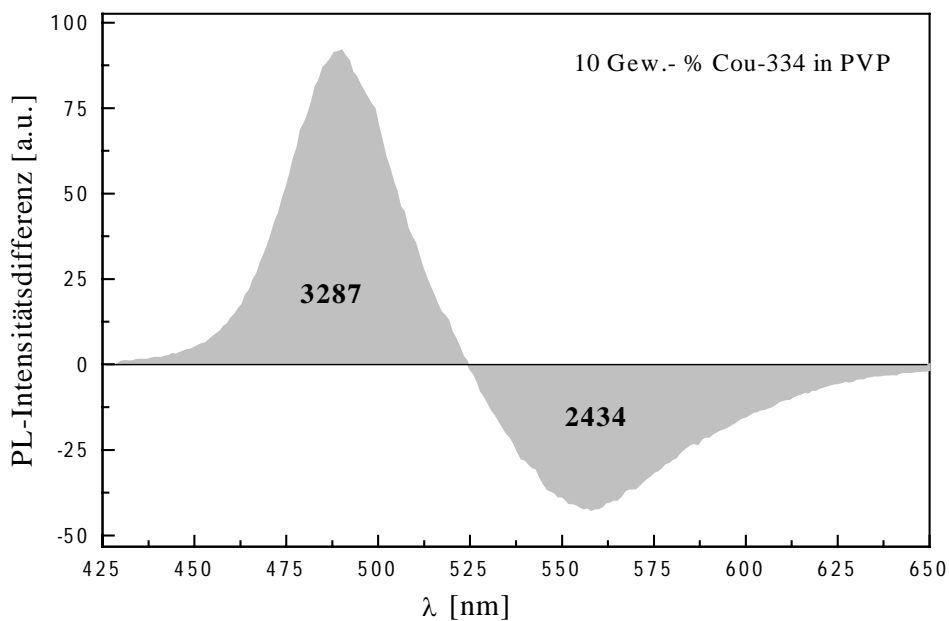


Abbildung 4.3.1-2: Maximale Änderungen eines PL-Spektrums von 10 Gew.-% Cou-334/PVP durch Bestrahlung (15 min)

Durch die parallele Bestimmung der UV/Vis-Absorptionsspektren der gleichen Proben konnte festgestellt werden, daß die Extinktion nur 8% abnimmt (Abb.4.3.1-3). Die Form der Absorptionsbande ändert sich nicht wesentlich, neue Absorptionsbanden treten nicht auf. Die Ursache für die beobachteten Veränderungen der PL-Spektren kann deswegen nicht allein durch photochemische Reaktionen erklärt werden.

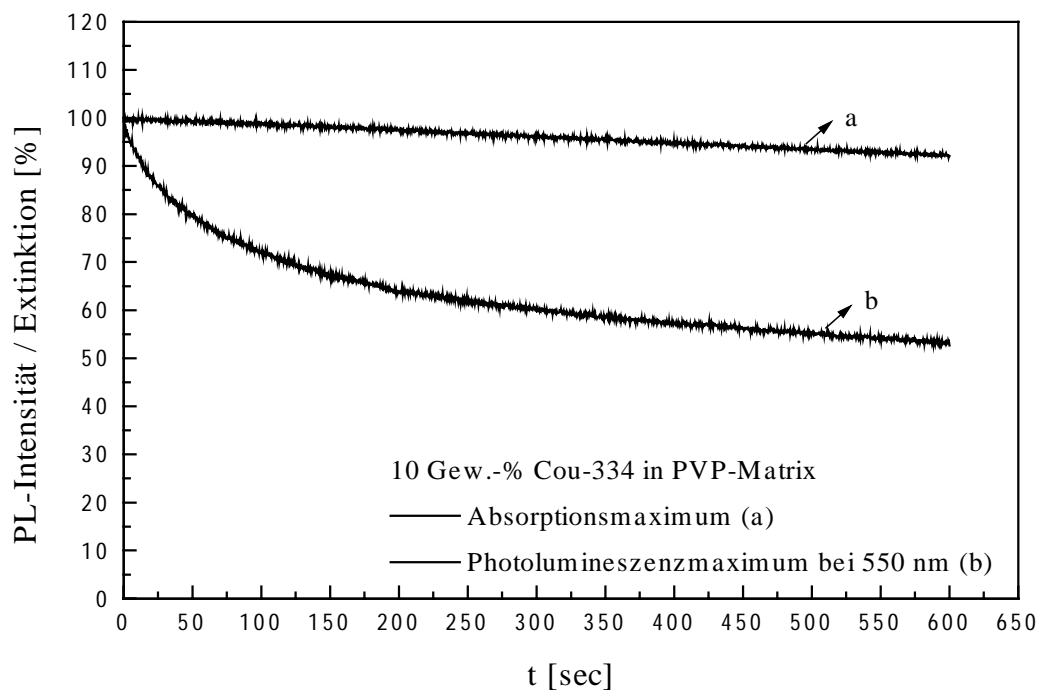


Abbildung 4.3.1-3: *Abhängigkeit der Extinktion und PL-Intensität bei 550 nm von der Bestrahlungszeit*

4.3.1.2 Reversibilität

Zur Überprüfung der Reversibilität des Excimerabbaus [7,8] wurden drei Filme aus 10 Gew.-% Cou-334 in PVP unter gleichen präparativen Bedingungen hergestellt. Alle Proben wurden $\frac{1}{2}$ h vor der Messung bei 100°C getempert. Die Proben wurden mehrmals beim Absorptionsmaximum bestrahlt. Die Bestrahlungsdauer war jeweils 60 Sekunden (Bestrahlungsintervall). Direkt nach der Bestrahlung wurden PL-Spektren aufgenommen und dann je nach Probe unterschiedlich lange Pausen (=Wiederholungsintervall von 15s, 30s, und 60s) eingelegt und anschließend wieder bestrahlt. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt. Die Abnahme der Excimeremissionsintensität in Abhängigkeit vom Bestrahlungsintervall zeigt Abb. 4.3.2-1. Ist das Wiederholungsintervall kurz (15 s), baut sich die Excimerbande viel schneller ab als bei längeren Wiederholungsintervallen.

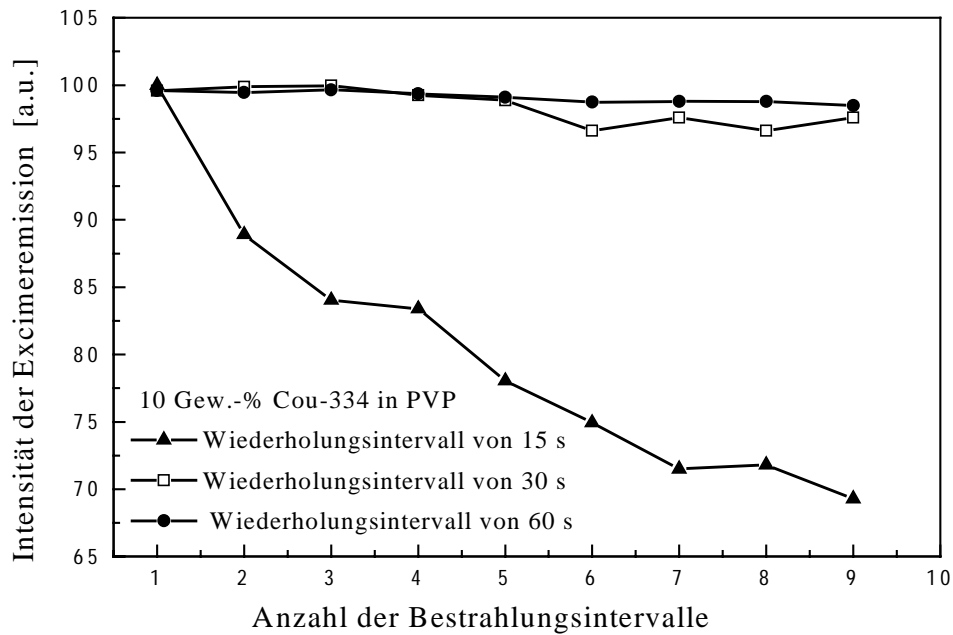


Abbildung 4.3.2-1: Abnahme der Excimeremissionsintensität in Abhängigkeit vom Bestrahlungsintervall (siehe text)

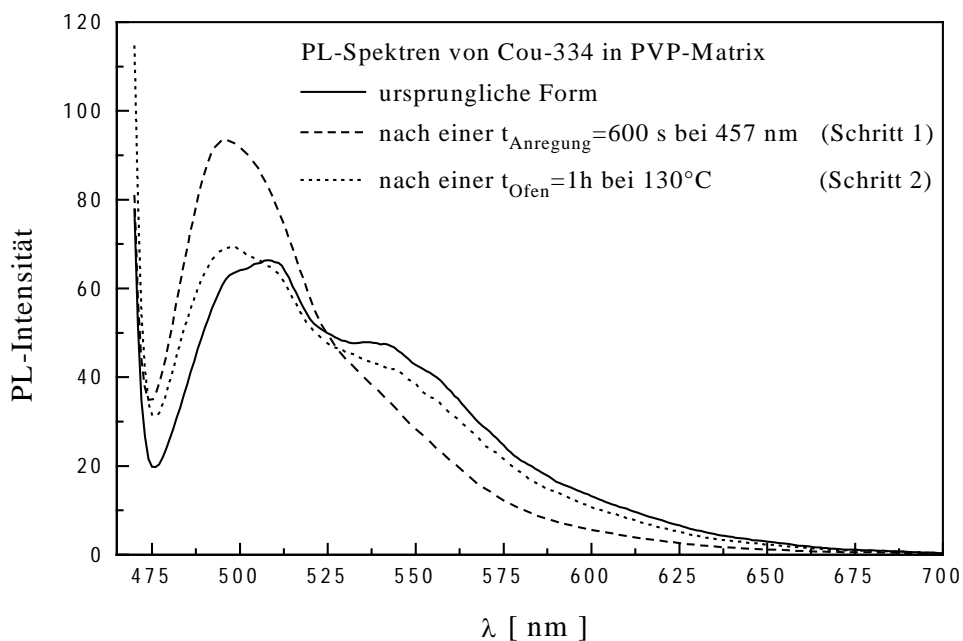


Abbildung 4.3.2-2: Reversibilität des Excimeremissionsabbaus bei einem 10 Gew.-% Cou-334/PVP-Film

Ein weiteres Indiz für die Reversibilität des Abbaus der Excimeremission lieferte folgende Messung: ein 10 Gew.%-Cou-334/PVP-Film wurde aus einer Pyridin-Lösung hergestellt und 10 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur des Systems unter Vakuum 1h lang temperiert, damit alle Lösungsmittelreste aus dem Film entfernt wurden. Anschließend wurde die Excimeremissionsbande durch Bestrahlung bei 457 nm abgebaut. Nach Tempern des Films bei 130°C nach der Langzeitbestrahlung konnte die ursprüngliche Form der PL-Bande erneut betrachtet werden (Abb. 4.3.2-2).

4.3.1.3 Abhängigkeit von der Chromophorbeweglichkeit

Durch die Bestrahlung der viskosen Lösungen von Cou-334/PVP-Blends unterschiedlicher Konzentration (10^{-5} - 10^{-2} M Cou-334) in Pyridin in ihrem Absorptionsmaximum konnten keine Veränderungen im PL-Verhalten festgestellt werden (vergl. Abb. 4.2.4-5).

Entweder beschränkt sich der zeitabhängige Excimerabbau nur auf Filme, in der eine erneute Excimerformation durch die Chromophorbeweglichkeit verhindert ist oder das kürzeste Wiederholungsintervall ist für die Reorientierung zur Excimerformation in der Lösung lang genug, so daß innerhalb der Zeitskala der Messung kein analoger Effekt beobachtet werden konnte.

4.3.1.4 Kurze Diskussion des intermolekularen Excimerabbaus

Die präsentierten Ergebnisse legen nahe, daß durch Bestrahlung hervorgerufene Veränderungen der PL-Spektren nicht durch einen photochemischen Abbau des Cou-334-Farbstoffes zu erklären sind. Die Degradierung des Farbstoffes bei einer 10 Gew.-% Cou-334/PVP-Probe während einer Bestrahlungsdauer von 10 Minuten beträgt nach Absorptionmessungen nur 8 %. Man kann daher erwarten, daß die Excimerfluoreszenz nach der Bestrahlung erneut auftreten sollte, wenn keine weiteren Veränderungen im System stattgefunden hätten.

In Abb.4.3-3 wird das PL-Spektrum von 10 Gew.-% Cou-334 in PVP-Matrix nach einer Bestrahlungsdauer von 3 Minuten mit dem PL-Spektrum von 1 Gew.-% Cou-334 in der PVP-Matrix verglichen. Die Form der Spektren sind nahezu gleich.

Obwohl kein wesentlicher Abbauprozess stattgefunden hat, ist die Tendenz zur Excimerformation in einem 10 Gew.-% Cou-334 Film nach der Bestrahlung so, als ob nur 1 Gew.-% Cou-334 im Film enthalten wäre.

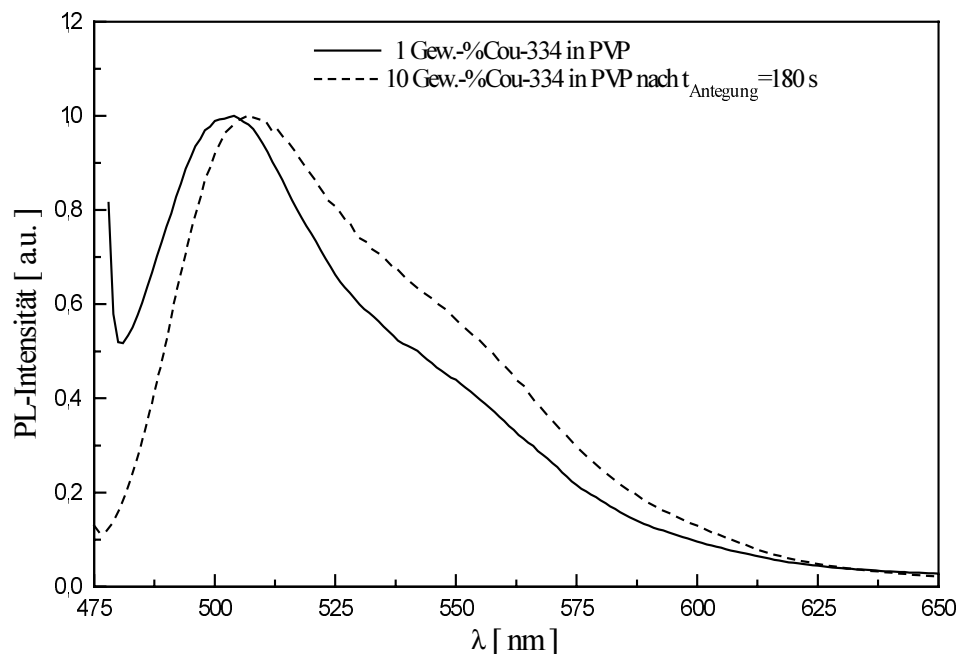


Abbildung 4.3.2-1: Ein Vergleich des PL-Spektrums von 10 Gew.-% Cou-334 in PVP-Matrix nach einer Bestrahlungsdauer von 3 Minuten mit dem PL-Spektrum von 1 Gew.-% Cou-334 in PVP ohne Bestrahlung

Die Bedingungen dafür, daß ein angeregtes Monomer mit einem unangeregten Monomer zu einem Excimeren assoziiert, sind:

- Genügend große Lebensdauer des niedrigsten Singulett-Anregungszustandes
- Eine ausreichende Konzentration
- Eine optimale Diffusionsgeschwindigkeit

Eine relativ lange Lebensdauer des angeregten Monomers (τ_{Monomer}) bietet die Möglichkeit zur Bildung eines Excimers, wenn sich in der unmittelbaren Umgebung des angeregten Monomers ein Grundzustandsmonomer befindet, das innerhalb τ_{Monomer} eine Excimerkonfiguration annehmen kann. τ_{Monomer} wird direkt von der Effizienz der Desaktivierungsprozesse, die im Jablonski-Diagramm dargestellt wurden, beeinflusst. Die Lebensdauer des angeregten Monomers hängt in gewissem Maße auch von der Umgebung ab [9,10].

Wenn durch Bestrahlung im System neue nicht strahlende Relaxationskanäle (z.B. Energietransfer zu neugebildeten Akzeptoren) entstehen würden, die zu einer Verkürzung von τ_{Monomer} führen, dann wäre der Excimerabbau nicht reversibler Natur. Überträgt man diese Betrachtungen auf die präsentierten Meßergebnisse; bleibt die Lebensdauer der Anregungszustände in ihrer Bedeutung unverändert bestimmend.

Nach Absorptionsmessungen bleibt die Konzentration der Chromophore nahezu unverändert. Das Fehlen der Excimeremission kann nicht mit der Chromophorkonzentration begründet werden.

Die Diffusion ist im festen Zustand sowieso stark behindert. Dafür liegen die Moleküle durch ihre relativ dichte Packung, abhängig von der Konzentration, eng beieinander. Durch die attraktive Wechselwirkung zwischen angeregtem Chromophor und benachbartem Chromophor im Grundzustand kann die Excimerformation bei einem relativ kleinen intermolekularen Abstand ihrer Molekülebenen stattfinden. Ist aber die Anordnung der Moleküle durch Bestrahlung verändert, kann die Excimerformation nicht mehr favorisiert sein.

Möglich wäre es, die durch Bestrahlung induzierten Veränderungen ähnlich wie durch eine Variation der Casting-Temperatur hervorgerufenen Veränderungen zu interpretieren (vergl. Kapitel 4.2.2): Spin-Coating-Verfahren, die zur Herstellung der Polymerfilme verwendet wurden, führen zu einer inhomogenen Verteilung der Chromophore. Vor der Bestrahlung gibt es deswegen in einem Polymerfilm Cou-334-Aggregate, die die Wahrscheinlichkeit einer

sandwichartigen Anordnung der Chromophore erhöhen und damit eine Excimeremission begünstigen.

Während einer Langzeitbestrahlung werden diese Aggregate abgebaut. Demnach wird der Abstand zweier Chromophore größer und eine Excimerformation wird weniger wahrscheinlich.

Nach Abb.4.3-1 ist die Störung der molekularen Anordnung matrixabhängig. In unterschiedlichen Matrices beobachtet man in gleicher Zeit einen unterschiedlich starken Abbau der Excimeremission durch Bestrahlung. Der Grund hierfür kann darin liegen, daß Cou-334 in den ausgewählten Matrices unterschiedlich stark löslich ist. Dann hat man je nach Matrix eine unterschiedliche Form und Größe der Aggregate, was den Excimerabbau beeinflussen kann.

Eine unterschiedliche Verteilung des freien Volumens in den jeweiligen Matrices kann die Beweglichkeit der Chromophore beeinflussen und damit kann sich auch die Geschwindigkeit des Excimerabbaus ändern. Dieser Aspekt wird im Kapitel 4.4 ausführlich diskutiert.

Aber warum sollten die intermolekularen Abstände zwischen zwei Excimerbildnern durch Absorption verändert sein? Eine mögliche Erklärung zur Dissoziation der Chromophorpaare durch die Langzeitbestrahlung ist die repulsive Wechselwirkung der Excimere im Grundzustand. Abb. 4.3-4-1 zeigt schematisch die Potentialhyperflächen des Grundzustandes $M+M$ und des angeregten Zustandes M^*+M .

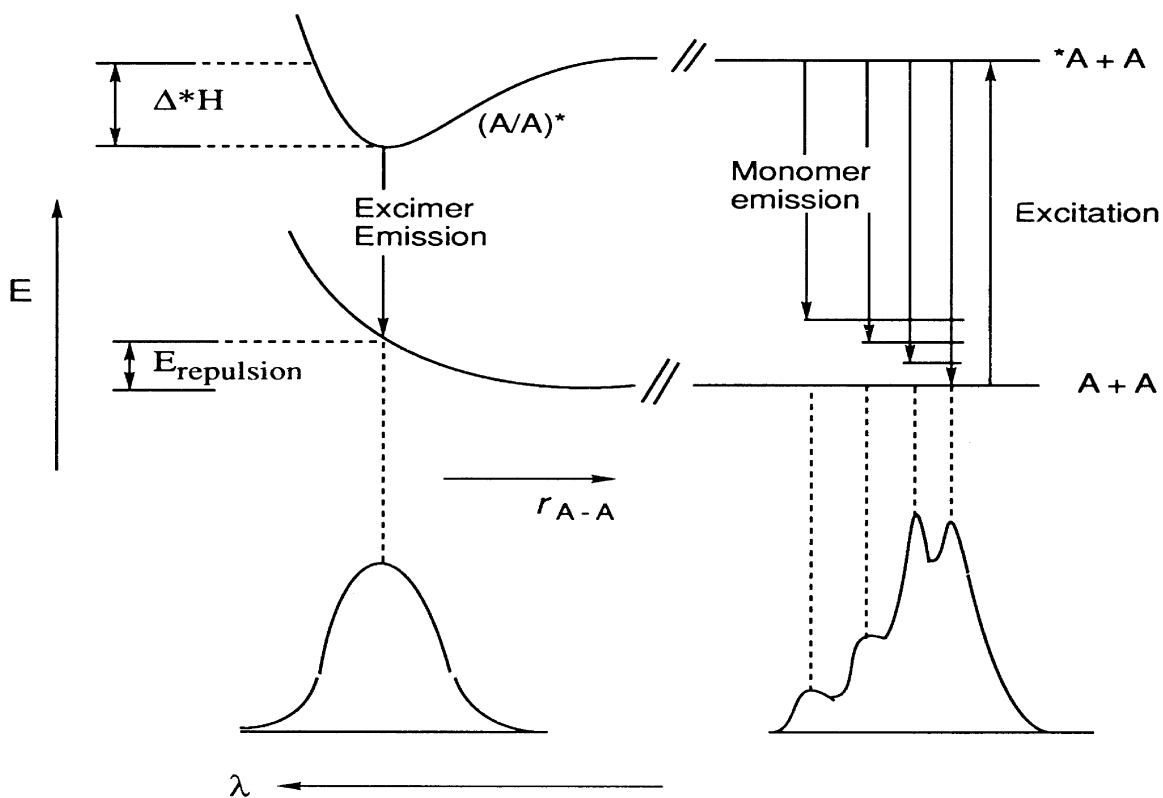


Abbildung 4.3-4-1: Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen des Grundzustandes $M+M$ und des angeregten Zustandes M^+M , sowie die Lagen der Excimer- und Monomeremission*

Diese Abbildung macht deutlich, daß die Fluoreszenz des Excimers im allgemeinen bei längeren Wellenlängen zu erwarten ist als die Fluoreszenz des Monomers und daß die entsprechende Bande breit, meist ohne Schwingungsstruktur ist, da der Übergang in einen nicht gebundenen Grundzustand erfolgt [11,12].

Relaxieren die Excimere unter Emission in den Grundzustand, dann ist die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren repulsiv. Durch die abstoßende Wechselwirkung können die Excimerbildner während einer langen Bestrahlung ihre für erneute Excimerformation notwendige sandwichartige Anordnung verlieren, wenn sie eine ausreichende Mobilität in der Matrix besitzen. Nach der Bestrahlung ist die gegenseitige Orientierung der Chromophore bei Raumtemperatur in polymeren Filmen eingefroren, so daß eine erneute Excimeremission nicht mehr möglich ist.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde das PL-Verhalten von starren Excimerbildnern untersucht. Solche Systeme vereinfachen durch ihre chemisch fixierten und wohldefinierten Excimerformationengeometrie die Problematik.

4.3.2 Intramolekulare Excimerbildner

Als intramolekulare Excimerbildner wurden [2.2] Paracyclophan (PCP) und ein [2.2] Paracyclophanderivat (CPD) ausgewählt. Cyclophane sind Verbindungen, in denen zwei Benzol-Gruppen über Methylen-Gruppen sandwichartig verbunden sind. Das herausragende Charakteristikum des [2.2] Paracyclophans ist die Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen der beiden Benzolringebenen [13]. Diese Wechselwirkung führt zu einem neuen, über beide Ringe ausgedehnten π -Elektronensystem, dessen höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) von höherer Energie ist als das des entsprechenden Ethylbenzens (als offenkettige Referenzsubstanz) und dessen niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) energetisch niedriger liegt als das des Referenzmoleküls. Die Wechselwirkung der Benzolringe hat zu Folge, daß [2.2] Paracyclophan (PCP) im Vergleich zum Ethylbenzen eine für Excimere typische strukturlose Emission aufweist, während die Emission der Referenzsubstanz ausschließlich Monomeren zuzuordnen ist [13,14].

4.3.2.1 Optisches Verhalten von [2.2] Paracyclophanderivat in Filmen

Das Extinktionsmaximum des [2.2] Paracyclophanderivats (PCD) in PN-Film ist relativ zum Extinktionsmaximum von PCP ca. 50 nm bathochrom verschoben und liegt bei 357 nm.

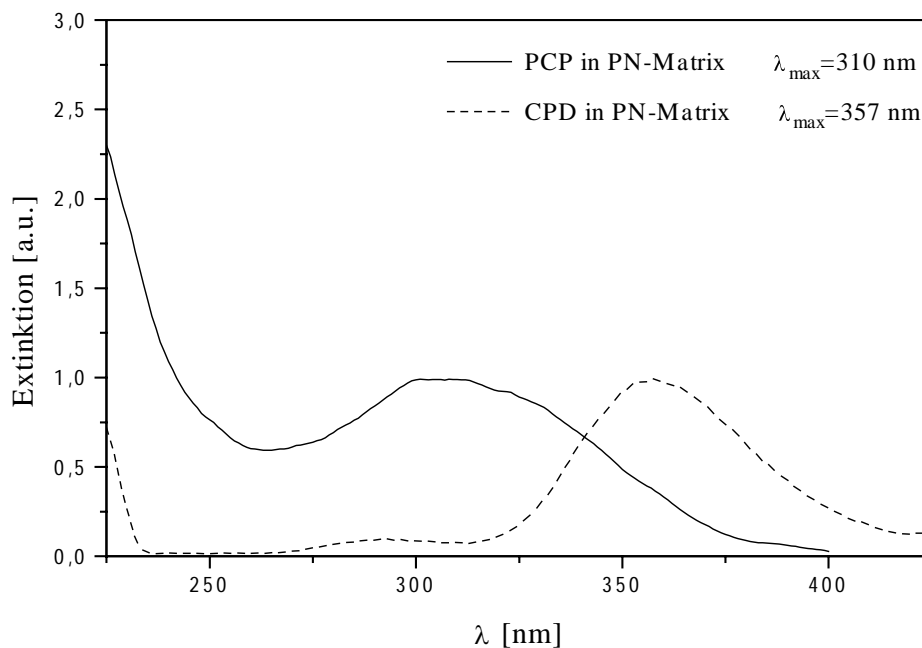


Abbildung 4.3.2.1-1: UV/Vis-Absorptionsspektren von PCP und CPD in PN-Matrix

Das relativ starre [2.2]-Paracyclophane-Gerüst des CPD, charakterisiert zwar die intramolekulare Excimerformation des Moleküls, aber die elektronischen Eigenschaften sind durch die Substitutionseffekte modifiziert (Abb.4.3.2.1-1/2).

Die bathochrome Verschiebung der PL-Maxima beträgt ungefähr 100 nm. Diese Verschiebungen sind durch die erfolgreiche Überlappung der π -Wellenfunktionen der Benzolringe und der Substituenten am Benzolring zu erklären.

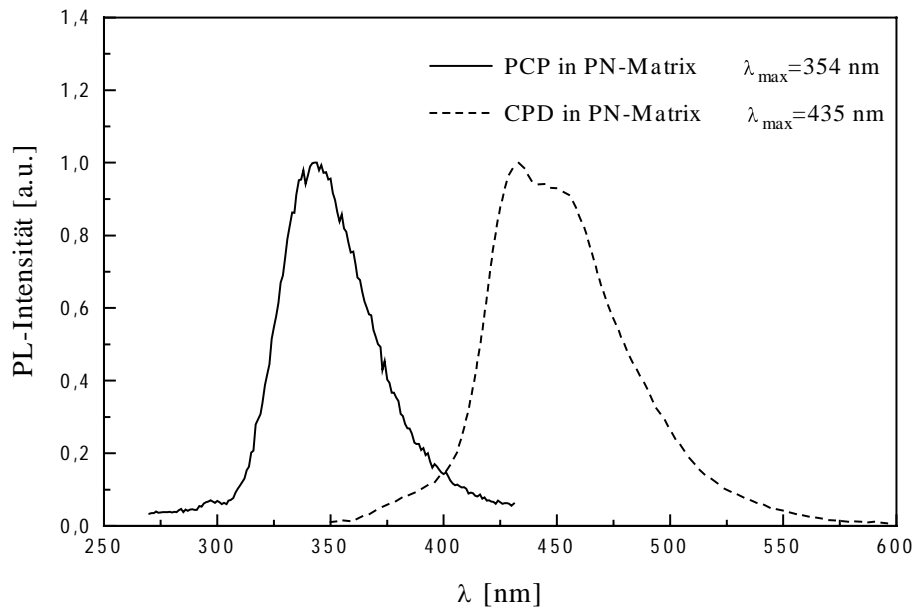


Abbildung 4.3.2.1-3: PL-Spektren von PCP und CPD in PN-Matrix

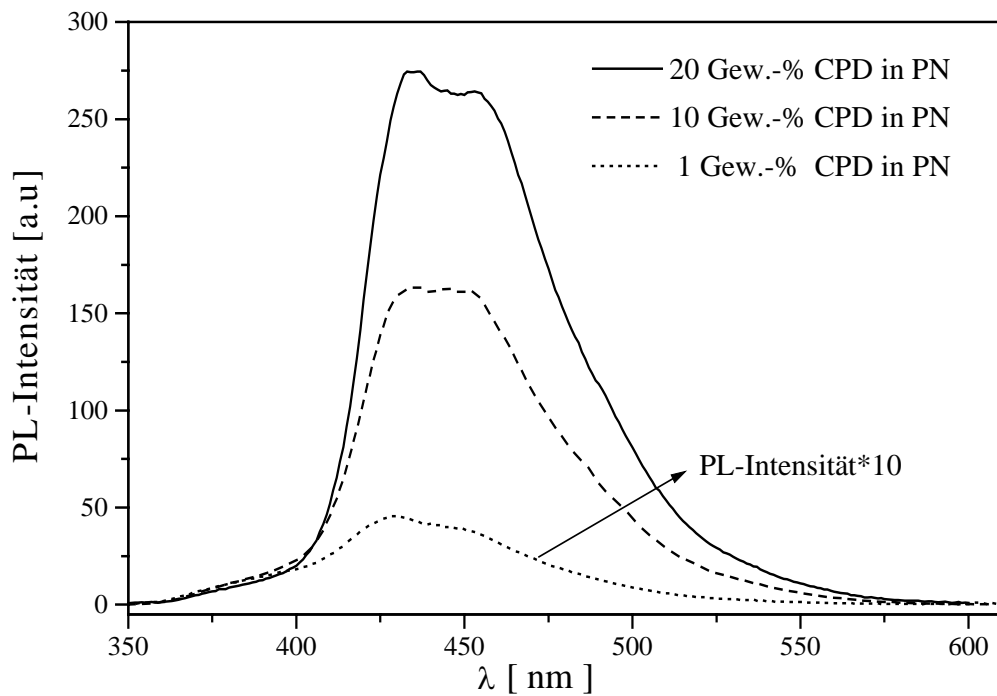


Abbildung 4.3.2-2: Konzentrationsabhängige PL-Spektren von CPD in PN-Matrix

In Abbildung 4.3.2-3 sind konzentrationsabhängige PL-Spektren von PCD/PN Blends dargestellt. Die Form der PL-Spektren ändert sich mit der Konzentration nicht. Das Excimeremissionsmaximum liegt für ein PN-Blend bei 443 nm. Im Gegensatz zu Cou-334 ist bei CPD weder die Wahrscheinlichkeit zur Excimeremission noch die Form der PL-Spektren von der Chromophorkonzentration abhängig. Die Intensität der PL-Spektren steigt linear mit der Konzentration. Es gibt keine Hinweise zu höheren Aggregaten mit zunehmender Konzentration.

4.3.2.2 Bestrahlungszeitabhängige Veränderungen

Während die Excimeremissionsbande von CPD/PN-Filmen durch Bestrahlung (450 s) bei 370 nm (Absorptionsmaximum) um 70% abgebaut wird, bleibt die Emissionsintensität von PCP/PN-Filmen unter gleichen Bedingungen relativ konstant (Abb. 4.3.2.2-1/2). Der Grund für den Abbau der PL-Intensität kann also nicht am photochemischen Abbau des [2.2] Cyclophangerüsts liegen.

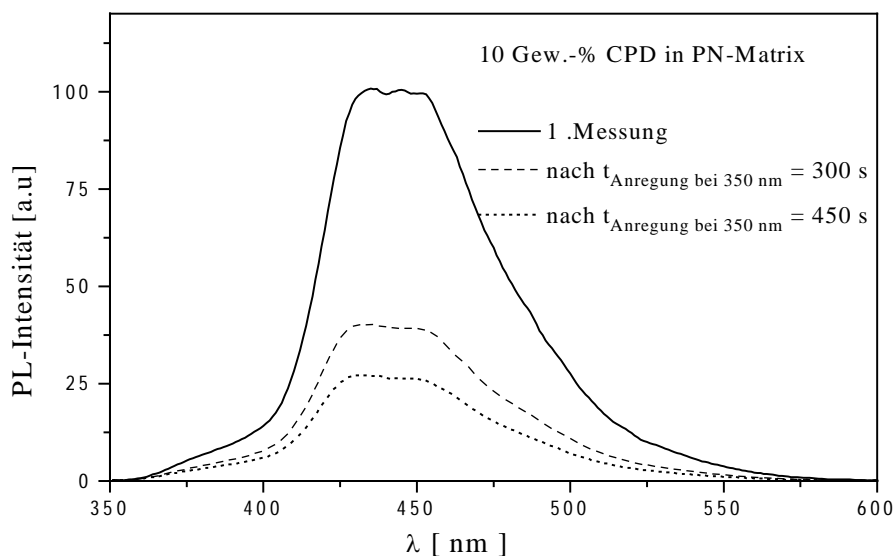


Abbildung 4.3.2.2-1: Abbau der Excimeremissionsbande von CPD in PN-Matrix durch Bestrahlung bei 370 nm

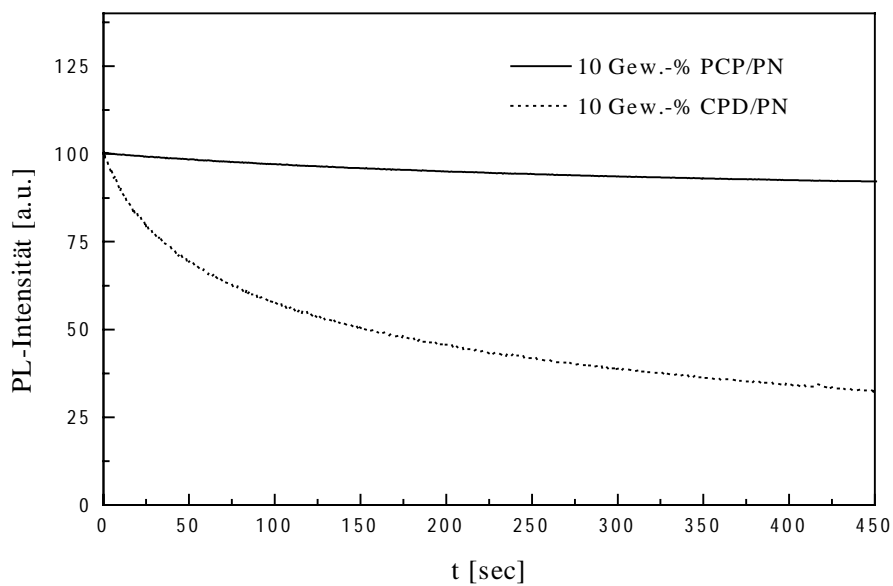


Abbildung 4.3.2.2-2: Änderungen der Excimeremissionsintensitäten von CPD/PN und PCP/PN durch Bestrahlung bei 370 nm

Durch die Bestrahlung scheint die Wechselwirkung der Substituenten mit dem Gerüst unterbrochen zu sein. Mögliche konformative Veränderungen der Substituenten, die durch Bestrahlung hervorgerufen und nach der Bestrahlung in der Polymermatrix eingefroren sind, können für den Abbau der PL-Bande verantwortlich sein (Abb. 4.3.2.2-3).

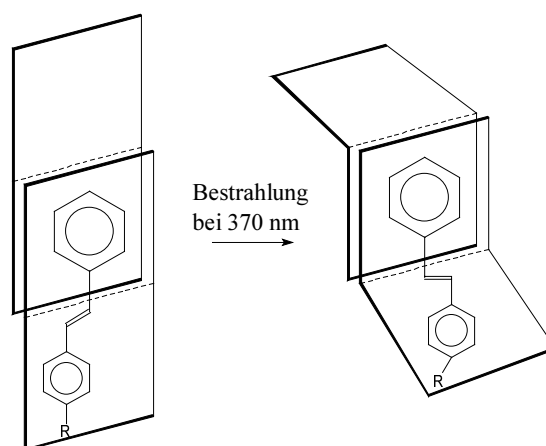


Abbildung 4.3.2.2-3: Mögliche konformative Veränderungen des CPD durch Bestrahlung

Übereinstimmend mit dieser Vorstellung ist auch der Befund, daß in einer CPD-Cyclohexan-Lösung durch 1½ h-Bestrahlung keine Intensitätsverluste registriert werden konnten (Abb. 4.3.2.1-4). Das Emissionsmaximum von CPD in einer Cyclohexan-Lösung liegt bei 446 nm. Die leichte Intensitätserhöhung nach einer Bestrahlungszeit von 1½ h ist auf eine Veränderung der Konzentration durch die Verdampfung des Lösungsmittels zurückzuführen.

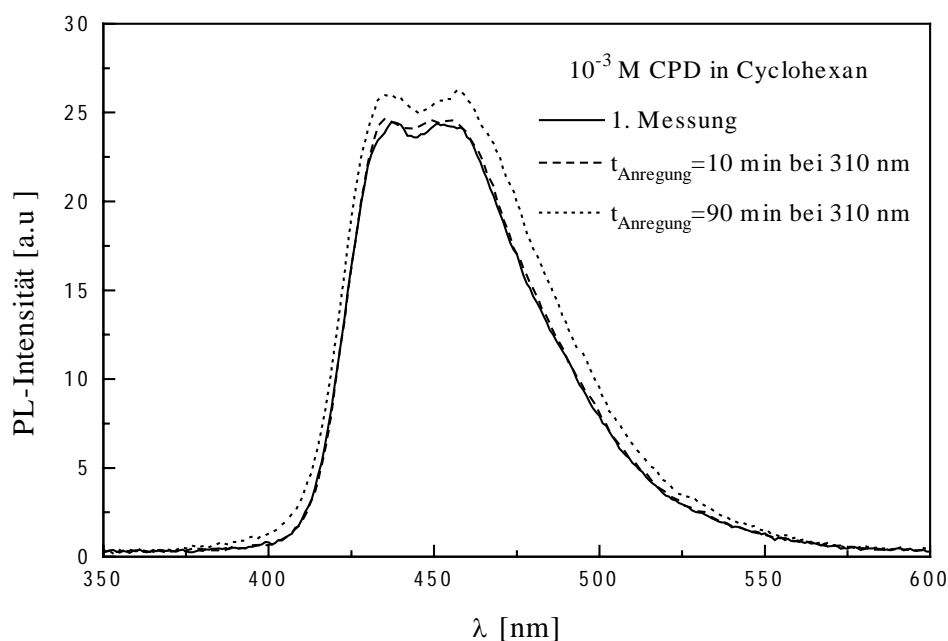


Abbildung 4.3.2.1-4: Abhängigkeit des PL-Verhaltens von der Bestrahlungszeit in Lösung (10³ M CPD in Cyclohexan)

4.3.2.3 Abschätzung der Mobilität des CPD durch Computersimulationen

Um Aussagen über das dynamische Verhalten des [2.2] Paracyclophanderivats zu treffen wurden Molekulardynamik-Simulationen ausgewertet [15]. Die Dynamik des Systems liefert Informationen über Gestalt und Flexibilität des Moleküls beim Durchsuchen des Konformationsraums. Die Rechnungen wurden an einem vereinfachten Modell (4.3.2.3-1) mit den Standard-Parametern [16] der CVFF95 (4)-Kraftfeld Cerius²/Software von MSI durchgeführt. Die Simulation des Modellsystems erfolgte unter Vakuumbedingungen. Die Wechselwirkungen der untersuchten Substanz mit anderen Moleküleinheiten wurden nicht berücksichtigt.

Deswegen stellen die präsentierten Ergebnisse nur eine Näherung für die strukturellen Veränderungen in Guest-Host-Systemen dar.

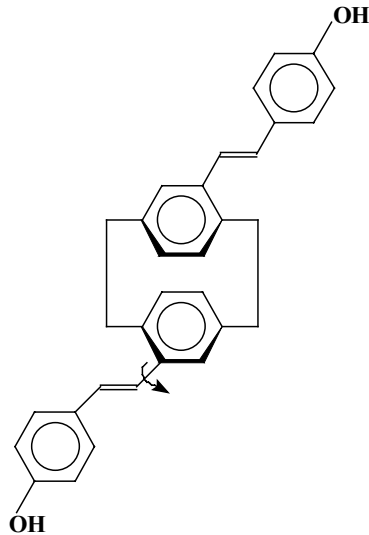


Abbildung 4.3.2.3-1: Strukturformel der Modellsubstanz

Bei der zu untersuchenden Struktur wurden alle geometrischen Freiheitsgrade ohne äußere Konformationsbeschränkung hinsichtlich der Energie minimiert. Ein Vergleich der Benzolringabstände aus der Minimumskonformation und aus der Röntgen-Kristallstrukturanalyse [17] des PCP zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen der berechneten Anfangsgeometrie und der eigentlichen Struktur gut ist. Die wannenartige Deformation der Benzolringe führt zu einer Verkürzung des intramolekularen Abstands.

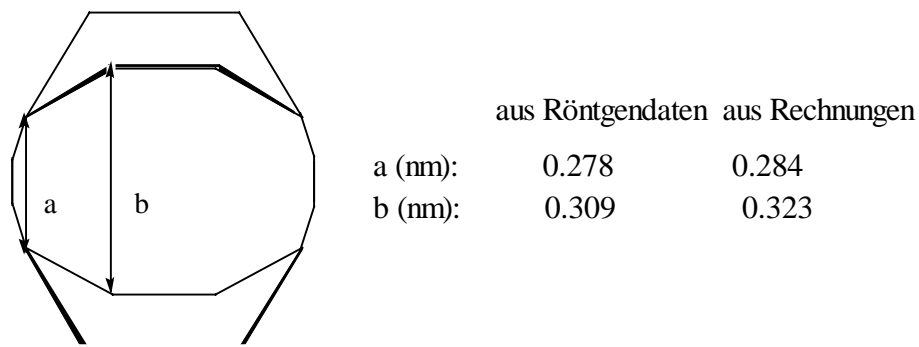


Abbildung 4.3.2.3-2: Vereinfachte Geometrie des [2.2] Paracyclophan-Moleküls. Vergleich der Bindungslängen a und b aus Röntgendaten und aus Computersimulationen

Die Simulation der Molekuldynamik erfolgte unter Vakuumbedingungen bei 300 K für 200 ps unter Anwendung eines Nose-Hoover-Thermostats [18]. Die strukturellen Veränderungen an dem Cyclophanerüst wurden in Abhängigkeit der Zeit in Abb 4.3.2.3-3 dargestellt. Aus den dynamischen Daten ergibt sich, daß in der Modells substanz eine Ziehharmonika-artige Bewegung stattfindet, bei der die Benzenringe zur Normalachse gleichzeitig aufeinander zu- und fortschwingen. Zusätzlich dazu findet eine gegenläufige Drehbewegung der Benzolringe um ihre Normalachse statt. Der Winkel zwischen den Normalachsen beträgt 5° (Abb 4.3.2.3-4). Temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen des [2.2] Paracyclophan-Moleküls ergeben einen Winkel von 6° zwischen den Normalachsen [17].

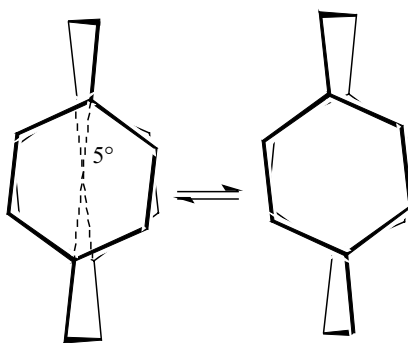


Abbildung 4.3.2.3-4: Drehbewegung der beiden Benzolringe der Modells substanz um die Normalachse

Für die Substituenten am Cyclophan-Gerüst treten zwischen den Torsionswinkeln 60° , 130° und 240° (Abb. 4.3.2.3-5) sprunghafte Konformationsänderungen auf. Die Berechnung der Rotationspotentiale erfolgte an der Bindung zwischen dem Cyclophanring und der Doppelbindung (angedeutet mit einem Pfeil in Abb. 4.4.2.3-1). Aus der Minimumskonformation heraus wurden die Konformationen zur Berechnung des Rotationspotentials erzeugt. Dabei wurde der Torsionswinkel schrittweise um 10° verändert und festgehalten. Unter diesem fixierten Winkel erfolgte eine erneute Energieminimierung der restlichen freien geometrischen Strukturparameter. Zur Vereinfachung wurde das absolute Minimum der jeweiligen Rotationspotentiale auf Null normiert. Abbildung 4.3.2.3-6 zeigt das erhaltene Rotationspotential. Es treten vier Energieminima bei 60° , 130° , 230° und bei 300° auf. Die relativ zum globalen Minimum beim Torsionswinkel von 230° korrespondierenden Energien sind 0.1, 0.4 und 2.6

kcal/mol. Die Lage der berechneten Energieminima stimmt hervorragend mit den Konformationsänderungen nach molekulardynamischen Simulationen überein.

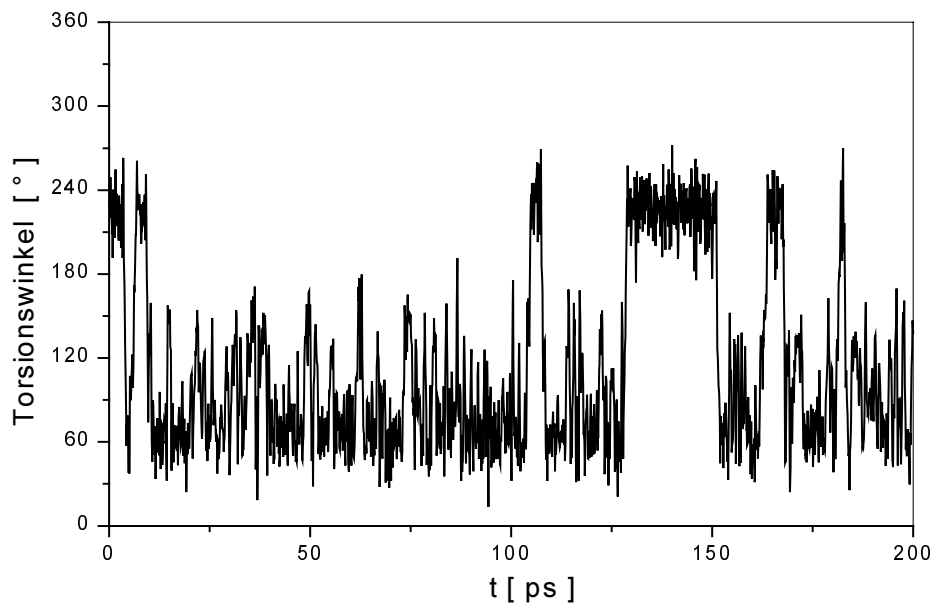


Abbildung 4.3.2.3-5: Zeitabhängige strukturelle Veränderungen der Substituenten am Cyclophan-Gerüst nach einer molekulardynamischen Simulation

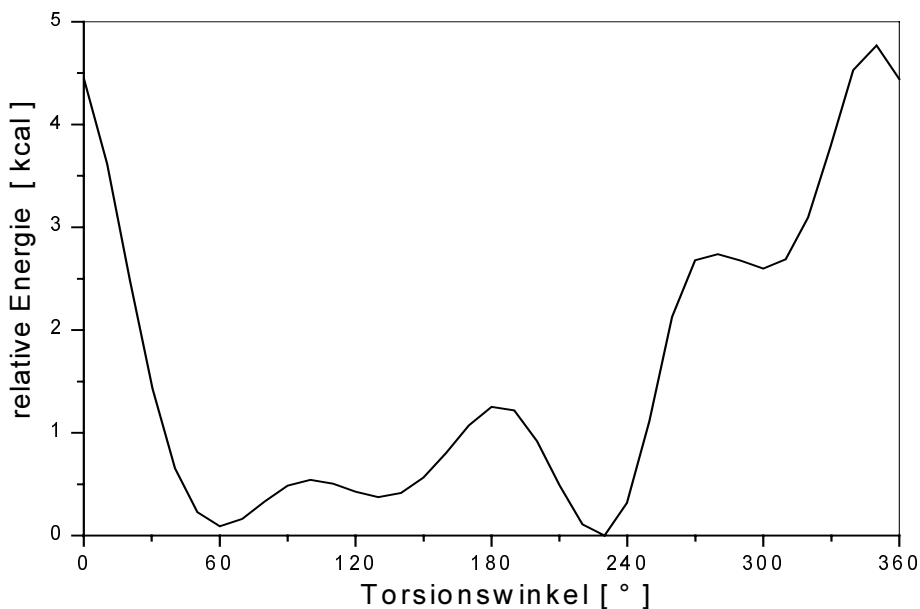


Abbildung 4.3.2.3-6: Rotationspotential der Substituenten der Modellschubstanz

4.3.2.4 Experimenteller Vergleich

Die berechneten niedrigen Energiebarrieren für konformative Veränderungen von CPD lassen vermuten, daß diese Veränderungen auch durch Lichteinwirkung induziert werden könnten. Mittels der Photolumineszenz-Spektroskopie soll nun die Frage beantwortet werden, ob solche Effekte tatsächlich auftreten.

10 Gew.-% CPD/PN-Filme wurden bei ihrem Absorptionsmaximum 60 s bestrahlt. Um die maximale Auswirkung der Bestrahlung auf die Form des PL-Spektrums darzustellen, wurde ein Δ PL-Diagramm verwendet. PL-Intensitäten vor der Bestrahlung wurden von den PL-Intensitäten nach der Bestrahlung subtrahiert, und die Differenz gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abbildung 4.3.2.4-1).

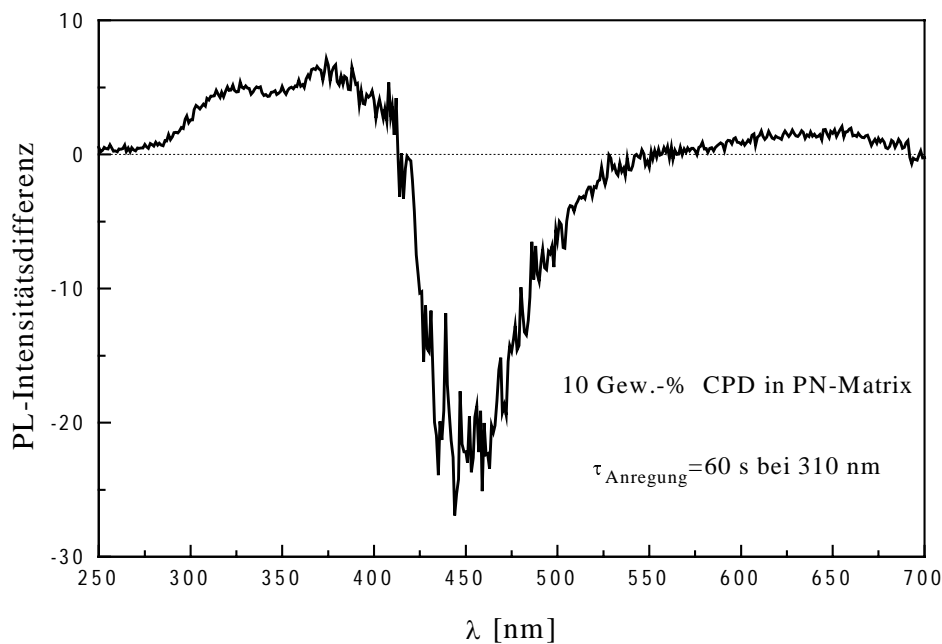


Abbildung 4.3.2.4-1: Δ PL-Diagramm von 10 Gew.-% CPD in PN-Matrix zur Darstellung der durch Bestrahlung bei 350 nm hervorgerufenen Veränderungen in einem Spektralbereich von 250-700 nm

Durch die Bestrahlung wird die Excimeremissionsbande von CPD (450 nm) abgebaut. Eine neue Emissionsbande tritt in einem Spektralbereich von 250 nm bis 400 nm auf, die der Excimeremission des [2.2.]Paracyclophangerüsts zuzuordnen ist. Es läßt sich die

Schlußfolgerung ziehen, daß für die bestrahlungszeitabhängigen Veränderungen des PL-Verhaltens im Falle von CPD auf lichtinduzierte konformative Veränderungen zurückzuführen sind.

4.3.2.5 Kurze Diskussion des Kapitels

Allein durch Bestrahlung des CPD/PN-Films mit Licht der Wellenlänge seines Absorptionsmaximums können konformative Veränderungen induziert werden, die nach der Bestrahlung nicht mehr vollständig relaxieren. In Lösungen sind ähnliche Effekte nicht zu beobachten. Analogien zu Guest-Host-Systemen des Cou-334-Farbstoffes sind nicht zu übersehen. Die Ergebnisse lassen sich nun wieder im Rahmen der vorgestellten Hypothese interpretieren. Auch in diesem Fall kann die repulsive Wechselwirkung der Excimerkonformation von CPD im Grundzustand für die bestrahlungszeitabhängigen Veränderungen verantwortlich sein.

Das Emissionsverhalten von Pyren in Filmen bietet sich nicht als gute Referenz zum weiteren Vergleich, weil der Abbau der gesamten PL-Intensität im Falle von Pyren durch Sauerstoff manipuliert wird. Meßtechnisch ist es möglich, Lösungen in sauerstofffreiem Medium zu untersuchen, nicht aber Filme.

Zur Überprüfung der vorgestellten Hypothese, sollen im nächsten Abschnitt der Excimerabbau gleicher Guest-Host-Systeme in Abhängigkeit von der Verteilung der freien Volumen untersucht werden. Steht nämlich einem Chromophorenpaar genügend freies Volumen zu Verfügung, kann es durch die repulsive Wechselwirkung im Grundzustand seine Excimeranordnung viel leichter verlieren, als wenn es sterisch durch die Matrix gehindert ist.

4.4 Alterungsexperimente

Die Ausgangsfrage dieses Kapitels ist, wie der Abbau der Excimere mit dem Betrag und der Verteilung des freien Volumens in einem Polymerfilm zusammenhängt. Durch Alterungsexperimente kann sowohl der Betrag als auch die Verteilung des freien Volumens verändert werden, was die Beweglichkeit des Chromophors limitieren und damit die Störung der Anordnung der Chromophore durch die Langzeitbestrahlung vermindern kann.

Durch die physikalische Alterung (Kapitel 3.3.3.3) werden Materialeigenschaften amorpher Polymere glasähnlicher, sie sind dann weniger biegsam, unelastisch und brechen leicht. Auf molekularer Ebene führt eine physikalische Alterung zur Reduzierung des freien Volumens. Theoretische Hintergründe über die Änderung des freien Volumens mit der Alterungsdauer sind in der Literatur detailliert beschrieben [1-5]. Levita und Smith untersuchten die Veränderung der Diffusionskonstanten von Gasen unterschiedlicher Größe an gestreckten PS-Filmen während des Alterungsprozesses [6]. Sie beobachteten, daß der Diffusionskoeffizient der Xenon-Moleküle während der Alterung von PS schneller abnahm als der der CO₂-Moleküle. Dieser Befund wurde darauf zurückgeführt, daß größere freie Volumenanteile sich durch Alterung leichter abbauen als kleinere.

Zur Bestimmung der freien Volumenverteilung im Polymer wurde die photoinduzierte Isomerisierung von flexiblen Chromophoren unterschiedlicher Größe eingesetzt [7]. Der maßgebende Prozeß, der auch unterhalb der Glas temperatur der Polymere möglich ist, beruht auf einer photoinduzierten Umorientierung der Azofarbstoffe, die über die trans-cis Isomerisierung der Chromophore bewirkt wird. Bestrahlt man die Probe mit polarisiertem Licht der geeigneten Wellenlänge, so durchlaufen sie trans-cis-Isomerisierungszyklen und können dabei in jedem Isomerisierungsschritt ihre Orientierung in der Matrix etwas ändern.

Priest und Sifain haben gefunden, daß [2.2] Azonaphtalen in Polystyrolfilm leichter isomerisieren als in einem PS-Film, welcher 3 Wochen bei Tg-13°C gealtert wurde [8]. Ein kleineres Molekül (4-Ethoxyazobenzol) isomerisierte unter gleichen Bedingungen leichter als [2.2] Azonaphtalen.

Untersuchungen von C.S.P. Sung demonstrieren auch die Empfindlichkeit der photochromatischen Moleküle bezüglich der freien Volumenverteilung [9-11].

In diesem Kapitel wird eine Antwort auf die Frage erwartet, ob der lichtinduzierte Excimerabbau mit der Verteilung des freien Volumens zusammenhängt.

Aussagen über das freie Volumen der untersuchten Systeme sind durch differentialkalorimetrische Alterungsexperimente zugänglich. Anschließend wurden Filme für Photolumineszenz-Messungen mit gleichen Alterungsparametern präpariert. Die Veränderungen im Photolumineszenz-Verhalten sind demnach nur auf die Veränderungen des freien Volumens zurückzuführen.

Wenn durch Alterungseffekte der Abbau der Excimeremission gesteuert wird, kann sie vorteilhaft angewendet werden, da ihre Einflußparameter, Alterungsdauer und Alterungstemperatur leicht kontrolliert werden können, und die chemische Struktur der Materialien unverändert bleibt.

4.4.1 Vorversuche

4.4.1.1 Verträglichkeit

Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen lieferten keinen Hinweis auf endo- bzw. exotherme Prozesse wie Kristallisation oder Aufschmelzen der Substanzen. 10 Gew.-% Blends von Cou-334 in PVP und in PMMA zeigen nur eine Glasstufe, was als Nachweis für eine homogene Mischung dient. Die Glas Temperaturen (T_g) der Blends sind relativ zu reinen Polymeren niedrig (Tab.4.4.1-1).

	PVP	10 Gew.-% Cou-334 in PVP	PMMA	10 Gew.-% Cou-334 in PMMA
T_g [°C]	151.2	133.2	113.2	97.1

Tabelle 4.4.1-1: Glasübergangstemperaturbereiche der Cou-334-Blends der unterschiedlichen Matrices (Heizgeschwindigkeit 10 °C/min)

Die beobachtete Abnahme der Glas temperatur durch Einmischen von Cou-334 in die Polymermatrices deutet darauf hin, daß die Beweglichkeit der Ketten dadurch vergrößert sind. Damit Cou-3334 einen derartigen Effekt hervorrufen kann, muß es mit den Polymeren verträglich sein, d.h. eine thermodynamisch stabile Mischung bilden.

4.4.1.2 Optimierung der physikalischen Alterungsparameter

Um einen Eindruck von den Alterungsenthalpien der reinen Polymeren und der Guest-Host-Systemen für unterschiedliche Alterungstemperaturen und Alterungsdauern zu gewinnen, wurden zunächst die Alterungsparameter variiert. Die erhaltenen Werte sind in den Tabellen 4.4.1.2-1 und 4.4.1.2-2 aufgelistet. Reines PVP und 10 Gew.-% Cou-334/PVP-Blend zeigen ein grundsätzlich ähnliches Verhalten im kalorimetrischen Alterungsexperiment:

Steigende Alterungszeit bei konstanter Alterungstemperatur führt zu einer Vergrößerung der Alterungsenthalpie (ΔH). Mit steigender Enthalpie verschiebt sich das Maximum zu höheren Temperaturen.

Bei konstanter Alterungszeit werden mit zunehmendem Abstand von T_g die Alterungsenthalpien kleiner, die Maxima der Enthalpiepeaks verschieben sich zu niedrigen Temperaturen hin. Es wäre wünschenswert, wenn bei der Alterungstemperatur ($T_g-30^\circ\text{C}$) die Zunahme der ΔH von Cou-334/PVP-Blend bei angegebener Alterungsdauer deutlich meßbar wäre. So könnten in den Proben ohne starke thermische Belastung die erwünschten Veränderungen induziert werden (Vergl. Abb.4.2.2-1). Das ist leider nicht der Fall. Die Alterungsmessungen für Cou-334/PVP-Blends wurden bei 118°C durchgeführt. Zum Vergleich sind Alterungsexperimente von Cou-334/PMMA-Blends ($T_{\text{Alterung}}=83^\circ\text{C}$) herangezogen.

	PVP		PVP	
T_G [°C]	151		151	
ΔT für Alterung [°C]	-10		-25	
Alterungszeit [h]	1	20	1	20
ΔH [J/g]	1.4	3.3	0.5	1.1
Peak [mW]	158.6	159.0	150.5	152.3

Tabelle 4.4.1.2-1: Alterungsverhalten von PVP in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Alterungsparametern

	10 Gew.-% Cou-334 /PVP			10 Gew.-% Cou-334 /PVP		
T_G [°C]	133			133		
ΔT für Alterung [°C]	-15			-30		
Alterungszeit [h]	1	3	20	1	3	20
ΔH [J/g]	1.3	1.8	3.1	0.5	0.8	1.5
Peak [mW]	141	143	145	-	131	133

Tabelle 4.4.1.2-2: Alterungsverhalten von 10 Gew.-% Cou-334 in PVP in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Alterungsparametern

4.4.2 Alterung im kalorimetrischen Experiment

In Abbildung 4.4.2-1 ist als Beispiel die Auswirkungen der Alterung auf die DSC-Thermogramme für 10 Gew.-% Cou-334/PVP-Blends dargestellt. Während der Alterung bei der Temperatur T_A verringert sich die Enthalpie des Systems, so daß beim Aufheizen im Bereich des Glasübergangs diese Exzeßenthalpie zurückgewonnen werden muß (12-14).

Die Exzeßenthalpie von Cou-334/PVP-Mischung (Cou-334/PMMA) beträgt nach einstündiger Alterung bei 15°C unterhalb T_G 1,3 J/g (0,6 J/g). Bei einer Alterungsdauer von 20 Stunden steigt die Exzeßenthalpie auf einen Wert von 3,1 J/g (2,9 J/g).

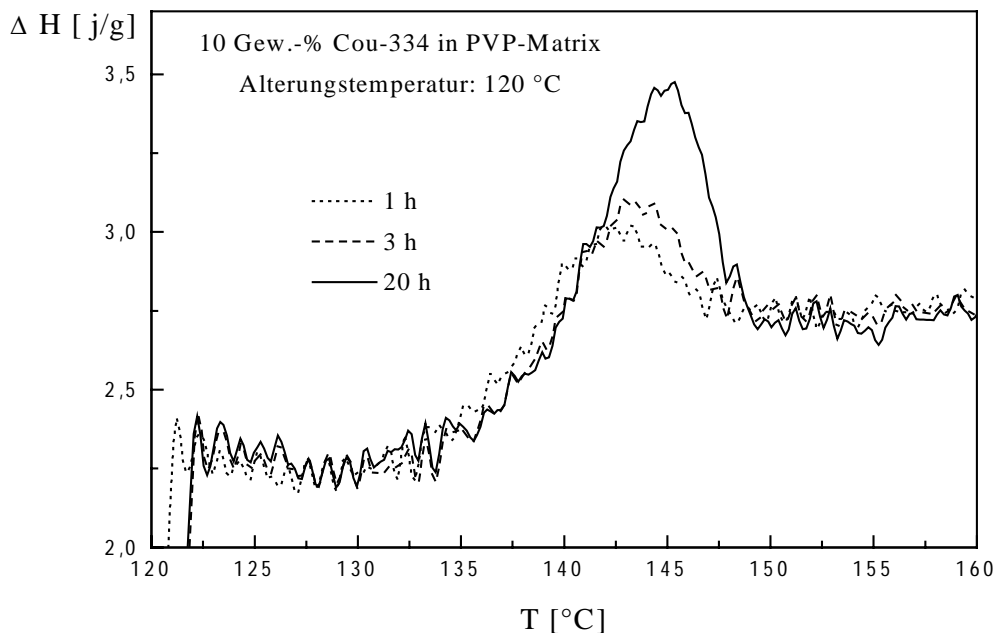


Abbildung 4.4.2-1: Auswirkungen der Alterung auf die DSC-Thermogramme für Cou-334/PVP-Blends

Die Ergebnisse der kalorimetrischen Alterungsexperimente für 10 Gew.-% Cou-334 /PVP und für 10 Gew.-% Cou-334 /PMMA sind in der Tabelle 4.4.2-1 dargestellt.

	10 Gew.-% Cou-334/PVP			10 Gew.-% Cou-334/ PMMA		
T_G [°C]	133			97		
ΔT für Alterung [°C]	-15			-15		
Alterungszeit [h]	1	3	20	1	3	20
ΔH [J/g]	1.3	1.8	3.1	0.6	1.7	2.9
Peak [mW]	141	143	145	-	99.8	101

Tabelle 4.4.2-1: Alterungsverhalten von 10 Gew.-% Cou-334 in PVP in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Alterungsparametern

Der Alterungspeak von Cou-334/PVP-Blend liegt nach einstündiger Alterung ca. 8°C oberhalb der T_G. Bei längerer Alterungsdauer verschiebt sich das Maximum um 4°C zu höheren Temperaturen. Der Alterungspeak liegt dann 12 °C oberhalb der T_G . Das Maximum des Alterungspeaks von Cou-334/PMMA-Blend ist unter gleichen Alterungsbedingungen nicht eindeutig zu bestimmen. Erst nach einer Alterungsdauer von 3h tritt ein deutliches Maximum bei ca 3°C oberhalb der T_G auf. Bei längerer Alterungsdauer verschiebt sich das Maximum nur um 1°C zu höheren Temperaturen. Eine schwache Verschiebung des Alterungspeaks mit der zunehmenden Alterungsdauer spricht dafür, daß die Cou-334/PMMA-Mischung schwächer altert als Cou-334/PVP-Blend. Daß im Falle von PMMA keine großen Alterungseffekte zu sehen sind, liegt sicherlich nicht an dem Polymer selbst sondern an der Verträglichkeit des Cou-334 in PMMA, weil reines PMMA ausführlich in Alterungsexperimenten charakterisiert wurde [15].

4.4.3 Einfluß der Alterung auf PL-Verhalten

Filme aus 10 Gew.-% Cou-334 in PVP und in PMMA-Matrix wurden unter gleichen Bedingungen wie in den kalorimetrischen Messungen gealtert und anschließend wurde das PL-Verhalten untersucht. Zum Vergleich der Bandenformen wurden die PL-Intensitäten auf einen konstanten Wert normiert. Die Form der PL-Spektren der PVP- und PMMA-Blends ändern sich mit zunehmender Alterungszeit zu Gunsten der Monomeremission (Abb. 4.4.3-1 a/b).

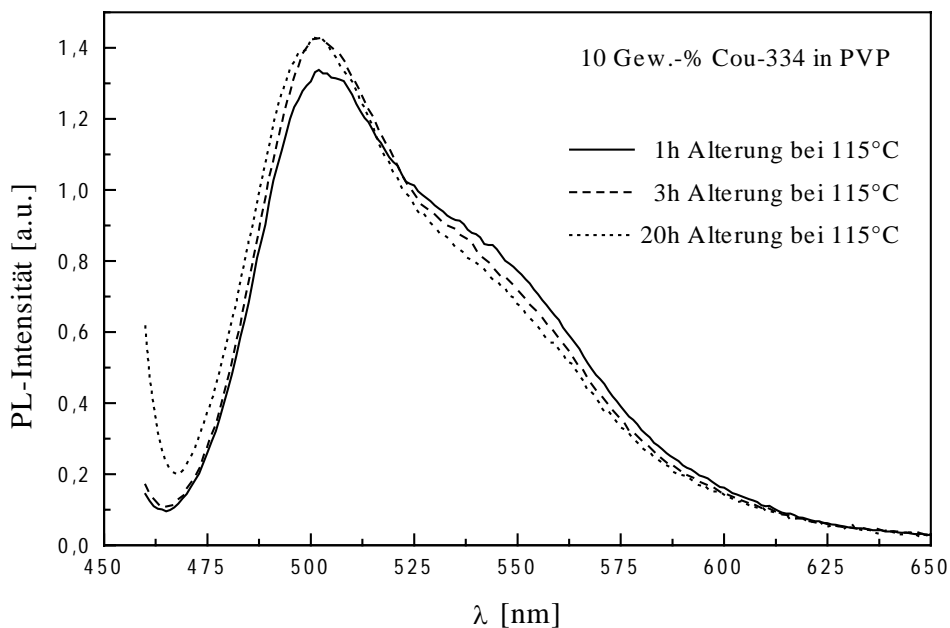


Abbildung 4.4.3-1a: Einfluß der Alterung auf die Intensitätsverhältnisse der Excimer- und Monomeremission im Falle von Cou-334 in PVP-Matrix

Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse der Excimer- und Monomeremissionen (I_E bei 550 nm und I_M bei 477 nm) nach einer Alterungsdauer von 1h mit den Intensitätsverhältnissen nach einer Alterungsdauer von 20 h, so erkennt man, daß im Falle von PVP-Matrix I_E / I_M um 25,7 % abgenommen hat. Analog hierzu zeigt der Vergleich für die Cou-334/PMMA-Mischung unter gleichen Bedingungen eine Verminderung des I_E / I_M -Verhältnisses um 32,6 %.

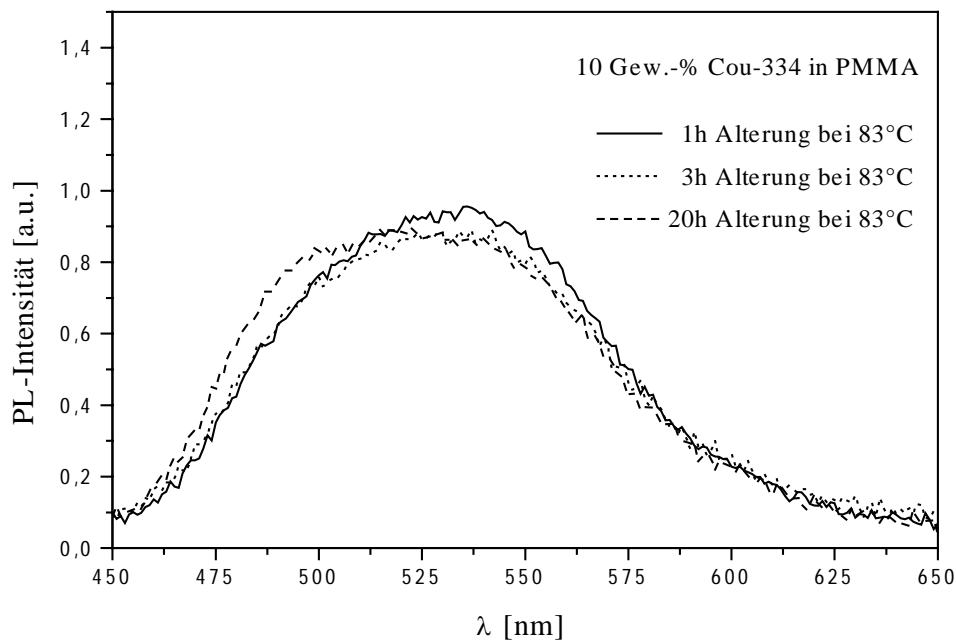


Abbildung 4.4.3-2b: *Einfluß der Alterung auf die Intensitätsverhältnisse der Excimer- und Monomeremission im Falle von Cou-334 in PMMA-Matrix*

Um nun Aussagen über den Einfluß der Alterung auf den lichtinduzierten Abbau der Excimere treffen zu können, wurden die Proben bei ihren jeweiligen Absorptionsmaximum bestrahlt. Die Intensitätsabnahme der Excimeremission bei 550 nm zeigt die Abbildungen .4.4.3-2 a/b. Excimere bauen sich umso schwächer ab, je länger die Probe gealtert wurde. Für PVP-Blends ist dieser Tendenz deutlicher als für PMMA-Blends.

Bei einer Alterungsdauer von 20 h reduziert sich der Excimerabbau von 25% auf 5% für PVP-Blends (von 65% auf 55% für PMMA-Blends).

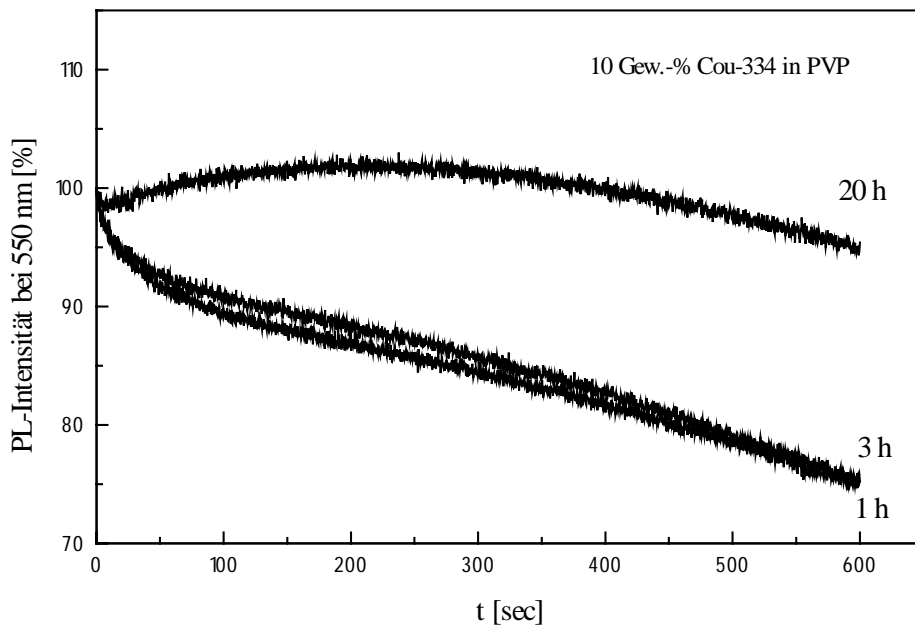


Abbildung 4.4.3-2a: Einfluß der Alterung auf den lichtinduzierte Excimeremissionsabbau im Falle von Cou-334 in PVP-Matrix

Die Abhängigkeit des Excimerabbaus von der Alterung stimmt mit unseren Erwartungen überein. Durch die Veränderung des freien Volumens mittels Alterungsexperimenten kann die Geschwindigkeit des lichtinduzierten Excimerenabbaus gesteuert werden. Ist das freie Volumen um ein Chromophorpaar klein, dann können sie zwar excimeremissiven Charakter haben, aber die Rotational- oder Translationalabstoßung im Grundzustand führt nicht mehr zur Zerstörung der Excimerformation, weil die Beweglichkeit der Beteiligten durch das reduzierte freie Volumen eingeschränkt ist.

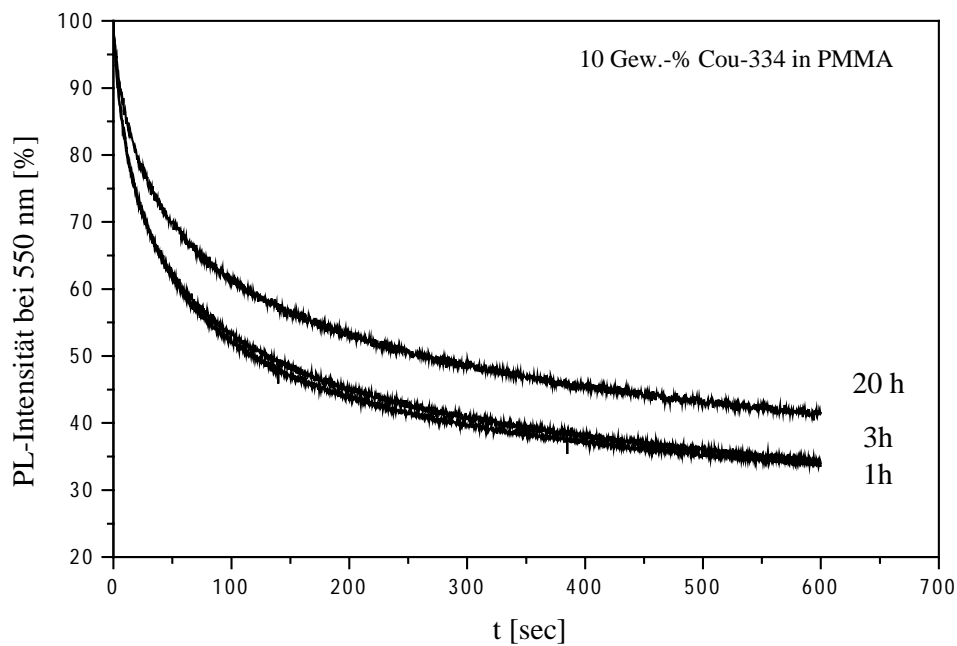


Abbildung 4.4.3-2b: Einfluß der Alterung auf den lichtinduzierte Excimeremissionsabbau im Falle von Cou-334 in PMMA-Matrix

Um die Auswirkungen der Alterung auf die bestrahlungszeitabhängigen Veränderungen im ganzen Spektralbereich zu untersuchen, wurden Δ PL-Diagramme verwendet. PL-Intensitäten vor der Bestrahlung wurden von den PL-Intensitäten nach der Bestrahlung subtrahiert, und die Intensitätsdifferenz gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abb. 4.4.3-3 a/b). $\Delta(I_{\text{auf}}/I_{\text{ab}})$ gibt das Verhältnis der Integrale unter den Excimer- und Monomeremissionsbereichen der Δ PL-Diagramme an.

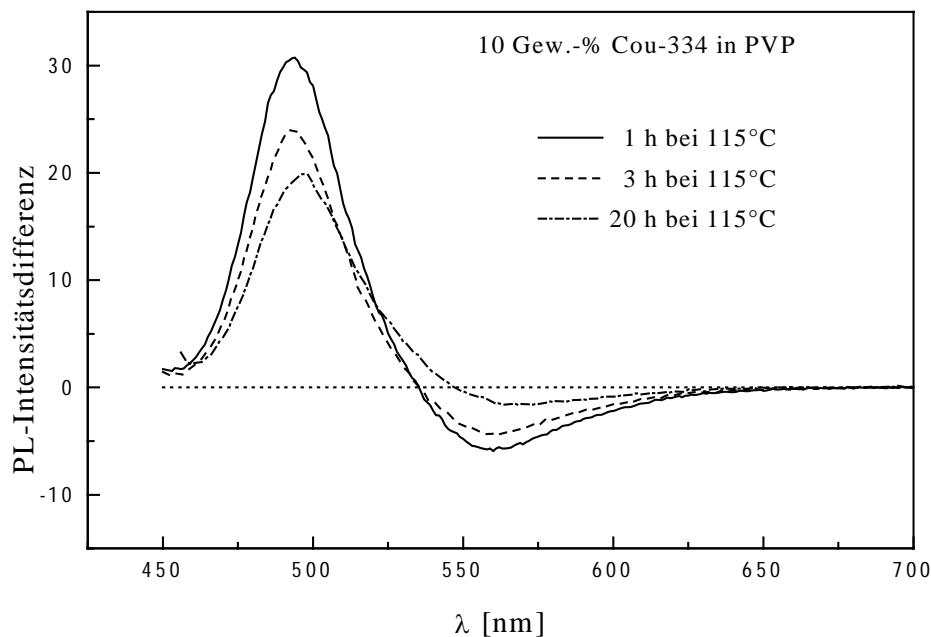


Abbildung 4.4.3-3a: *Einfluß der Alterung auf die bestrahlungsabhängigen Änderungen der PL-Spektren im Falle von Cou-334/ PVP*

Im Falle von Cou-334/PVP- und auch im Falle von Cou-334/PMMA-Blends nimmt nicht nur der Excimerabbau mit zunehmender Alterung ab. Die Bildung von Monomeren durch den Zerfall der Excimeren wird umso effektiver, je stärker die Proben gealtert wurden.

Durch die Bestrahlung baut sich bei einer Cou-334/PMMA-Probe, welche schwächer altert als eine Cou-334/PVP-Probe, die Excimeremissionsbande in einem Spektralbereich von 515 nm bis 700 nm ab (I_{Ab}). Im Bereich 515-430 nm tritt nach der Bestrahlung die Monomeremissionsbande auf (I_{auf}). Das Verhältniss der Flächenintegrale $\Delta(I_{auf}/I_{ab})$ ist 1,1 für Proben, die 1h bzw. 3h gealtert wurden und 1,3 für eine Probe, die 20 h gealtert wurde.

Im Falle von Cou-334/PVP-Blends, die 1h (3h) gealtert wurden, baut sich die Excimeremissionsbande in einem Spektralbereich von 535 nm bis 700 nm ab. Im Bereich 535-450 nm gewinnt die Monomeremissionsbande an Intensität. $\Delta(I_{auf}/I_{ab})$ hat einen Wert von 3.8 für eine Probe, die 1 h gealtert wurde, und 4,0 für eine Probe, die 3 h lang gealtert wurde. Noch deutlicher sind die Auswirkungen des Alterungseffekts auf das PL-Verhalten bei den Cou-334/PVP-Filmen zu beobachten, die 20 h gealtert wurden. Der Abbau durch Bestrahlung ist im

Bereich von 547-700 nm. Das Verhältniss der Flächenintegrale $\Delta(I_{\text{auf}}/I_{\text{ab}})$ ist auf einen Wert von 10 gestiegen.

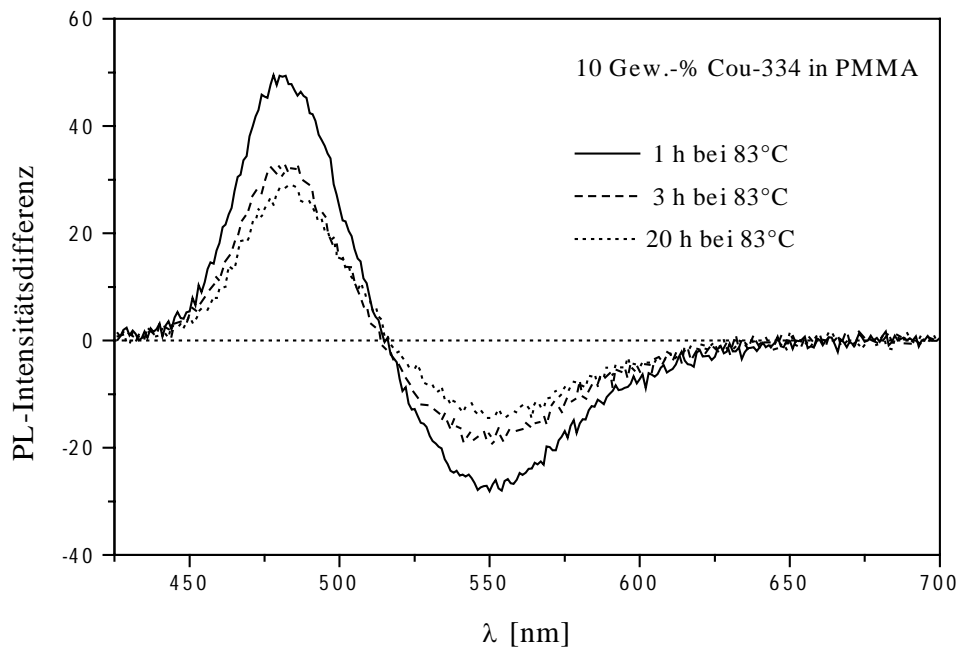


Abbildung 4.4.3-3b: Einfluß der Alterung auf die bestrahlungsabhängige Änderungen der PL-Spektren im Falle von Cou-334 in PMMA-Matrix

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Betrag von $\Delta(I_{\text{auf}}/I_{\text{ab}})$ davon abhängt, in welchem Spektralbereich der Abbau der Excimeremission stattfindet. Fängt der Abbau bei höheren Wellenlängen an, so hat $\Delta(I_{\text{auf}}/I_{\text{ab}})$ einen größeren Wert. In welchem Bereich der Excimeremissionsabbau durch Bestrahlung hervorgerufen wird, hängt wiederum mit der Alterung zusammen. Systeme, die stark gealtert sind, zeigen durch Bestrahlung einen Abbau in der bathochromen Kante der Excimeremissionsbande.

4.4.4 Kurze Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

Die DSC-Messungen zeigten, daß Cou-334/PVP-Blends unter gleichen Bedingungen stärker als Cou-334/PMMA-Mischungen altern. Der Einfluß der Alterung auf das PL-Verhalten ist in beiden Systemen im Prinzip gleich. Mit zunehmender Alterung verändert sich das Verhältnis der Excimer- und Monomeremission zugunsten der Monomeremission, was durch die Veränderung der mikroskopischen Heterogenität der Filme zu erklären ist. Der Abbau der Excimeremission, die durch Bestrahlung beim Absorptionsmaximum induziert wird, ist schwächer, wenn die Proben ausreichend lange gealtert sind. Die in der Kapitel 4.3 vorgestellte Hypothese liefert ein überzeugendes Argument für dieses Verhalten: Da durch die Alterung das freie Volumen verkleinert wird, werden die Chromophore in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Je stärker die sterische Hinderung ist, desto unwahrscheinlicher ist es für die Excimerbildner, ihre optimale Konfiguration durch die repulsive Wechselwirkung im Grundzustand zu verlieren.

Die Auswirkungen der Alterung auf die bestrahlungszeitabhängigen Veränderungen der Monomeremission sind völlig überraschend. Die Bildung von Monomeren durch den Zerfall der Excimeren wird umso effektiver, je stärker die Proben gealtert wurden. Über die Ursachen kann nur spekuliert werden. Bekannt ist, daß kleinere freie Volumenanteile sich langsamer als größere abbauen. Ob und in welchem Maß die Veränderung der freien Volumenverteilung für die beobachteten Effekte eine Rolle spielt, läßt sich aus bisherigen Messungen nicht abschätzen. Die freie Volumenverteilung der Filme sollte (z.B. mittels Diffusionsmessungen) charakterisiert werden. Es wäre aufschlußreich zu wissen, wie die Quantenausbeute der verdünnten Filme, die nur Monomeremission aufweisen, mit der Alterung zusammenhängen. Ebenfalls hilfreich wäre es, die Alterungsparameter weiter zu variieren - niedrige Alterungstemperaturen und längere Alterungsdauer -, um die Wärmebelastung zu erniedrigen.

5 Zusammenfassung

Organische Funktionsmaterialien bieten ein sehr weites Feld für eine Anwendung im Bereich der Displaytechnologie oder der optischen Datenspeicherung. Im Hinblick auf die zukunftssträchtigen technologischen Anwendungsmöglichkeiten ist eine intensive Grundlagenforschung der Guest-Host-Systeme, bei denen Chromophore in eine Polymermatrix eingemischt werden, von besonderem Interesse.

Diese Arbeit befaßt sich mit dem optischen Verhalten von Guest-Host-Systemen, die unterschiedlich hohe Chromophoranteile aufweisen. Der Schwerpunkt bestand darin, die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in den jeweiligen Polymerfilmen sowohl als Funktion der Matrixpolarität als auch der Chromophorkonzentration zu untersuchen und den Einfluß der Matrix- und Chromophorbeweglichkeit auf das optische Verhalten einzuordnen. Als Chromophore wurden ein 7-Aminocumarinderivat (Cou-334) und ein [2.2] Paracyclophanderivat (CPD) ausgewählt. Polysulfon, Polyvinylpyridin, Polymethylmethacrylat Polynorbornen und Polystyrol wurden als Matrix verwendet.

In Kapitel 4.1 wurde der Einfluß der Matrixpolarität auf die optischen Eigenschaften der Chromophore analysiert. Die Untersuchungen an Lösungen zeigten, daß Cou-334 einem positiven Solvatochromieeffekt unterliegt. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität verschiebt sich dabei das Absorptionsmaximum bathochrom. Ein gleicher Trend wurde auch in polymeren Filmen erkannt. Im Vergleich zu den Lösungen sind die beobachteten Solvatochromieeffekte jedoch gering, was durch die begrenzte Mobilität der Matrices zu erklären ist. Es liegt nahe anzunehmen, daß die beobachteten Effekte auf lokale Umlagerungen oder auf eine Reorientierung des Chromophors im freien Volumen zurückzuführen sind. Diese Interpretation reicht allerdings nicht aus, das Photolumineszenz-Verhalten der Filme, die mit zunehmender Matrixpolarität auch eine bathochrome Verschiebung des Photolumineszenzmaximums zeigen, zu beschreiben. Aus der Literatur ist bekannt, daß eine Relaxation der Anregungsenergie innerhalb der Zustandsdichteverteilung der Chromophore die Lage des Photolumineszenzmaximums ebenfalls beeinflusst.

Bei einer Erhöhung des Chromophoranteils in einer Polymermischung wurde im Falle eines Cou-334-Farbstoffs unabhängig von den Polymermatrices eine neue langwellige PL-Bande beobachtet, deren Ursprung auf eine Excimeremission zurückgeführt wurde. Die Bedingungen für

das Auftreten der Excimeremission legen nahe, daß es sich um schwach gebundene Chromophorpaare handelt, die bei Raumtemperatur nur in hochviskosen Systemen unter Excimeremission relaxieren und ansonsten dissoziativer Natur sind. Es konnte gezeigt werden, daß bei Excimeremission der Polymerfilme neben den kinetischen Effekten auch andere Effekte wie Probenpräparation und Matrixauswahl einen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis der Excimer- bzw. Monomeremission haben.

Begründet werden kann dies damit, daß in Guest-Host-Systemen, die durch einen Spin-Coating-Prozeß hergestellt werden, die Verteilung der Chromophore nicht homogen ist. Die Form und Größe der Aggregate hängt von den präparativen Faktoren (Auswahl des Lösungsmittels, Casting-Temperatur..) und von der ausgewählten Matrix (Löslichkeit des Chromophors in der jeweiligen Matrix, Glasübergangstemperatur der Mischung, freies Volumen..) ab. Die Tendenz zur Excimerformation ist als Funktion der Auswahl der aufgezählten Parameter unterschiedlich stark ausgeprägt.

Ein völlig unerwartetes Verhalten trat auf, sobald die Filme bei dem Absorptionsmaximum des Cou-334 bestrahlt wurden. So ist nach einer Bestrahlungsdauer von einigen Minuten zu beobachten, daß die Excimeremissionsbande abgebaut wird, während die Monomeremissionsbande stark an Intensität gewinnt. Dieser Prozeß hängt von der Matrixauswahl ab. In Lösungen konnten ähnliche Effekte nicht beobachtet werden. Die lichtinduzierten Veränderungen können durch Tempern der Probe ausgelöscht werden. Diese Effekte können ähnlich wie die durch Variation der präparativen Parameter hervorgerufenen Veränderungen interpretiert werden. Durch Bestrahlung werden Aggregate, die eine Excimerformation ermöglichen, abgebaut. Die treibende Kraft ist möglicherweise die repulsive Wechselwirkungsenergie eines Excimerbildners im Grundzustand. Diese kann die während einer Langzeitbestrahlung zu einer Störung der molekularen Anordnung der Chromophorpaare führen, die nach der Bestrahlung nicht mehr vollständig relaxieren können. Untersuchungen an einem intramolekularen Excimerbildner (CPD) zeigten, daß durch Bestrahlung der Filme beim Absorptionsmaximum auch konformative Veränderungen induziert werden können.

Zur experimentellen Überprüfung der Annahme, daß die Intensitätsabnahme der Excimeremission mit dem Abbau der Aggregate zusammenhängt, wurden physikalische Alterungsexperimente durchgeführt. Der Alterungsprozeß führt zur Reduzierung des freien Volumens. Es konnte gezeigt werden, daß der Abbau der Excimerbande durch Bestrahlung vom

Ausmaß der Alterung bzw. vom freien Volumen abhängt. Die Ursache dafür ist die Abhängigkeit der Chromophorbeweglichkeit vom freien Volumen. Ist das freie Volumen klein, so wird die Beweglichkeit der Chromophore durch sterische Faktoren stark eingeschränkt. Die Abnahme des Excimeremissionsabbaus mit zunehmender Alterung basiert auf dieser Tatsache.

Insgesamt hat diese Arbeit nicht nur einen Beitrag zur Charakterisierung der möglichen Wechselwirkungen eines Chromophors mit seiner Umgebung und deren Einfluß auf die optische Eigenschaften geleistet, sondern auch gezeigt, wie diese Wechselwirkungen durch äußere Faktoren gesteuert werden können.

6 Literaturverzeichnis und Anmerkungen

Kapitel 1

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913, **1987**.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Macley, R.H. Fried, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 347,539, **1990**.
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 27, 59, **1998**.
- [4] C. Adachi, S. Tokito, C. Tsutsui, S. Saito, *Jap. J. Appl. Phys.*, 27, 59, **1998**.
- [5] C. Adachi, C. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 1489, **1988**.
- [6] C. Adachi, C. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 799, **1989**.
- [7] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller; *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2308, **1994**.
- [8] J. E. Guillet, *Pure Appl. Chem.*, 49, 249, **1977**.
- [9] J. L. R. Williams, R. C. Daly; *Prog. Polym. Sci.*, 5, 61, **1977**.
- [10] I. Mita, K. Horie, *J. Macromol. Chem. Phys.*, C 27, 91, **1987**.
- [11] C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 77, 30 **1965**; *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 29, **1965**;
Chem. Rev. 94, 2319, **1994**.
- [12] G. Smet, *Adv. Polym. Sci.*, 50, 17, **1983**.
- [13] K. Horie, I. Mita, *Progr. Polymer. Sci.*; 15, 361, **1990**.
- [14] J. Friedrich und D. Haare, *Angew.Chem.*, 96, 96, **1984**.
- [15] K. Horie, M. Tsukamoto, I. Mita, *Eur. Polym. J.*, 21, 805, **1985**.

Kapitel 2

- [1] C.Reichardt in „*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*“
2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, **1988**.
- [2] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepman und F. Bohlmann, *Liebigs. Ann. Chem.*, 661, 1,
1963.
- [3] C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 77, 30, **1965**; *Angew. Chem. Int. Ed.* 4, 29, **1965**;
Chem. Rev. 94, 2319, **1994**.

- [4] M. Klessinger, J. Michl in „ *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*“ VCH-Verlag, Weinheim, **1990**.
- [5] E. S. Medvedev, V. I. Osherov in „*Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules*“ *Springer Ser. in Chem. Phys.*, 57, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
- [6] J. R. Winter und F. Noll in „ *Methoden der biophysikalischen Chemie*“ B. G. Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [7] Th. Förster, *Angew.Chem.*, 81, 364, **1969**.
- [8] T. V. Ivanova, G. A. und B. Svesnikov, *Optics and Spectroscopy* 12, 325, **1962**.
- [9] E. Döller und Th. Förster, *Z. Phys. Chem.*, 31, 274, **1962**.
- [10] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Nature*, 194, 442, **1962**.
- [11] B. Stevens und M. I. Ban, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1515, **1964**.
- [12] T. Azumi, S. P. McGlynn, *J. Chem. Physics.*, 42, 1675, **1965**.

Kapitel 3

- [1] Zusammenarbeit mit M. Kunze, Arbeitsgruppe Prof. Wendorff, Marburg.
- [2] G. Jones, W. R. Jackson, C. Choi und W. R. Bergmark, *J. Phys. Chem.*, 89, 294, **1985**.
- [3] M. T. Vala, J. Haebig, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 43, 886, **1965**.
- [4] G. Rehage, W. Borchard „ *The Thermodynamics of the Glassy State*“ in : R. N. Haward „*The Physics of the Glassy Polymers*“ , London, Applied Science Publishers, s. 54-107, **1973**.
- [5] A. J. Kovacs, R. A. Stratton und J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, 67, 152, **1963**.
- [6] H. H. Meyer, P. M. F. Mangin und J. D. Ferry. *J. Polym. Sci.*, A3, 1785, **1965**.
- [7] S. Kästner und M. Dietmer, *Kolloid-Z.*, 204, 74, **1965**.
- [8] L. C. Struik, *Rheol. Acta*, 5, 303, **1966**.
- [9] S. E. B. Petrie, *J. Polym. Sci.*, A-2, 10, 1255, **1972**.
- [10] R. E. Robertson, *J. Appl. Phys.*, 49, 911, **1984**.
- [11] S. Matsuoka, *Polym. Eng. and Sci.*, 21, 907, **1981**.
- [12] I. M. Hodge, *Macromolecules*, 16, 898-902, **1983**.
- [13] K. Takahara, H. Saito und T. Inoue, *Polymer* 40, 3729-3733, **1999**.

Kapitel 4

Kapitel 4.1

- [1] C. Reichardt in „*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*“, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, **1988**.
- [2] E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning und J. H. Wendorff, *Makromol. Chem. Phys.*, eingereicht.
- [3] Landolt-Börnstein, „*Zahlenwerte und Funktionen*„, 6. Aufl., Band 2/6, S. 613 Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, , **1959**.
- [4] Zusammenarbeit mit K. Fischer, Arbeitsgruppe Prof. Spange, TU Chemnitz.
- [5] J. Friedrich und D. Haarer, *Angew. Chem.* **96, 96, 1984**.
- [6] R. Hesse, W. Hofberger und H. Bässler, *Chem. Phys.*, **49, 201, 1980**.
- [7] A. Elschner und H. Bässler, *Chem. Phys.*, **112, 285, 1987**.
- [8] R. Kestling, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler, und E. O. Göbel, *Phys. Rev. Lett.*, **70, 3820, 1993**.
- [9] U. Lemmer, Y. Wada, R. F. Mahrt. A. Greiner, H. Bässler, E. O. Göbel, *Appl. Phys. Lett.*, **62, 2827, 1993**.
- [10] A. Dickmann, H. Bässler, P. M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.*, **99, 8136, 1993**.
- [11] P. M. Borsenberger, J. J. Fitzgerald, *J. Phys. Chem.*, **97, 4815, 1993**.

Kapitel 4.2

- [1] K. Kasper, *Z. Physik. Chem., Neue Folge*, **12, 52, 1957**.
- [2] M. Klessinger, J. Michl in „, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*“ VCH-Verlag, Weinheim, **1990**.
- [3] C. W. Frank und L. A. Harrah, *J. Chem. Phys.*, **61, 1526, 1974**.
- [4] Th. Förster und K. Kasper, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **56, 976, 1955**.
- [5] Th. Förster und H. P. Seidel, *Z. Physik. Chem., Neue Folge*, **45, 58, 1965**.

Kapitel 4.3

- [1] E. J. Bowen und D. W. Tanner, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 475, 1955.
- [2] A. S. Cherkasov und T. M. Vember, *Optics and Spectroscopy* 6, 318, 1959.
- [3] J. B. Birks und J. B. Aladekomo, *Photochem. and Photobiol.* 2, 415, 1963.
- [4] S. Tazuke und N. Hayashi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 16, 2729, 1978.
- [5] M. Kryszewski, B. Nadolski, A. M. North und R. A. Pethrick, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 76, 351, 1980.
- [6] G. Smet, J. Thoen und A. Aaert, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 51, 119, 1975.
- [7] R. Williams, *J. Chem. Phys.*, 28, 577, 1958.
- [8] J. B. Birks, *Nouv. J. Chim.*, 1, 453, 1977.
- [9] G. E. Johnson, *Macromolecules*, 13, 839, 1980.
- [10] G. Jones, W. R. Jackson, C. Choi und W. R. Bergmark. *J. Phys. Chem.*, 89, 294, 1985.
- [11] B. Stevens und M. I. Ban, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1515, 1964.
- [12] M. Klessinger, J. Michl in „ *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*“ Weinheim, VCH-Verlag 1990.
- [13] V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.*, 113, 87, 1983.
- [14] M. T. Vala, J. Haebig, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* 3, 43,886, 1965.
- [15] Zusammenarbeit mit F. Raubacher, Arbeitsgruppe Prof. Wendorff, Marburg.
- [16] *Craftfeldseries, Cerius², Release 3.8, Molecular Simulations Ins.* 1998.
- [17] M. Hilbert, G. Solladie, *J. Org. Chem.*, 45, 4496, 1980.
- [18] W. Hoover, *Phys. Rev., A* 31, 1675, 1985.

Kapitel 4.4

- [1] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164, 1959.
- [2] M. H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 34, 120, 1961.
- [3] R. E. Robertson, R. Simha, J. G. Curro, *Macromolecules*, 18, 2239, 1985.
- [4] R. E. Robertson, *Macromolecules*, 18, 953, 1985.
- [5] T. S. Chow, *Macromolecules*, 17, 2336, 1984.
- [6] G. Levita, T. L. Smith, *Polym. Eng. Sci.* 21, 936, 1981.

- [7] J. C. Victor und J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 20, 2241, **1987**.
- [8] W. J. Priest, M. M. Sifain, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 9, 3161, **1971**.
- [9] L. Lamarre, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, 16, 1729, **1983**.
- [10] L. Lamarre, C. S. P. Sung, K. H. Chung, *Macromolecules*, 14, 1839, **1981**.
- [11] W. C. Yu, C. S. P. Sung, R. E. Robertson, *Bull. Am. Phys. Soc.* 31(3), 260, **1986**.
- [12] S. E. B. Petrie, *J. Polym. Sci., A-2*, 10, 1255, **1972**.
- [13] R. E. Robertson, *J. Appl. Phys.*, 49, 911, **1984**.
- [14] S. Matsuoka, *Polym. Eng. and Sci.*, 21, 907, **1981**.
- [15] K. Takahara, H. Saito, T. Inoue, *Polymer*, 40, 3729, **1999**.

7 Anhang

Im Kapitel 7.1 befinden sich Messungen zur Charakterisierung des elektrooptischen Verhaltens von Cou-334. In folgenden Kapiteln sind optische Eigenschaften von zwei Chromophoren dargestellt, deren PL-Spektren durch Chromophorkonzentration, Matrixauswahl und äußere Einflüsse leicht ihre Bandenform verändern.

7.1 Cumarin-334

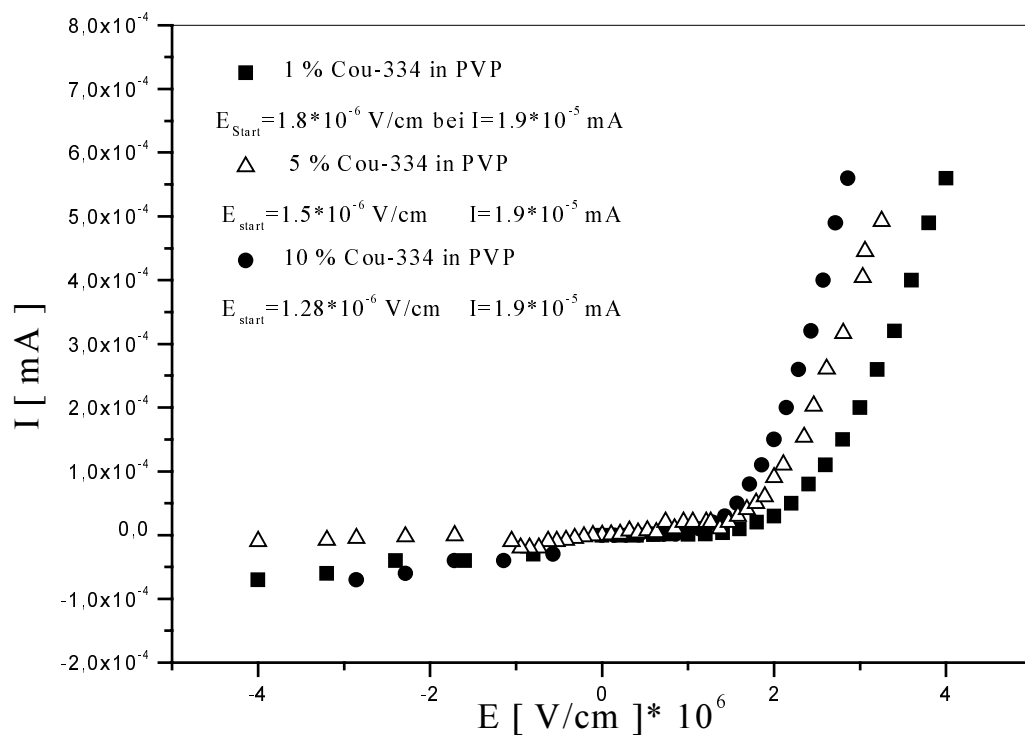


Abbildung 7.1-1: Kennlinien von Cou-334/PVP

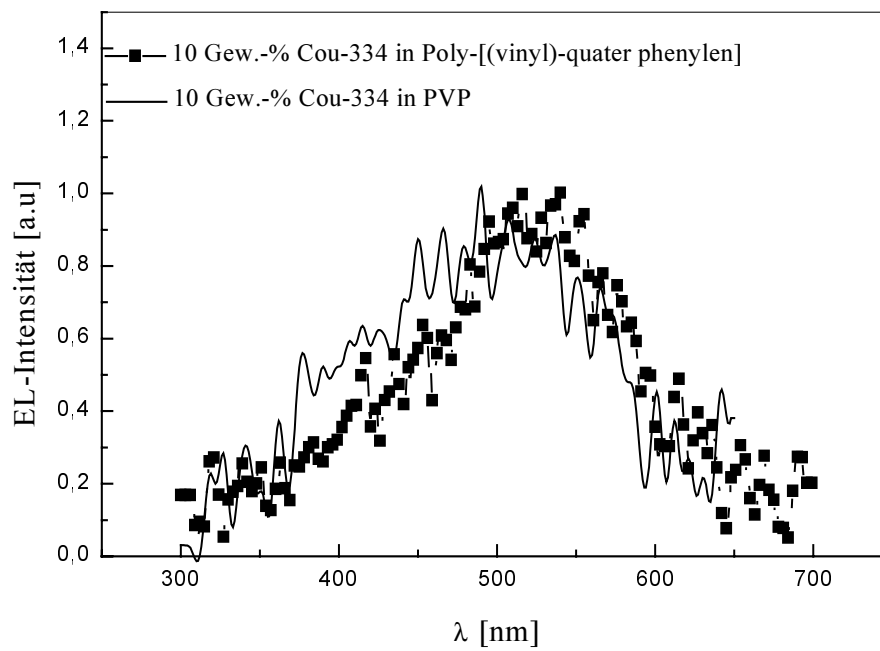
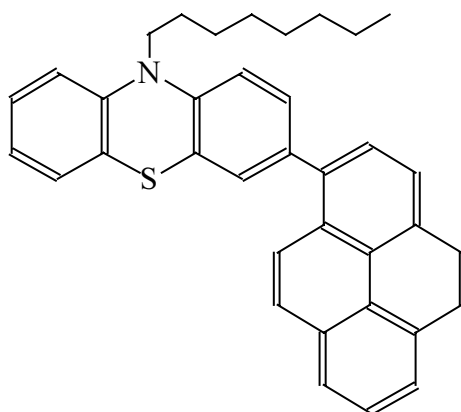


Abbildung 7.1-2: EL-Spektren von Cou-334/PVP und Cou-334 / Poly-[3vinyl-3''-5''bis(trifluormethyl-1,1';4',1',4'',1''')-quater phenylen

7.2 RE 249



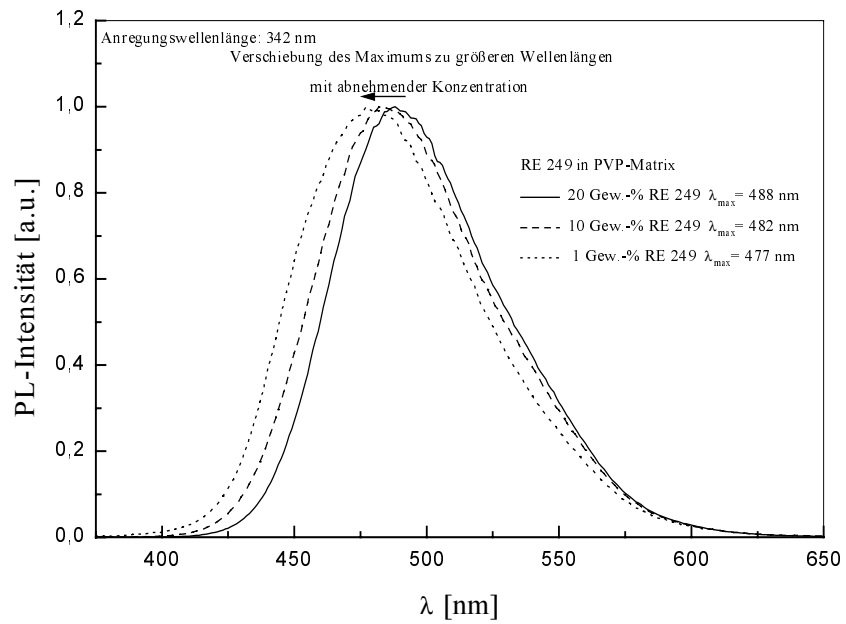


Abbildung 7.2.1: PL-Spektren von RE-249 in PVP

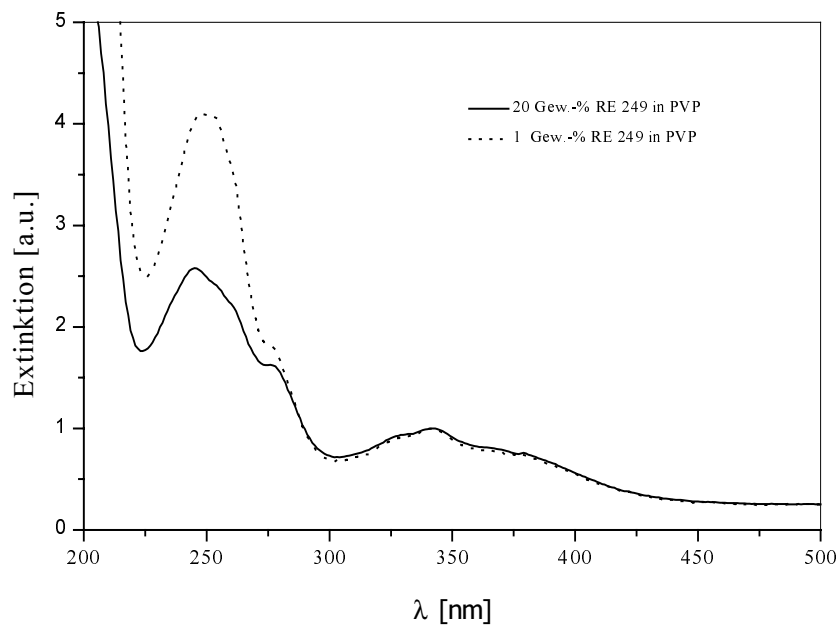


Abbildung 7.2 2: UV/Vis-Absorptionsspektren von RE-249 / PVP

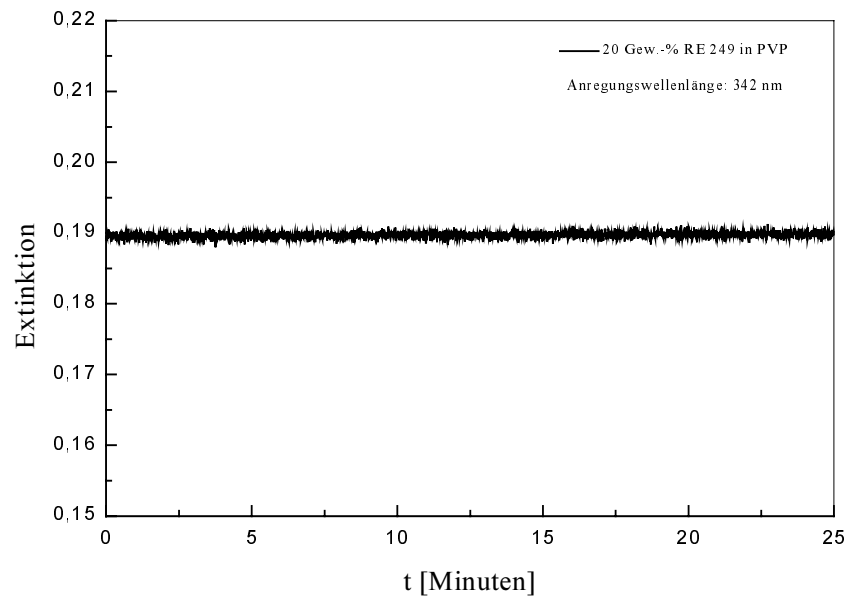


Abbildung 7.2 3: Abhängigkeit der Extinktion von der Bestrahlungszeit

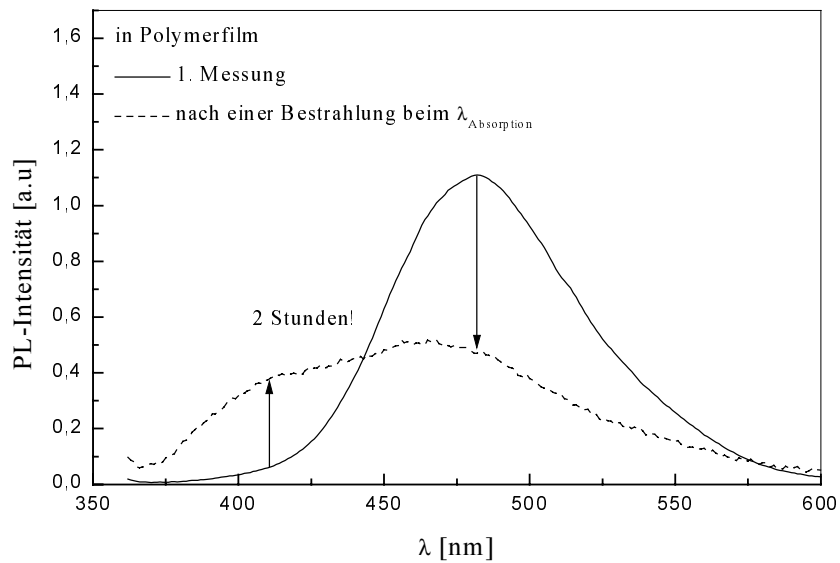


Abbildung 7.2 4: *Veränderte PL-Verhalten von einem 20 Gew.-% RE 249/PVP-Film durch Bestrahlung*
 $(\lambda_{\text{Anregung}} = 342 \text{ nm})$

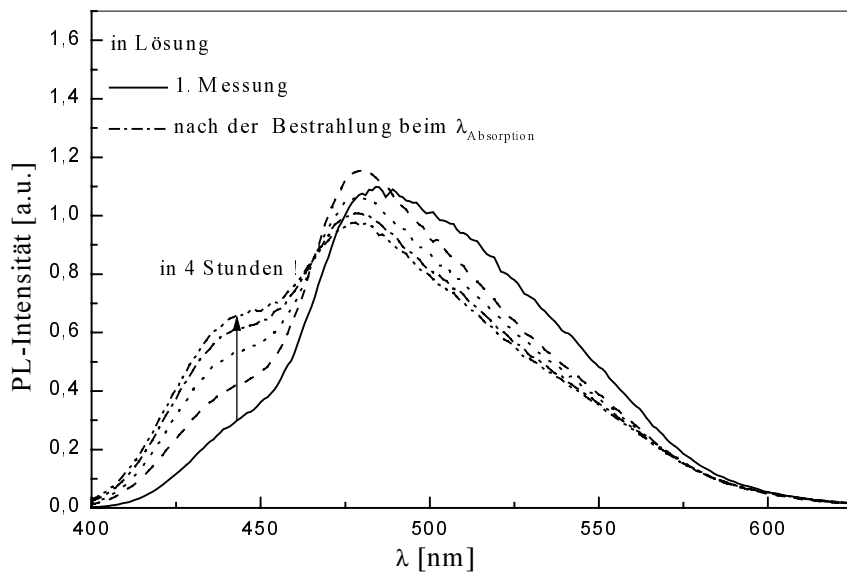


Abbildung 7.2.5: *Änderungen des PL-Verhaltens von einer 1 Gew.-% (igen RE 249-PVP)-Mischung*
(RE 249:PVP = 2.5 :97.5) in CHCl_3 durch Bestrahlung $(\lambda_{\text{Anregung}} = 342 \text{ nm})$

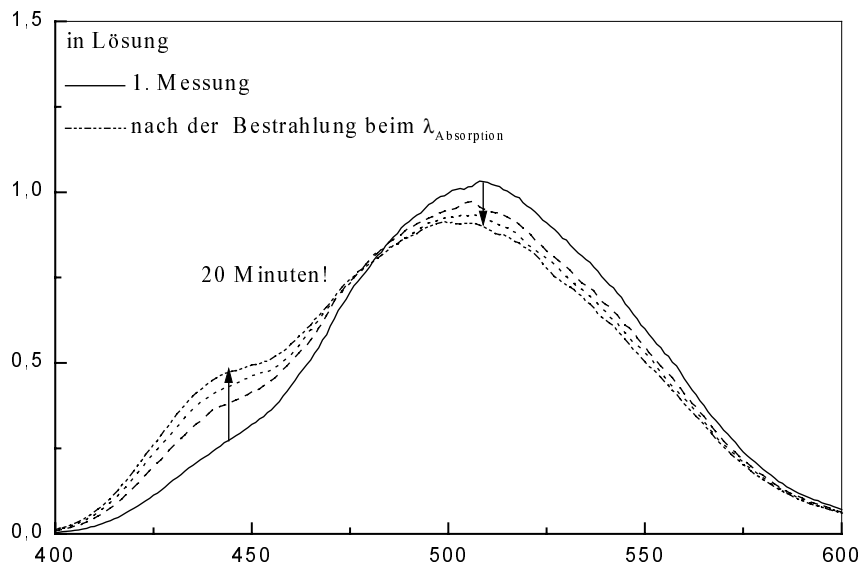


Abbildung 7.2 6: *Veränderte PL-Verhalten von einer 1 Gew.-% ige RE 249-PVP) –Mischung (RE 249:PVP =10 :90) in CHCl_3 durch Bestrahlung ($\lambda_{\text{Anregung}} = 342 \text{ nm}$)*

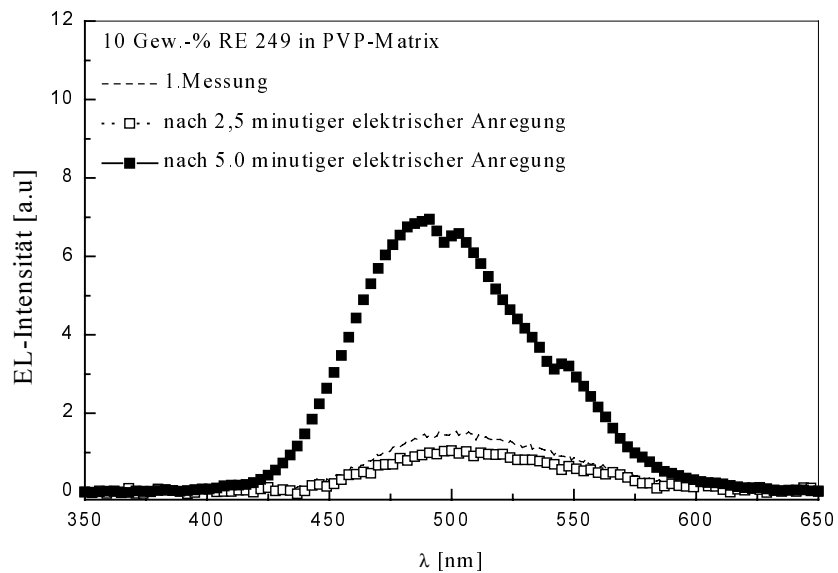


Abbildung 7.2 7: *EL-Spektren von RE-349 in PVP-Matrix*

7.3 PSA

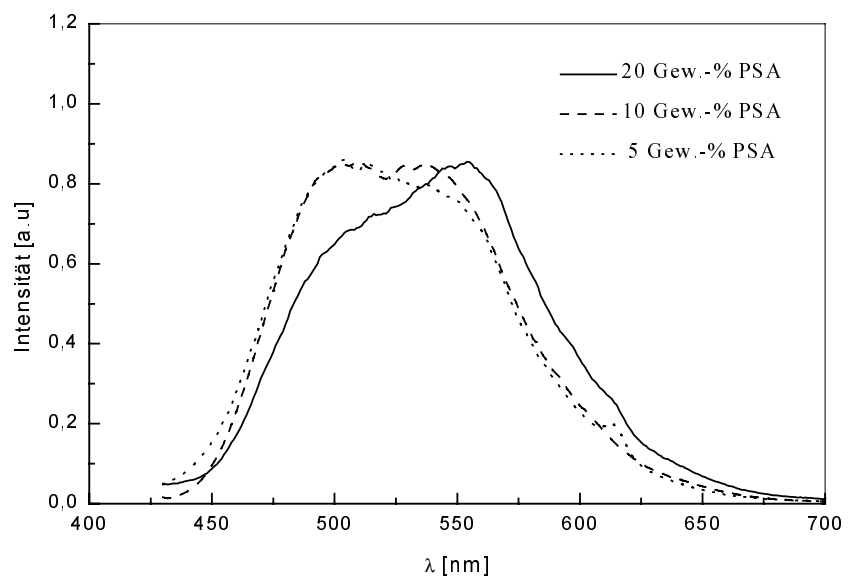
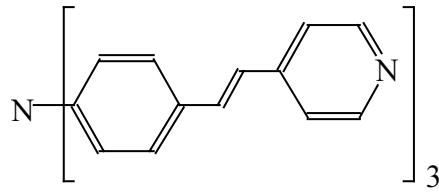


Abbildung 7.3-1: PL-Spektren von PSA in PVP-Matrix (Filme aus CHCl_3 -Lösungen)

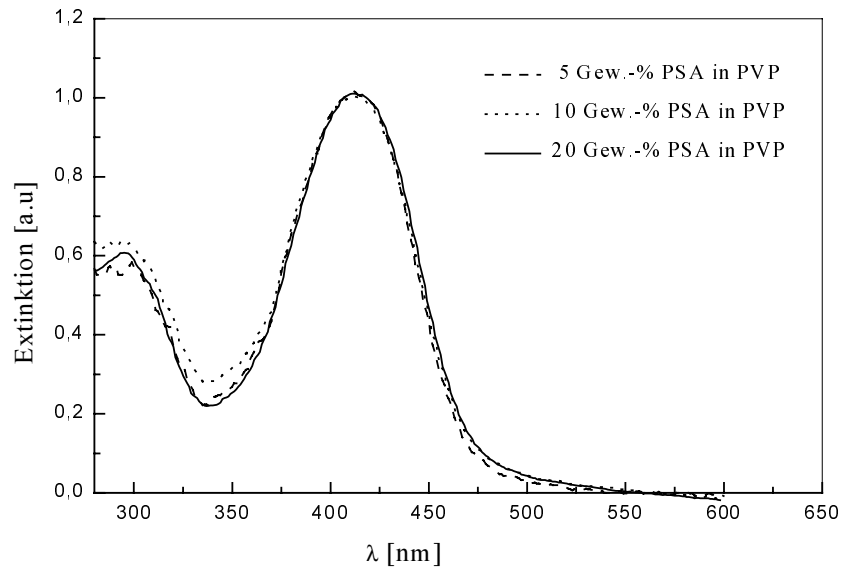


Abbildung 7.3-2: UV/Vis-Absorptionsspektren von PSA in PVP-Matrix

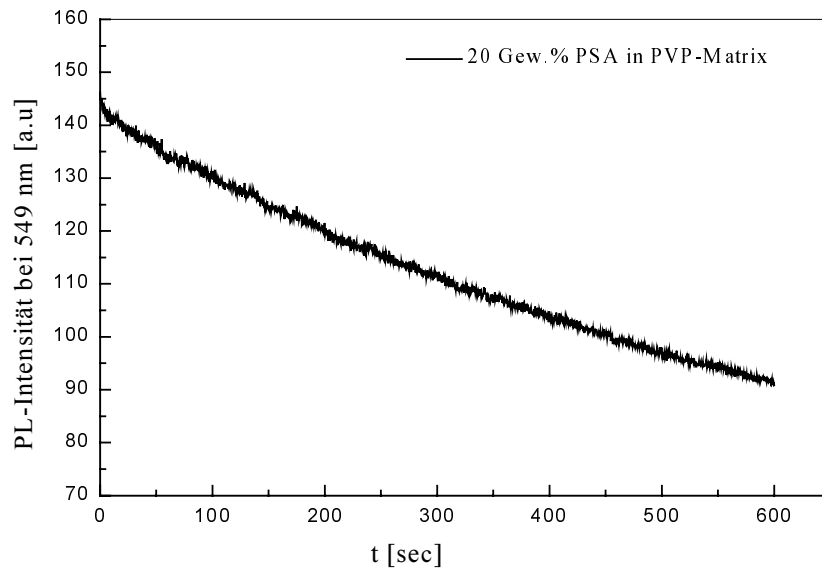


Abbildung 7.3-3: Lichtinduzierter Abbau der bathochromen PL-Bande von PSA



Abbildung 7.3-4: Lichtinduzierter Abbau des PL-Spektrums von einem PSA / PVP-Film

Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen:

- E. Arici, A. Greiner, G. Lüssem, O. Schäfer, S. Mang C. Unterlechner J. H. Wendorff „*Simple poly(p-xylylene)s as precursor polymers for poly(arylenevinylene) and segmented poly(arylenevinylene)s; Synthesis, polymer analogous reactions, thermal properties and optical properties*“ *Makromol. Chem. Phys.*, **199**, *807*, **1998**
- E. Arici, A. Greiner, F. Raubacher, J. H. Wendorff „*Time dependence of the steady state fluorescence in polymer guest host systems*“ *Phys. Chem.*, **1999**, eingereicht
- E. Arici, A. Greiner, A. Reuning, J. H. Wendorff „*Optical properties of guest host systems based on cellulose derivatives*“ *Makromol. Chem. Phys.*, **1999**, eingereicht
- E. Arici, N. Somanathan, J. H. Wendorff „*Effekt of regioregularity on the optical properties of 3-n-Hexyl Thiophene-Co-3-Cyclohexylthiophene*“ *Commun. Macromol.*, **1999**, eingereicht

Tagungsbeiträge:

- „*Guest-Host-Wechselwirkungen ausgewählter Chromophore*“, SFB-Diskussionsseminar, Rauschholzhausen, **1998**
- „*Fluoreszenzverhalten in amorphen Matrices*“ Seminar des Graduiertenkollegs -Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter- Kleinwaisertal, **1998**
- „*Fluoreszenzverhalten in Guest-Host-Systemen*“ DFG-Schwerpunktstagung, Cellulose und Cellulosederivate-Molekulares und Supramolekulares Strukturdesign Regensburg, **1998**

Danksagungen

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. J.H. Wendorff für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit und für die Übernahme des Hauptreferates danken. Seine Diskussionsbereitschaft und gute Ideen bei auftretenden Unüblichkeiten verhalfen mir sehr zur klaren Sicht der Gegebenheiten.

Bei Herrn Prof. Dr. C. Reichardt bedanke ich mich für seine Interesse und Korrekturvorschläge an dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Bässler danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dem Graduiertenkolleg „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“ danke ich für die gewährte Möglichkeit zur Weiterbildung.

S. Zimmermann, A. Seifert, A. Reuning und T. Freese danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem Sekretariat, besonders Frau E. Waschk sei für das Überwinden vieler bürokratischen Hürden gedankt. Sie wußte immer besser als ich, wie ich wann wo war.

Ein sehr großes Dankeschön geht an den Arbeitskreis Wendorff für all die schönen Tage auf den Lahnbergen.

Lebenslauf

28.02.1972	geboren in Istanbul
1979-1982	Besuch der Grundschule Icadiye, Istanbul
1982	Erfolgreiche Teilnahme an den Aufnahmeprüfungen zum Gymnasium
1982-1990	Besuch des Istanbul „Erkek“ Lisesi mit Leistungskurs Mathematik
1990	Erfolgreiche Teilnahme an den ÖSYM-ÖYS-Prüfungen
WS 1991	Besuch der Technischen Universität, Istanbul, Chemieingenieurwesen
SS 1991-WS 1996	Chemiestudium an der Philipps-Universität, Marburg
1996-1997	Diplomarbeit am Fachbereich Physikalische Chemie, AG Prof.. Wendorff
17.03.1997	Diplomchemiker-Examen
1997-2000	Promotion am Fachbereich Physikalische Chemie, AG Prof. Wendorff Kollegiat des Graduiertenkollegs „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“

Erklärung

Ich versichere, daß ich meine Dissertation selbstständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 10.4.2000