

Justus-Liebig-Universität Gießen

I. Physikalisches Institut

Optische Eigenschaften organischer Metall-Komplexe für Energieanwendungen und zur Krebstherapie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

dem

Fachbereich 07

Mathematik und Informatik, Physik, Geographie

vorgelegt von

Nicolas Michael Broda

Gießen 2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Sangam Chatterjee
Zweitgutachter: Prof. Dr. Derck Schlettwein

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis niedergelegt sind, eingehalten. Gemäß § 25 Abs. 6 der allgemeinen Bestimmungen für modularisierte Studiengänge, dulde ich eine Überprüfung der Dissertation mittels Anti-Plagiatssoftware.

Ort, Datum

Unterschrift

2 Inhaltsverzeichnis

Eigenständigkeitserklärung.....	3
Abbildungsverzeichnis	8
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis	12
Abstract.....	13
Übersicht.....	14
1 Motivation.....	15
1.1 Organische Halbleitermaterialien zur Lösung des weltweiten Energie- und Rohstoffproblems.....	15
1.2 Metall-Phthalocyanine in der Krebstherapie	16
2 Grundlagen: organische Moleküle und Festkörper	17
2.1 Elektronische Strukturen in organischen Halbleitern	17
2.1.1 π -Elektronensysteme organischer Moleküle.....	17
2.1.2 Metall-Organik-Komplexe.....	19
2.1.3 Born-Oppenheimer Näherung	19
2.1.4 Franck-Condon-Prinzip.....	20
2.1.5 Elektronische Zustände.....	21
2.2 Optische Übergänge.....	21
2.2.1 Vibronische Struktur	23
2.2.2 Fermis goldene Regel.....	24
2.2.3 Bestimmung der strahlenden und nicht-strahlenden Lebensdauer	25
2.2.4 Thermische Aktivierungsenergie	26
2.2.5 Reabsorption.....	27
2.3 Wechselwirkungen organischer Moleküle.....	30
2.3.1 Wechselwirkungen identischer Moleküle	30
2.3.2 Dimere.....	32
2.3.3 Dimerstabilisierung durch Singulett- und Triplett-Zustände.....	34
2.3.4 Excimere.....	35
2.3.5 Lösungsmittelleffekte	35
2.4 Molekülkristalle.....	36
2.4.1 Exzitonen im Molekülkristall.....	37

2.4.2	π - π -Wechselwirkungen.....	38
2.4.3	Einfluss der Kristallisation auf das Absorptions-/Emissionsspektrum.....	38
3	Probenpräparation.....	40
3.1	Kristall-/Pulverproben	40
3.2	Lösungen	40
4	Experimentelle Messmethoden.....	41
4.1	Absorptionsmessungen.....	41
4.1.1	Absorptionsmessungen an gelösten Molekülen	41
4.1.2	Absorptionsmessungen an Pulvern und Kristallen	41
4.2	Zeitintegrierte Photolumineszenzmessungen	42
4.3	Quanteneffizienzmessungen.....	44
4.4	Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen.....	46
5	Einfluss des zentralen Metallatoms von Metall-Organik-bis(8-quinolinyI)amide-Komplexen auf deren optische Eigenschaften	48
5.1	Einführung	48
5.2	Aufbau und Eigenschaften von Metall-BQA-Komplexen	49
5.3	Proben in dieser Arbeit	50
5.3.1	Sr(BQA) ₂	50
5.3.2	Festkörper	51
5.3.3	Lösung	51
5.4	Ergebnisse und Diskussion	52
5.4.1	Emission und Absorption von BQAH und Metall-BQA-Komplexen in Lösung 53	
5.4.2	Zusammenfassung und vorläufige Interpretation der Emissions- und Absorptionsmessungen an BQAH und Metall-BQA-Komplexen in Lösung.....	62
5.4.3	Emissions- und Absorptionsmessungen an BQAH und Metall-BQA-Komplexen als Festkörper	64
5.4.4	Zusammenfassung und vorläufige Interpretation der Emissions- und Absorptionsmessungen an BQAH und Metall-BQA-Komplexen als Festkörper	70
5.4.5	Zeitaufgelöste und Temperaturabhängige Emissionsmessungen, Quanteneffizienz	71
5.4.6	Interpretation der Ergebnisse.....	74
5.5	Analyse im Jabłońskidiagramm	80

5.6	Mögliche Anwendungen von BQA-Komplexen.....	81
6	Optische Eigenschaften fluorierter Metall-Phthalocyanine und Einfluss der Fluorierung auf die Bildung von Singulett-Sauerstoff	83
6.1	Einführung.....	83
6.2	Singulett-Sauerstoff – Erzeugung und Anwendung in der Krebstherapie	83
6.3	Aufbau und Eigenschaften von Metall-Phthalocyaninen	85
6.3.1	Einfluss verschiedener, zentraler Metallatome und peripherer Anhänge ..	86
6.3.2	Ziele der Fluorierung von Metall-Phthalocyaninen	87
6.4	Die Metall-Phthalocyanine in dieser Arbeit	87
6.4.1	Festkörper	88
6.4.2	Lösungen	89
6.5	Ergebnisse und Diskussion	89
6.5.1	CuPc und ZnPc in Lösung, Literaturvergleich.....	90
6.5.2	ZnPc, CuPc: Vergleich der Emissionsspektren der Lösung mit denen des Festkörpers, Literaturvergleich	91
6.5.3	Vorläufige Interpretation der Emissions- und Absorptionsspektren von ZnPc und CuPc	93
6.5.4	Ursprung der Emission des Zink-Phthalocyanin-Festkörpers	94
6.5.5	Einfluss der Fluorierung auf Spektren.....	96
6.5.6	Interpretation der Emissions- und Absorptionsspektren fluorierter Phthalocyanine	101
6.5.7	Einfluss der Fluorierung auf die Emissionslebensdauer und Quantenausbeute.....	102
6.5.8	Interpretation der Lebensdauer und Quanteneffizienz der Emission.....	104
6.5.9	Auswirkung der Fluorierung auf die Singulett-Sauerstoff-Produktion	105
7	Zusammenfassung	113
8	Ausblick	116
9	Literaturverzeichnis	117
10	Danksagung.....	125
11	Anhang	126
11.1	Emissions- und Absorptionsspektren von BQAH und Metall-BQA-Komplexen im Lösung	126

11.2	Peakpositionen der Emissions- und Absorptionsbanden verschiedener BQA-Komplexe in Lösung	127
11.3	Emissions- und Absorptionsspektren von Metall-BQA-Komplexen als Festkörper 129	
11.4	Emissions- und Absorptionsspektren von Metall-Phthalocyaninen mit Kupfer als Zentralatom.....	130
11.5	Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen in Lösung	133
11.6	Peakposition und Halbwertsbreite der Emissionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper	134
11.7	Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks.....	134
11.8	Emissions- und Absorptionsspektren von Metall-Phthalocyaninen mit Zink als Zentralatom sowie Emissionsspektren mit Lebensdauer	135
11.9	Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Zink-Phthalocyaninen in Lösung	138
11.10	Peakposition der Emissionsbanden von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper	139
11.11	Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks.....	139

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Delokalisiertes π -Elektronensystem	17
Abbildung 2-2: Energieaufspaltung Kohlenstoffbindung	18
Abbildung 2-3: Energieaufspaltung Metall-Organik-Komplex.....	19
Abbildung 2-4: Franck-Condon-Prinzip	20
Abbildung 2-5: Spinausrichtung von Singulett- und Triplett-Zustand	21
Abbildung 2-6: Jabłoński-Diagramm	22
Abbildung 2-7: Vibronische Struktur	24
Abbildung 2-8: Konfigurationskoordinatenmodell mit Aktivierungsenergie	26
Abbildung 2-9: Reabsorption	28
Abbildung 2-10: Reabsorption – Korrigiertes Spektrum.....	30
Abbildung 2-11: Kopplung identischer Moleküle	32
Abbildung 2-12: H-Type, J-Type und willkürliche Molekülwechselwirkung.....	33
Abbildung 2-13: Dimerstabilisierung	34
Abbildung 2-14: Moleküle im Medium	36
Abbildung 2-15: Exzitonen im Molekülkristall	38
Abbildung 3-1: Probenpräparation Pulver/Kristall	40
Abbildung 4-1: Schema Absorptionsmessung in Transmission	41
Abbildung 4-2: Schema Absorptionsmessung in Reflexion	42
Abbildung 4-3: Schema Photolumineszenzmessungen	43
Abbildung 4-4: Schema Quanteneffizienzmessungen	45
Abbildung 4-5: Berechnung der Quanteneffizienz	46
Abbildung 4-6: Schema zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen	47
Abbildung 5-1: Molekülstruktur	48
Abbildung 5-2: Verschiedene Metall-BQA-Komplex Proben als Festkörper	51
Abbildung 5-3: Verschiedene Metall-BQA-Komplex Proben in Lösung.....	52
Abbildung 5-4: Emissions-und Absorptionsspektrum von BQAH und $Zn(BQA)_2$	53
Abbildung 5-5: Emission von BQAH und $Zn(BQA)_2$ in Lösung.....	54
Abbildung 5-6: Emission und Absorption von BQAH und $Zn(BQA)_2$ in Lösung.....	55
Abbildung 5-7: Absorption von BQAH, $Mn(BQA)_2$, $Co(BQA)_2$ und $Zn(BQA)_2$ in Lösung	55
Abbildung 5-8: Absorption von $Cr(BQA)_2$, $Fe(BQA)_2$, $Ni(BQA)_2$ und $Cd(BQA)_2$ in Lösung..	56
Abbildung 5-9: Vergleich der Emissionsspektren verschiedener BQA-Komplexe.....	57
Abbildung 5-10: $Mn(BQA)_2$ Absorption und Emission in Lösung.....	58
Abbildung 5-11: $Fe(BQA)_2$ Absorption und Emission in Lösung	59
Abbildung 5-12: Für Reabsorption korrigiertes Emissionsspektrum von BQAH	60
Abbildung 5-13: Für Reabsorption korrigiertes Emissionsspektrum von $Cd(BQA)_2$ und $Zn(BQA)_2$	61
Abbildung 5-14: Reabsorption $Ni(BQA)_2$ und $Mn(BQA)_2$	61
Abbildung 5-15: Peakposition und Stokes-Verschiebung.....	64
Abbildung 5-16: Konzentrationsabhängiges Spektrum von BQAH.....	65

Abbildung 5-17: Leistungsabhängige Absorptionsmessung BQAH	66
Abbildung 5-18: Emissions- und Absorptionsspektrum von BQAH und Zn(BQA) ₂	67
Abbildung 5-19: Emission von BQAH und Zn(BQA) ₂ als Festkörper	67
Abbildung 5-20: Absorption von Mn(BQA) ₂	69
Abbildung 5-21: Emission von Mn(BQA) ₂	69
Abbildung 5-22: Streak-Kamera Aufnahme der Emission des Festkörpers von Zn(BQA) ₂	71
Abbildung 5-23: Lebensdauer der Emission verschiedener BQA-Komplexe	72
Abbildung 5-24: Arrheniusauftragungen und temperaturabhängige Emission von BQAH und Zn(BQA) ₂	73
Abbildung 5-25: Vergleich der Emissionsintensität verschiedener Metall-BQA-Komplexe als Festkörper	74
Abbildung 5-26: Aktivierungsenergie verschiedener Metall-BQA-Komplexe im Festkörper	77
Abbildung 5-27: Lebensdauer und Abklingzeit angeregter Zustände	78
Abbildung 5-28: Temperaturabhängige Emission von Mn(BQA) ₂	78
Abbildung 5-29: Peakpositionen der Absorption verschiedener Metall-BQA-Komplexe in Lösung	79
Abbildung 5-30: Jablonki-Diagramm BQA-Komplexe	80
Abbildung 5-31: Emission einer mit Zn(BQA) ₂ beschichteten LED	82
Abbildung 6-1: Singulett-Sauerstoff Therapie	84
Abbildung 6-2: Energieübertrag und Eignung von Phthalocyaninen zur Singulett- Sauerstoff Produktion	84
Abbildung 6-3: Singulett-Sauerstoff Emission	85
Abbildung 6-4: Molekülstruktur des Metall-Phthalocyaninmoleküls	86
Abbildung 6-5: Molekülstruktur fluorierte Metall-Phthalocyaninmoleküle	88
Abbildung 6-6: Verschiedene Phthalocyanine als Festkörper	88
Abbildung 6-7: Bildung von Mikrokristalliten	89
Abbildung 6-8: Absorptionsspektrum von ZnPc und CuPc in Lösung	90
Abbildung 6-9: Emission von ZnPc und CuPc in Lösung	91
Abbildung 6-10: Emission von CuPc in Lösung und als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer	92
Abbildung 6-11: Emission von ZnPc in Lösung und als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer	92
Abbildung 6-12: Leistungsabhängigkeit der Emission des ZnPc-Festkörpers	95
Abbildung 6-13: Emission und Absorption des ZnPc Festkörpers	95
Abbildung 6-14: Peakpositionen der Absorption und Emission von fluorierten Zink- Phthalocyaninen in Lösung	96
Abbildung 6-15: Emissions- und Absorptionsspektrum von F ₅₂ ZnPc und F ₅₂ CuPc in Lösung	97
Abbildung 6-16: Peakpositionen der Absorption und Emission von fluorierten Kupfer- Phthalocyaninen in Lösung	98

Abbildung 6-17: Emission gefilterte/ungefilterte Lösung von CuPc und F ₆₄ CuPc	99
Abbildung 6-18: Emission von F _x ZnPc als Festkörper	100
Abbildung 6-19: Emission von F _x CuPc als Festkörper	100
Abbildung 6-20: Energieschema der Emission von Phthalocyaninen in Lösung und als Festkörper	101
Abbildung 6-21: Peakpositionen und Stokes-Verschiebung von F _x ZnPc und F _x CuPc in Lösung	101
Abbildung 6-22: Lebensdauer der Emission von Metall-Phthalocyaninen	103
Abbildung 6-23: Strahlende und nicht strahlende Rekombination, Quantenausbeute..	104
Abbildung 6-24: Energieschema (fluorierte) Zink-Phthalocyanine	105
Abbildung 6-25: Energieschema (fluorierte) Kupfer-Phthalocyanine	105
Abbildung 6-26: Emission von Singulett-Sauerstoff und F ₄₀ ZnPc als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer	107
Abbildung 6-27: Energietransfer (fluorierter) Zink-Phthalocyanine.....	108
Abbildung 6-28: Emission von Singulett-Sauerstoff und F ₆₄ CuPc als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer	108
Abbildung 6-29: Emissionslebensdauer des Metall-Phthalocyanin Festkörpers und der Singulett-Sauerstoff-Emission.....	109
Abbildung 6-30: Energietransfer F ₆₄ CuPc	110
Abbildung 6-31: Sauerstoff aus der Umgebung wird angeregt.	111
Abbildung 6-32: Emissionsspektrum von F ₆₄ CuPc bei verschiedenen Anregungsenergien	111

Die vorliegende Arbeit wurde in deutscher Sprache verfasst. Um die Lesbarkeit für ein internationales Publikum zu verbessern, wurden die Beschriftungen innerhalb der Abbildungen in englischer Sprache verfasst.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Absorptionsbande von CuPc und ZnPc	90
Tabelle 2: Emissionsbanden CuPc und ZnPc.....	91
Tabelle 3: Emissions- und Absorptionsbanden von BQAH und Zn(BQA) ₂	128
Tabelle 4: Emissions- und Absorptionsbanden von verschiedenen BQA-Komplexen in Lösung	129
Tabelle 5: Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen in Lösung.....	134
Tabelle 6: Peakposition und Halbwertsbreite der Emissionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper.....	134
Tabelle 7: Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks	135
Tabelle 8: Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Zink-Phthalocyaninen in Lösung	139
Tabelle 9: Peakposition der Emissionsbanden von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper	139
Tabelle 10: Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks	139

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AC	Aceton
C-Atom	Kohlenstoffatom
Cl-Benzol	Chlorbenzol
CLN	α -Chloronaphthalene
CS	Charge separation
CT	Charge transfer
CuPc	Copper Phthalocyanin
DCM	Dichlormethan
DFT	Density functional theory
DMF	N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPPC	Dipalmitoyl-Phosphatidylcholine
ETG	Ethylene-glycol
ETH	Ethanol
F _x CuPc	Fluorinated Copper-Phthalocyanin with various numbers of fluorine atoms
F _x ZnPc	Fluorinated Zinc-Phthalocyanin with various numbers of fluorine atoms
HEX	n-Hexane
HOMO	Highest occupied molecular orbital
IC	Internal conversion
IR	Infrarot
ISC	Intersystem crossing
LED	Light emitting diode
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MTH	Methanol
OLED	Organic light emitting diode
PL	Photoluminescence
PLE	Photoluminescence excitation
PLQY	Photoluminescence quantum yield
PRP	2-Propanol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PY	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
TRPL	Time-resolved photoluminescence
UV	Ultraviolett
VP	Vibronic progression
VR	Vibrational relaxation
ZnPc	Zinc Phthalocyanine

Abstract

Organic semiconductors open up new possibilities for creating novel functional materials for applications in a wide range of fields. Their optical properties also make them candidates for a variety of dyes. Such dyes are already used industrially. In addition, applications in photovoltaics or medicine are also possible. In this work, two fields of application of organic semiconductors are considered. Besides applications in renewable energy fields, applications for cancer therapy are discussed.

The optical properties of electrically neutral metal-organic complexes with two pincer-type (pincer, deutsch: Zange) bis(8-quinolinyl)amide (BQA) ligands are largely unknown so far. This thesis studies various transition-metal BQA-complexes in solution and in the solid state by photoluminescence and absorption spectroscopy. These BQA complexes exhibit prominent transitions between the near UV and near IR (0.75-5.0 eV, 225-1700 nm). Their origin are probably singlet and triplet states. The transition energies and especially the intensity of the transition depend on the central metal-atom (Sr, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, and Cd) of the metal-BQA-complexes and can be interpreted within the framework of a Jabłoński diagram. The results show that the materials are suitable for organic semiconductor applications such as organic solar cells as well as for coating light-emitting diodes as substitutes for rare-earth elements or as an emitter material for organic light-emitting diodes.

Phthalocyanines have been studied under various aspects and they are excellent dyes for various applications. Another, comparatively new field of application is cancer therapy. Here, optically excited phthalocyanines convert triplet-oxygen into singlet-oxygen by charge-transfer processes. Singlet-oxygen is highly reactive and destroys cancer cells. Here, different metal phthalocyanines (Zn, Cu) with varying degrees of fluorination (F_0 , F_{16} , F_{40} , F_{52} , F_{64}) are examined by photoluminescence and linear absorption spectroscopy. Their suitability for singlet oxygen production is revealed. Fluorination greater than F_{16} is achieved by expanding the molecule with peripheral fluorine complexes (C_3F_7). The experiments have been performed on molecules in solution as well as on molecules in the solid state (powders, microcrystals). These show different properties. Prominent transitions associated with the singlet states or the triplet states occur in the visible to near IR spectral ranges 0.75–2.5 eV or 500–1700 nm. The transitions in the IR region are of particular interest for cancer therapy. Human skin is quite transparent in this spectral range. The energy of the transitions and their intensity depend strongly on the central metal atom (Cu and Zn) and the degree of fluorination. Distinct phthalocyanines are differently suited for the formation of singlet oxygen. In particular, $F_{64}CuPc$ in the solid state appears to be advantageous for singlet oxygen formation rather than the commonly assumed zinc phthalocyanines.

Übersicht

Organische Halbleiter eröffnen Möglichkeiten, um neue Funktionsmaterialien für Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen zu designen. Ihre optischen Eigenschaften machen sie beispielsweise zu Kandidaten für eine Vielzahl von Farbstoffen. Solche Farbstoffe werden bereits industriell eingesetzt. Daneben sind auch Anwendungen in der Photovoltaik oder der Medizin möglich. In dieser Arbeit werden zwei Anwendungsfelder von organischen Halbleitern betrachtet. Neben Anwendungen in Bereichen der erneuerbaren Energien werden auch Anwendungen im Bereich der Krebstherapie diskutiert.

Die optischen Eigenschaften elektrisch neutraler Metall-Organik-Komplexe mit zwei zangenförmigen bis(8-quinoliny)amide (BQA) Liganden sind bisher weitgehend unbekannt. In dieser Arbeit werden verschiedene Metall-BQA-Komplexe in Lösung und als Festkörper mittels Photolumineszenz- und Absorptionsspektroskopie untersucht. Diese BQA-Komplexe zeigen prominente Übergänge zwischen dem nahen UV und dem nahen IR (0.75-5.0 eV, 225-1700 nm), deren Ursprung wahrscheinlich in Singulett- und Triplett-Zuständen liegt. Die Energie der Übergänge und insbesondere deren Intensität hängen vom zentralen Metallatom (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd) des Metall-BQA-Komplexes ab und werden mittels eines Jabłoński-Diagramms interpretiert. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Material als organischer Halbleiter für Anwendungen in organischen Halbleitersolarzellen eignet. Es eignet sich auch als Material zum Beschichten von Leuchtdioden, indem Seltene Erden ersetzt werden, oder als Ausgangsmaterial für organische Leuchtdioden.

Phthalocyanine sind bereits in vielen Bereichen untersucht worden und sind hervorragende Farbstoffe für verschiedenste Anwendungen. Ein neues Anwendungsfeld bietet die Krebstherapie. Dabei überführen optisch angeregte Phthalocyanine durch Charge-Transfer-Prozesse Triplett-Sauerstoff in Singulett-Sauerstoff. Singulett-Sauerstoff ist hoch reaktiv und kann Krebszellen vernichten. In dieser Arbeit werden verschiedene Metall-Phthalocyanine (Zn, Cu) mit jeweils verschiedenen Stufen der Fluorierung (F_0 , F_{16} , F_{40} , F_{52} , F_{64}) mittels Photolumineszenz- und Absorptionsspektroskopie untersucht und deren Eignung zur Singulett-Sauerstoff-Produktion herausgearbeitet. Größere Fluorierung als F_{16} wurde durch erweiteren des Moleküls mit peripheren Fluorkomplexen (C_3F_7) erreicht. Die Untersuchungen wurden dabei sowohl an gelösten Molekülen, als auch an Festkörpern (Pulvern, Mikrokristalle) durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Eigenschaften festgestellt. Prominente Übergänge sowohl aus dem Singulett-, als auch dem Triplett-Zustand treten vom sichtbaren bis nahen IR-Bereich (0.75-2.5 eV, 500-1700 nm) auf. Die Übergänge im IR-Bereich sind für die Krebstherapie besonders interessant. Menschliche Haut ist in diesem Bereich relativ transparent. Die Energie der Übergänge und deren Intensität hängen stark vom zentralen Metallatom (Cu und Zn) und der Fluorierung ab. Entgegen der verbreiteten Ansicht, dass sich besonderes Zink-Phthalocyanine für die Bildung von Singulett-Sauerstoff eignen, stellte sich insbesondere $F_{64}CuPc$ als Festkörper als potentiell geeignetes Ausgangsmaterial heraus.

1 Motivation

1.1 Organische Halbleitermaterialien zur Lösung des weltweiten Energie- und Rohstoffproblems

Der weltweite Bedarf an Primärenergie steigt seit vielen Jahren kontinuierlich an [1]. Dieser Energiebedarf wird derzeit hauptsächlich durch die Verwendung fossiler Energieträger gedeckt. Bis 2035 wird der weltweite Energiebedarf um 37% gegenüber 2015 gestiegen sein [1, 2, 3]. Mit dem Pariser Klimaschutzabkommen haben sich viele Staaten dazu verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen zu reduzieren [4]. Dies steht der weiteren Verwendung fossiler Energieträger entgegen und fördert die Verwendung von und Forschung an erneuerbaren Energieträgern.

Ein Großteil der Energie wird für Beleuchtungszwecke verschiedener Art benötigt. Beispielsweise entfielen 2015 17% des Gesamtenergiebedarfs Brasiliens auf Beleuchtungszwecke. 2006 waren es in den USA etwa 22% [5]. Um diesen Energiebedarf zu senken sind moderne LEDs das Mittel der Wahl [6].

Um verschiedenfarbige LEDs herzustellen, werden verschiedene Halbleitermaterialien benötigt. Alternativ werden häufig blaue oder UV-LEDs verwendet, die anschließend mit verschiedenen Konvertermaterialien beschichtet werden, um ein breitbandiges, weißes Spektrum zu erzeugen oder eine bestimmte Farbe wiederzugeben. Als Konvertermaterialien kommen in der Regel Farbstoffe zum Einsatz, die Seltene Erden enthalten [7]. Diese werden derzeit fast ausschließlich in China abgebaut, wodurch eine große Abhängigkeit von einem einzigen Produktionsland besteht [8]. Aus diesem Grund wird auch an anderen Materialien zur Beschichtung von Leuchtdioden geforscht. Insbesondere organische Halbleitermaterialien, wie die in dieser Arbeit verwendeten Metall-BQA-Komplexe, scheinen geeignete Kandidaten zu sein. Deren Produktion kann einfach und kostengünstig sowie skalierbar sein und das Ausgangsmaterial ist in der Regel nicht nur in einem bestimmten Produktionsland erhältlich.

Doch nicht nur die Beschichtung von LEDs ist ein Bestandteil aktueller Forschung. Ausgangsmaterialien für LED-Anwendungen wie Indium, Gallium oder Germanium werden zunehmend knapper. Daher werden Alternativen basierend auf organischen Halbleitern erforscht [9]. Neben der Anwendung zur Beschichtung von Leuchtdioden ist auch eine Anwendung von Metall-BQA-Komplexen als emittierende Schicht in organischen Leuchtdioden denkbar.

Dem Ausbau erneuerbarer Energieträger steht die zunehmende Verknappung von Rohstoffen im Weg. Organische Funktionsmaterialien rücken daher zunehmend in den Fokus aktueller Forschung. Auch das häufig vorhandene Silizium liegt oft nicht mehr in einer Form vor, die eine lukrative Aufarbeitung ermöglicht. Nur etwa 10% des geförderten Siliziums sind für die Halbleiterproduktion verwendbar [10]. Halbleiteranwendungen für erneuerbare Energien basieren bisher jedoch zu etwa 90% auf Silizium [10]. Daher muss an Alternativen geforscht werden. Solarzellen auf Basis organischer Halbleiter stehen im Mittelpunkt aktueller Forschung. Die in dieser Arbeit untersuchten Metall-BQA-Komplexe sind potentielle Kandidaten für diese neuartigen Solarzellen.

1.2 Metall-Phthalocyanine in der Krebstherapie

(Metall-)Phthalocyanine, insbesondere CuPc werden seit den 1930er Jahren industriell als Farbstoffe zum Einfärben von Kunststoffen, Kleidung und anderen Dingen des täglichen Bedarfs eingesetzt. Durch die Weiterentwicklung und das Hinzukommen neuer technischer Verfahren und Möglichkeiten haben sich diverse Anwendungen etabliert. Neben der Anwendung als Farbstoff wurden unter anderem Anwendungen in der Optoelektronik, nichtlinearen Optik, optischen Datenspeicherung und organischen Solarzellen realisiert. Zunehmend nehmen Phthalocyanine auch in der Medizin eine wichtige Rolle ein und könnten zukünftig einen Beitrag zur Krebstherapie leisten [11, 12].

In einer alternden Bevölkerung stellen Krebserkrankungen das Gesundheitssystem vor immer größere Herausforderungen. Das Auftreten verschiedener Krebsarten wird mit steigendem Alter wahrscheinlicher. Daher ist es nicht verwunderlich, dass immer mehr Menschen eine Krebsdiagnose erhalten [13]. Im weltweiten Durchschnitt stirbt eine von sechs Personen an den Folgen ihrer Krebserkrankung [14].

Moderne Diagnosemöglichkeiten geben die Möglichkeit einer Früherkennung verschiedener Krebsarten, wodurch die Heilungschancen erheblich steigen [13]. Zur Behandlung verschiedener Krebsarten kommen unterschiedliche Behandlungsmöglichkeiten in Betracht, die vom Stadium der Erkrankung abhängen. Eine klassische Behandlungsmethode ist die Bestrahlung des Tumors mit Röntgen- oder γ -Strahlung in Kombination mit einer Chemotherapie [14]. Diese Behandlungsformen können schwerwiegende Neben- und Nachwirkungen der Therapie zur Folge haben. Es ist unvermeidlich, dass auch gesundes Gewebe von der Therapie angegriffen wird [15].

Die Anwendung von Phthalocyaninen in Kombination mit der Bestrahlung des Tumors mit langwelligem Licht, kann es ermöglichen, die Wirkung der Therapie ausschließlich auf den Tumor zu beschränken. Die Behandlung verläuft daher wesentlich zielgerichteter, als dies mit herkömmlichen Behandlungsmethoden möglich wäre. Die Wirkung ist auf die Bereiche beschränkt, in denen Phthalocyanine vorhanden sind. Die Bestrahlung mit Licht führt im Gegensatz zur Bestrahlung mit Röntgen- oder γ -Strahlung zu keinen Gewebeschäden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metall-Phthalocyanine sind alle potentielle Kandidaten für eine zielgerichtete Krebstherapie. Ziel ist es die Eignung der verschiedenen Phthalocyanine für die Krebstherapie zu untersuchen, ihre optischen Eigenschaften herauszuarbeiten und einen bestmöglichen Kandidaten für die Krebstherapie zu identifizieren.

2 Grundlagen: organische Moleküle und Festkörper

Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Diese sind insbesondere optische Eigenschaften und elektronische Übergänge von organischen Molekülen und Festkörpern.

2.1 Elektronische Strukturen in organischen Halbleitern

Dieses Unterkapitel betrachtet die fundamentalen elektronischen Eigenschaften organischer Moleküle. Dabei wird nur auf organische Moleküle und Metall-Organik-Komplexe eingegangen, die konjugierte π -Elektronensysteme in ihrem Gerüst enthalten.

2.1.1 π -Elektronensysteme organischer Moleküle

Organische Halbleiter sind oft Festkörper aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen. Dabei muss zwischen Mono-, Di- und Polymeren und molekularen Festkörpern unterschieden werden. Der elektronische Grundzustand von atomarem Kohlenstoff ist $1s^2 2s^2 2p^2$. Im π -gebundenen Zustand ändert sich die Elektronenkonfiguration jedoch in $1s^2 2s^1 2p^3$. Daher hat jedes Kohlenstoffatom vier Valenzelektronen. Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen kommen durch eine sp^2 -Hybridisierung zustande [16, 17]. Ein s - und zwei p -Orbitale bilden eine σ -Bindung aus. Das vierte Orbital, p_z , steht senkrecht auf dieser Ebene. Ein typisches Beispiel ist das Benzen-Molekül, wie in Abbildung 2-1 gezeigt. Die C-Atome bilden eine sechseckige Struktur. Unter σ -Bindungen binden sie in einer Ebene (x-y-Ebene) jeweils an zwei Kohlenstoff- und ein Wasserstoffatom unter einem Winkel von 120° . Die verbleibenden sechs p_z -Orbitale sind periodisch, orthogonal zur x-y-Ebene orientiert (Abbildung 2-1a). Die p_z -Orbitale überlappen und verstärken so die Bindung zwischen den Atomen. Durch den Überlapp der Orbitale sind die Elektronen delokalisiert. Sie bilden zwei Ringe einer Elektronendichte parallel zur x-y-Ebene [16, 17] (Abbildung 2-1b). Diese wird π -Bindung genannt und in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt.

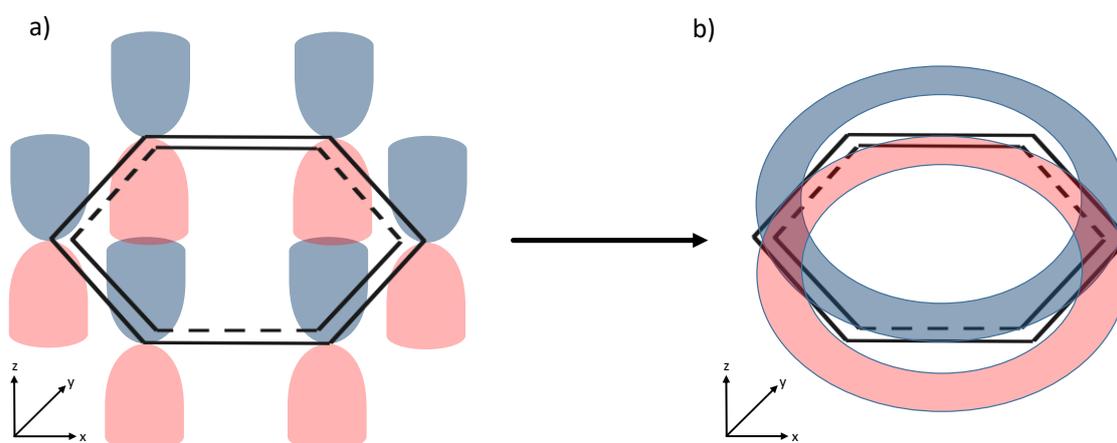


Abbildung 2-1: Delokalisiertes π -Elektronensystem

- p_z -Orbitale periodisch, orthogonal zur x-y-Ebene orientiert.
- p_z -Orbitale formen delokalisierte π -Elektronen: π -Bindung.

Die Kohlenstoff-Doppelbindung besteht aus einer σ -Bindung zweier sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome und der π -Bindung der überlappenden p_z -Orbitale. Diese ist für die optischen und elektronischen Eigenschaften eines organischen Festkörpers verantwortlich. Der Orbitalüberlapp der σ -Bindungen ist im Vergleich zur π -Bindung deutlich größer, weshalb die σ -Bindung wesentlich stabiler ist und energetisch unterhalb der π -Bindung liegt. Diese Energieaufspaltung ist in Abbildung 2-2 gezeigt. Aus diesem Grund ist die Aufspaltung der bindenden und antibindenden π -Orbitale auch kleiner als die der σ -Orbitale. Sofern das Molekül nicht extern angeregt wird, ist das bindende π -Orbital das energetisch höchste, besetzte Molekülorbital (HOMO). Das antibindende π -Orbital ist dementsprechend das energetisch niedrigste, unbesetzte Orbital (LUMO) [17].

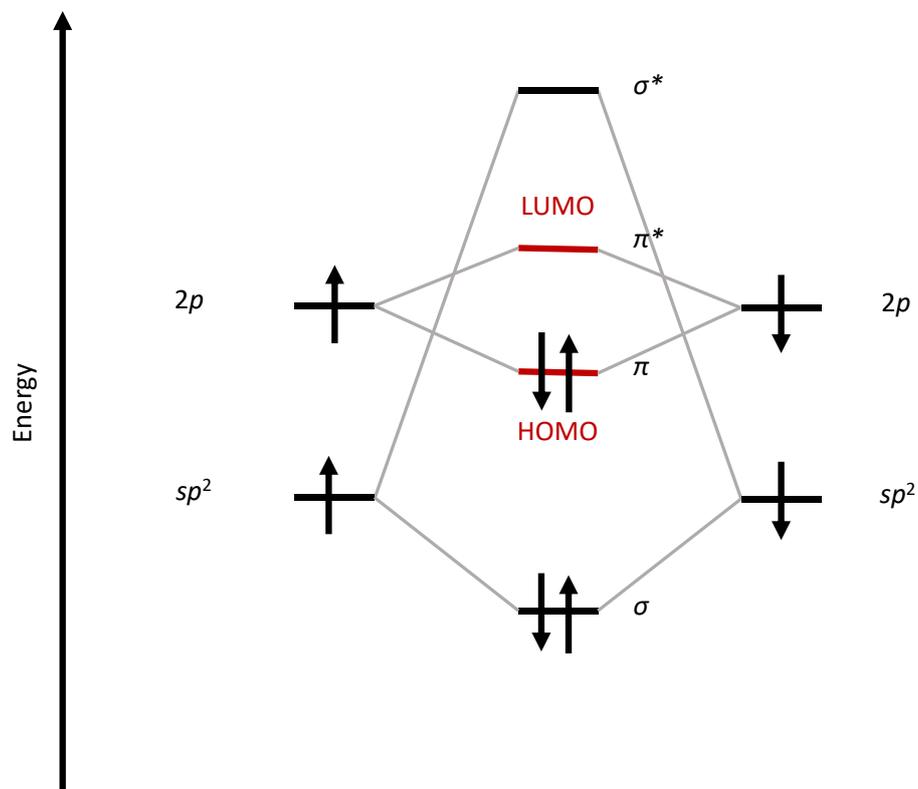


Abbildung 2-2: Energieaufspaltung Kohlenstoffbindung

Schematische Darstellung der Energieaufspaltung der Orbitale sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome [17].

Bei Anregung durch Licht bildet sich ein Elektronenpaar, das Exziton. Die Rekombination kann strahlend oder nicht-strahlend erfolgen. Mit zunehmender Größe des konjugierten Systems nimmt die Delokalisierung der Ladungsträger zu. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird dadurch kleiner [16, 17].

2.1.2 Metall-Organik-Komplexe

Die elektronische Struktur eines Metall-Organik-Komplexes ist der eines reinen organischen Moleküls ähnlich. Wird ein Metall- Organik-Komplex gebildet, spalten die Zustände des organischen Moleküls etwas weiter auf. Je nach verwendetem Metall können auch zusätzliche Zustände besetzt werden, die im Liganden nicht vorkommen.

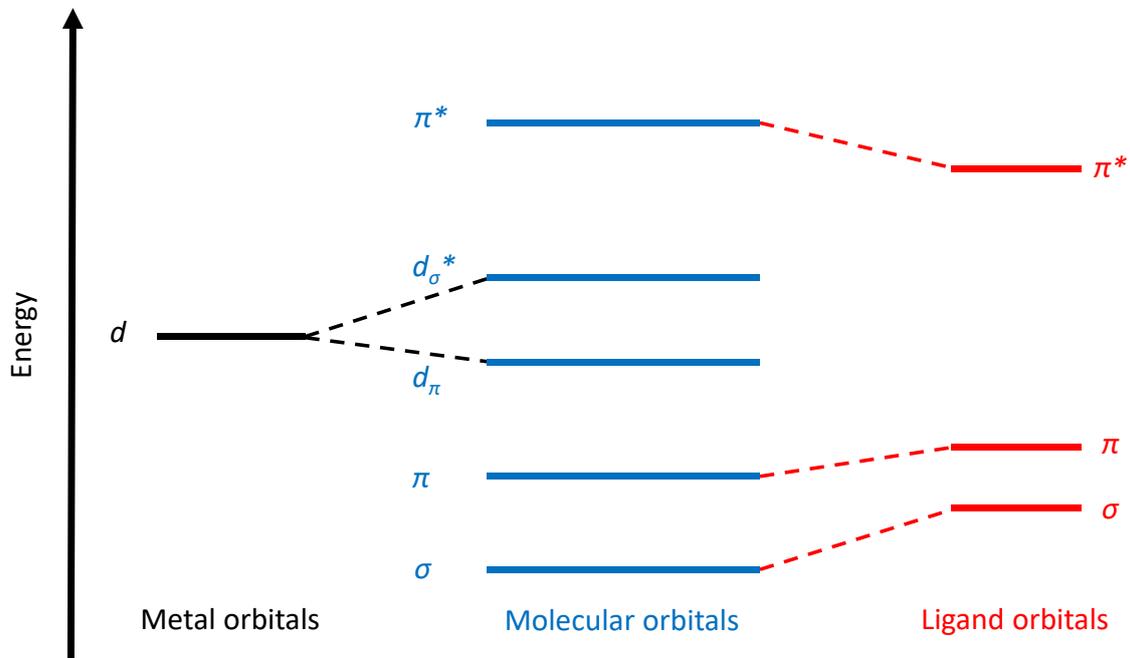


Abbildung 2-3: Energieaufspaltung Metall-Organik-Komplex

Schematische Darstellung der Energieaufspaltung eines Metall-Organik-Komplexes [18]. Dargestellt ist ein Orbital des Metallatoms, sowie die Orbitale des Metall-Organik-Komplexes und die des Liganden.

Dies wird in der vorausgehenden Abbildung 2-3 deutlich. Bei Metallen mit nicht vollständig gefüllter d -Schale können d - π -Zustände entstehen und auch d - d -Übergänge beobachtet werden. Der niedrigste, angeregte Zustand ist dann nicht mehr der π^* -Zustand. Damit kann auch ein Ladungstransfer vom Metall zum Liganden stattfinden (metal-ligand-charge-transfer) [18, 19, 20, 17]. Auch werden durch Spin-Bahn Wechselwirkungen Übergänge in und aus Triplett-Zuständen (Kapitel 2.1.5) wahrscheinlich [21]. Dies wird insbesondere bei den untersuchten Metall-BQA-Komplexen deutlich.

2.1.3 Born-Oppenheimer Näherung

Nach der Born-Oppenheimer Näherung kann die Bewegungen von Elektronen und Kernen getrennt voneinander beschrieben werden. Dies ist aufgrund der über mehrere Größenordnungen verschiedenen Massen möglich. Die Kernbewegung kann zur Beschreibung der elektronischen Zustände vernachlässigt werden. Die Elektronen sind dabei im Coulomb-Potential der Kerne gefangen [17, 22].

2.1.4 Franck-Condon-Prinzip

Die Konfigurationskoordinate q repräsentiert den Abstand zweier Atomkerne. Optische Übergänge von einem elektronischen Zustand zu einem anderen finden vertikal entlang der gleichen Konfigurationskoordinate q statt. Dies geschieht, da sich nach der Born-Oppenheimer Näherung (Kapitel 2.1.3) die Position der Kerne zueinander nur langsam ändert. Nach der Anregung befindet sich mindestens ein Elektron im anti-bindenden Orbital. Dadurch wird die Elektronendichte zwischen den Atomen verringert. Es kommt zu einem größeren Gleichgewichtsabstand und damit zu einer größeren Konfigurationskoordinate q . Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 2-4 dargestellt.

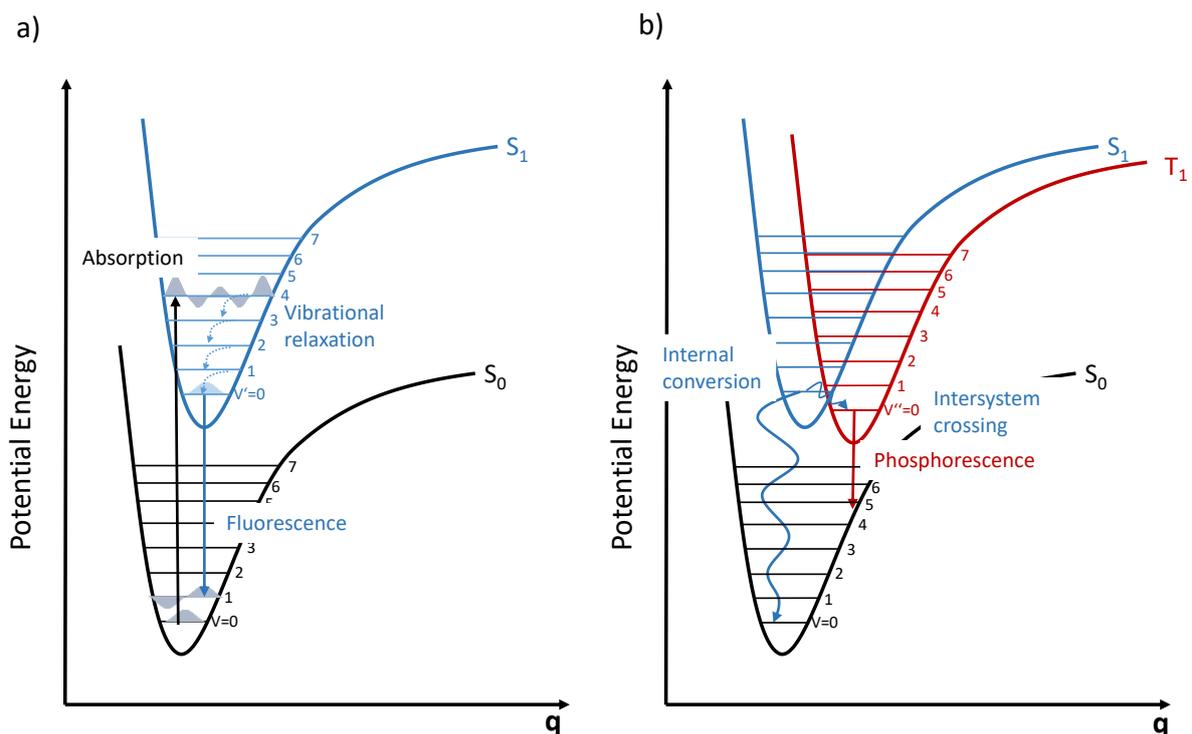


Abbildung 2-4: Franck-Condon-Prinzip

- Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem angeregten Zustand S_1 finden dort statt, wo die vibronischen Wellenfunktionen am meisten überlappen. In diesem Fall von $v=0$ nach $v'=4$. Anschließend führen schnelle vibronische Übergänge dazu, dass das Molekül in den Zustand S_1 mit $v'=0$ relaxiert. Von dort aus fällt es wieder in den Zustand, an dem die Wellenfunktionen am besten überlappen.
- Durch interne Übergänge kann das Molekül nicht-strahlend relaxieren (internal conversion). Der Spin-Zustand bleibt dabei erhalten. Außerdem ist der Übergang von S_1 nach T_1 durch Intersystemcrossing möglich. Dies ist nur mit Änderung der Multiplizität möglich und führt zur langlebigen Phosphoreszenz.

Der Energieunterschied zwischen absorbierten und emittierten Photonen wird Stokes-Ver-schiebung genannt. Nach der Emission eines Photons finden Relaxationsprozesse statt, wes-halb das emittierte Photon eine kleinere Energie aufweisen kann als das absorbierte Photon (Abbildung 2-4a). Neben der strahlenden ist auch die nicht-strahlende Rekombination mög-lich. Außerdem ist ein Übergang vom Singulett- in das Triplettssystem möglich (Abbildung 2-4b) [17].

2.1.5 Elektronische Zustände

Für die Betrachtung angeregter Moleküle ist es wichtig, zwischen Orbitalen und Zuständen zu unterscheiden. Bei der Berechnung der Molekülorbitale wird von einem freien Elektron ausgegangen und dessen Spin vernachlässigt. Die Spins der Elektronen im angeregten Zustand und im Grundzustand können bei gleicher Orbitalbesetzung entweder parallel oder antiparallel ausgerichtet sein. Zu den Spins gehören zwei unterschiedliche Zustände mit unterschiedlichen Wellenfunktionen und Energien. Sind die Spins parallel angeordnet, so ist der Gesamtspin $S=1$. Sind sie antiparallel, ist $S=0$. Diese Anordnung lässt sich in einem Zwei-Teilchen-System darstellen (Abbildung 2-5). Sie unterscheiden sich in ihren Eigenwerten: Der Spinquantenzahl (S) und der magnetischen Spinquantenzahl (M_S) [17].

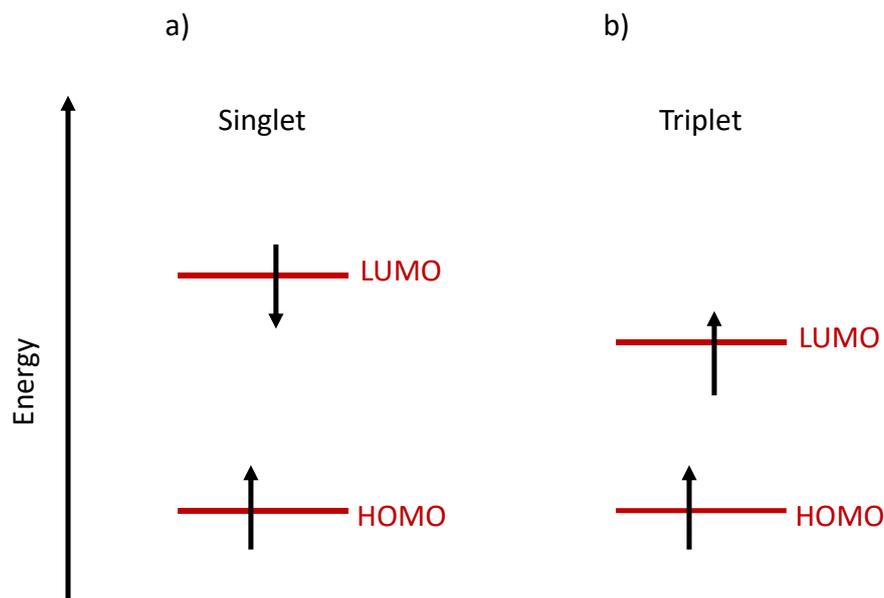


Abbildung 2-5: Spinausrichtung von Singulett- und Triplett-Zustand

- a) Darstellung der relativen Spinausrichtung des Singulett-Zustands. $S = 0$, $M_S = 0$.
- b) Darstellung der relativen Spinausrichtung des Triplett-Zustands. $S = 1$, $M_S = +1, 0, -1$.

Der Zustand mit antiparallelen Spins wird Singulett-Zustand genannt. Der Zustand mit parallelen Spins wird aufgrund seiner dreifachen Entartung Triplett-Zustand genannt. Energetisch unterscheiden sich Singulett- und Triplett-Zustände durch die Austauschenergie der Elektronen. Für den Triplett-Zustand ist diese immer negativ. Daher liegt dessen Energieniveau immer unter jenem des Singulett-Zustands [17].

2.2 Optische Übergänge

Wird der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt, lassen sich drei grundlegende Rekombinationsprozesse beobachten. Diese werden im nachstehenden Jabłoński-Diagramm (Abbildung 2-6) verdeutlicht.

Neben der erlaubten Fluoreszenz und Absorption zwischen den Zuständen S_0 und S_1 , kommt es bei einigen Materialien zur spinverbotenen Phosphoreszenz und Absorption zwischen den

Zuständen S_0 und T_1 . Beide laufen unter Emission bzw. Absorption eines Photons ab. Die Rekombination unter Fluoreszenz ist dabei deutlich schneller (Piko- bis Nanosekunden) als unter Phosphoreszenz, da sie ohne Änderung der Multiplizität erfolgt. Die Phosphoreszenz läuft typischerweise auf Zeitskalen von Nano- bis Millisekunden ab, kann jedoch auch bis zu mehreren Stunden dauern. Außerdem werden Interkombinationsprozesse beobachtet [17].

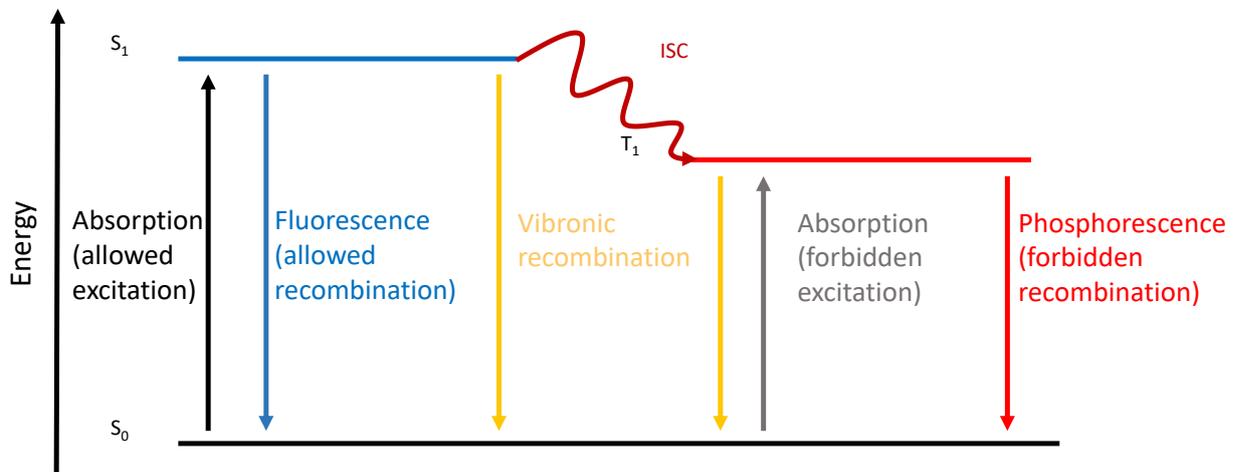


Abbildung 2-6: Jablonski-Diagramm

Dargestellt sind alle unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung verbotenen und erlaubten Zustandswechsel.

Optische Übergänge finden bei organischen Molekülen, obwohl der Triplett-Zustand energetisch unterhalb des Singulett-Zustandes liegt, bevorzugt über den Singulett-Zustand statt, da optische Übergänge zwischen Triplett- in Singulett-Zuständen und umgekehrt spinverboten sind. Dahingegen findet bei Metall-Organik-Komplexen die Emission und oft auch die Absorption meistens über den Triplett-Zustand statt [17]. Spin-verbotene Übergänge und Interkombinationsprozesse werden möglich, wenn die Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr vernachlässigt wird. Der Spin (s) koppelt an den Bahndrehimpuls des Elektrons (l). Die Erhaltungsgröße ist der Gesamtdrehimpuls ($j, j = l + s$). Die Änderung des Spindrehimpulses kann durch eine entgegengesetzte Änderung des Bahndrehimpulses kompensiert werden [17].

Für organische Moleküle mit Atomen mit ausschließlich kleinen Ordnungszahlen ist die Spin-Bahn-Kopplung sehr schwach. Ein Übergang zwischen Grund- und Triplett-Zuständen ist daher kaum zu beobachten. Die Absorptionskoeffizienten für den verbotenen S_0 nach T_1 -Übergang liegen typischerweise bei 10^{-5} - 10^{-4} cm^{-1} . Für den erlaubten S_0 nach S_1 -Übergang liegen sie hingegen bei 10^5 cm^{-1} . Werden den organischen Molekülen schwere Atome (z.B. Metalle) hinzugefügt, nimmt aufgrund der höheren Spin-Bahn-Kopplung die Interkombinationsrate zwischen Singulett- und Triplett-System stark (mehrere Größenordnungen) zu. Die Singulett-Triplett-Absorption wird stärker. Die Phosphoreszenz nimmt an Intensität im Vergleich zur Fluoreszenz stark zu und die Abklingzeit der Phosphoreszenz wird kürzer [16, 23, 21]. Bei Metall-Organik-Komplexen ist der Übergang mit der höchsten Quanteneffizienz in der Regel der Übergang von T_1 nach S_0 [17].

Werden nicht-strahlende Rekombinationen vernachlässigt und wird von einer gleichen Besetzungswahrscheinlichkeit von Singulett- und Triplett-Zustand ausgegangen, so ergeben sich Besetzungswahrscheinlichkeiten von lediglich 25 % für den Singulett- und 75 % für den Triplett-Zustand aufgrund der Spinartung. Daher wird angenommen, dass maximal 25 % der angeregten Elektronen über Fluoreszenz rekombinieren, wohingegen 75 % über Phosphoreszenz rekombinieren können. Im Gegensatz zu ausschließlich fluoreszierenden Materialien können phosphoreszierende Materialien daher unter Vernachlässigung nicht-strahlender Rekombinationen einen Wirkungsgrad von bis zu 100 % erreichen. Für verschiedene Anwendungen, wie LEDs, ist es daher sinnvoll Materialien zu verwenden, die Interkombinationsprozesse ermöglichen, um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Metall-Organik-Komplexe sind dafür vielversprechende Kandidaten. Sie zeichnen sich durch schnelle Interkombinationsprozesse (im Bereich von 50 fs im Singulett-System) und einen großen energetischen Abstand zwischen Singulett und Triplett-Zustand aus [24].

2.2.1 Vibronische Struktur

Optische Übergänge finden bevorzugt entlang der gleichen Konfigurationskoordinate q statt (Kapitel 2.1.4). Unter der Annahme, dass die Kerne der Atome eines Moleküls ortsfest sind, wurden Grund- und Anregungszustand berechnet. Tatsächlich sind diese Atomkerne jedoch nicht ortsfest, sondern schwingen mit der Schwingungsfrequenz ω und den Schwingungsenergien $(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$ um ihre Gleichgewichtslage; n bezeichnet die Anzahl der angeregten Quanten. Für niedrige Schwingungsenergien wird das Potenzial als harmonischer Oszillator angenähert. Die Schwingungsbewegung kann durch eine separate Wellenfunktion Ψ_{vib} beschrieben werden. Die Gesamtwellenfunktion Ψ_{total} ergibt sich aus der Wellenfunktion der Elektronen, deren Spin und der vibronischen Struktur der Kerne. Die Gesamtwellenfunktion kann als Linearkombination verschiedener Wellenfunktionen dargestellt werden, solange es keine Wechselwirkung zwischen den beteiligten Systemen gibt.

$$\Psi_{total} = \Psi_{el} \Psi_{spin} \Psi_{vib} \quad [17](2.2.1.1)$$

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in einem bestimmten Bereich an. Wenn die verschiedenen Atome schwingen, aus denen das Molekül besteht, bilden sie ein System von gekoppelten Oszillatoren mit verschiedenen Eigenfrequenzen. Für organische Halbleitermoleküle gibt es viele verschiedene Eigenfrequenzen. Jeder Kernkoordinate kann eine Konfigurationskoordinate Q_i für jede Eigenfrequenz ω_i zugeordnet werden. Die Energie der Schwingungsquanten für diese Eigenfrequenz wird durch eine horizontale Linie (0, 1, 2, etc.) im Konfigurationskoordinatenmodell (Abbildung 2-7) sichtbar. Der Abstand der Energieniveaus beträgt üblicherweise 50-300 meV [17].

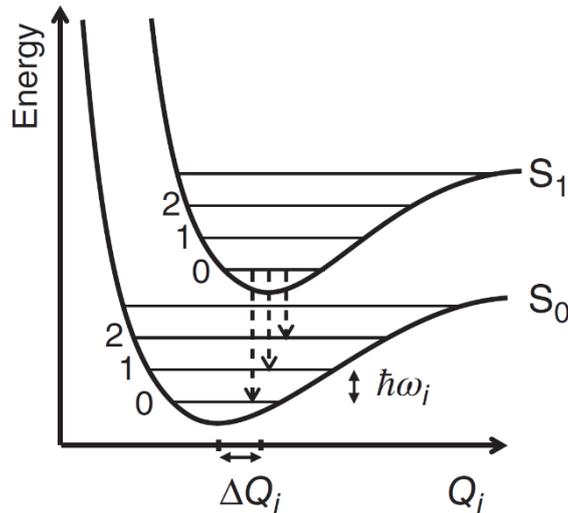


Abbildung 2-7: Vibronische Struktur

Kurve der Energie eines Moleküls im Grundzustand und im angeregten Zustand. Die vibronischen Energien sind nummeriert.

2.2.2 Fermis goldene Regel

Die Stärke der Absorption oder Intensität der Emission I hängen von der Anzahl n der Photonen ab, die pro Zeiteinheit absorbiert bzw. emittiert werden. Ausgedrückt wird dies durch die Rate $k = \frac{dn}{dt}$. Die Rate k bestimmt die Lebensdauer τ eines Prozesses $\tau = k^{-1}$. Dies wird für die Berechnung der strahlenden und nicht-strahlenden Rekombinationsraten im folgenden Kapitel 2.2.3 und bei den untersuchten Phthalocyaninen relevant. Emittiert oder absorbiert ein Molekül ein Photon, ändert sich die Energie des Moleküls und damit auch der Hamiltonoperator. Ein der Änderung entsprechender Term muss zu dem Hamiltonoperator addiert werden. Für Absorption und Emission ist das der Dipoloperator $e\hat{r}$. Dies führt zu neuen Wellenfunktionen, die Eigenfunktionen dieses Operators sind, und deren Eigenwerte der Energie des Moleküls im angeregten Zustand entsprechen. Wird ein neuer Term \widehat{H}' zu \widehat{H}_0 addiert $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{H}'$, der den ursprünglichen Hamiltonoperator \widehat{H}_0 nur wenig ändert, ändern sich auch die Wellenfunktionen und die Eigenwerte nur wenig. Die neuen Eigenwerte und Wellenfunktionen können mittels Störungstheorie berechnet werden. Die Rate k_{if} eines Übergangs zwischen dem Ausgangszustand Ψ_i und dem Endzustand Ψ_f wird wie folgend berechnet:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \Psi_f | \widehat{H}' | \Psi_i \rangle |^2 \rho \quad (2.2.2.1)$$

ρ entspricht der Dichte der Endzustände. Nach Einsetzen der Molekülwellenfunktion in den Ausdruck und der Annahme, dass aufgrund der Anregung mit Licht die Störung durch den Dipoloperator ausgedrückt wird, folgt:

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \Psi_{el,f} \Psi_{vib,f} \Psi_{spin,f} | e\hat{r} | \Psi_{el,i} \Psi_{vib,i} \Psi_{spin,i} \rangle |^2 \rho \quad (2.2.2.2)$$

Der Dipoloperator ist nur auf die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} anwendbar, da die elektromagnetische Welle des Lichts nur mit Elektronen interagiert. Kerne sind für eine schnelle Interaktion zu schwer und die Spins wechselwirken hauptsächlich mit magnetischen Feldern. Diese sind bei sichtbarem Licht zu klein um einen Effekt zu bewirken, solange die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Die vibronische Wellenfunktion und die Spinwellenfunktion können dann als konstante Faktoren behandelt werden [17].

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \left| \langle \Psi_{el,f} | e\hat{r} | \Psi_{el,i} \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{spin,f} | \Psi_{spin,i} \rangle \right|^2 \quad (2.2.2.3)$$

Die Übergangsrate ist durch den Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen und dem Matrixelement, dem Dipoloperator, abhängig. Zudem besteht noch eine Abhängigkeit vom Überlapp der vibronischen und der Spinwellenfunktion.

2.2.3 Bestimmung der strahlenden und nicht-strahlenden Lebensdauer

Die experimentell gemessene Lebensdauer τ hängt von der strahlenden τ_r und nicht-strahlenden τ_{nr} Lebensdauer der Probe und damit von den jeweiligen Rekombinationsraten ab. Anhand der gemessenen Lebensdauer τ und Quanteneffizienz Φ kann für eine Probe die strahlende k_r und nicht-strahlende k_{nr} Rekombinationsrate und damit die strahlende τ_r und nicht-strahlende τ_{nr} Lebensdauer berechnet werden [25, 26, 17]. Diese Rate gibt die Anzahl der strahlenden beziehungsweise nicht-strahlenden Zerfälle pro Sekunde an.

Mit

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad [17](2.2.3.1)$$

und

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \tau k_r \quad [17](2.2.3.2)$$

folgt die strahlende und nicht-strahlende Lebensdauer:

$$\tau_r = \frac{1}{k_r} = \frac{\tau}{\Phi} \quad (2.2.3.3)$$

und

$$\tau_{nr} = \frac{1}{k_{nr}} = \frac{\tau}{1 - \Phi} \quad (2.2.3.4)$$

Strahlende und nicht-strahlende Lebensdauern werden in Kapitel 6.5.8 für die untersuchten Phthalocyanine berechnet.

2.2.4 Thermische Aktivierungsenergie

In den vorangegangenen Kapiteln wurden strahlende Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen beschrieben. Damit diese Übergänge stattfinden können, muss eine gewisse Energie aufgebracht werden. Diese wird für die Anregung in einen Zustand mit höherer Energie bereitgestellt, beispielsweise durch die Absorption eines Photons.

Auch nicht-strahlende Prozesse benötigen eine gewisse Energie, um stattfinden zu können. Ein Molekül im angeregten Singulettzustand S_1 kann strahlend in den Grundzustand S_0 rekombinieren. Es kann aber auch nicht-strahlend relaxieren. Um diesen nicht-strahlenden Zustandswechsel durchführen zu können, ist eine Aktivierungsenergie erforderlich. Nach dem Aufwenden dieser Energie, beispielsweise thermisch, ist dieser Übergang einfach möglich. Dadurch sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Prozess strahlend abläuft. Die messbare Intensität der strahlenden Rekombination nimmt ab [17].

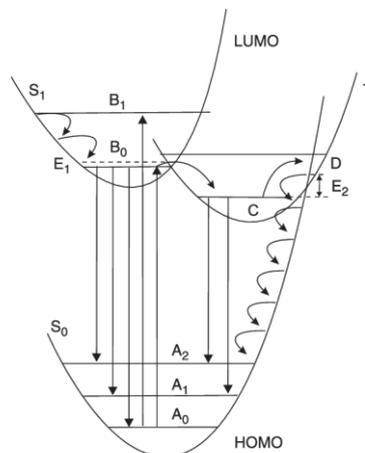


Abbildung 2-8: Konfigurationskoordinatenmodell mit Aktivierungsenergie

S_0 und S_1 repräsentieren den Grund- und angeregten Zustand. Vibronische Zustände sind mit A_i und B_i gekennzeichnet. T stellt einen tiefer gelegenen Zustand dar. Die Pfeile stellen die Absorption ($A_0 \rightarrow B_1$), Emission ($B_0 \rightarrow A_1$ und $C \rightarrow A_1$) sowie thermisch aktivierte Übergänge ($B_0 \rightarrow C$ und $C \rightarrow D$) und die nicht-strahlende Rekombination ($D \rightarrow A_1$) dar [27].

Abbildung 2-8 beschreibt zwei Zustandswechsel. Ein nicht-strahlender Zustandswechsel von S_1 nach T_1 , für den die Energie E_1 erforderlich ist und ein nicht-strahlender Zustandswechsel von T_1 nach S_0 für den die Energie E_2 erforderlich ist [27].

Die Energien E_1 und E_2 eines zweistufigen Prozesses können mittels Photolumineszenzspektroskopie aus der temperaturabhängigen Intensität $I(T)$ berechnet werden [27]. Die Parameter A und B repräsentieren dabei die Dichte der nicht-strahlenden Rekombinationszentren in der Probe und damit auch die nicht-strahlende Lebensdauer angeregter Zustände [28, 27].

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{kT}\right) + B \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{kT}\right)} \quad [27](2.2.4.1)$$

Die Daten werden mittels eines Arrheniusplots dargestellt. Darin entspricht die Aktivierungsenergie der Steigung des Graphen [17]. Durch den Vergleich der Aktivierungsenergien ähnlicher Moleküle können Aussagen über den Verlauf der Parabeln der angeregten Zustände im Konfigurationskoordinatenmodell gemacht werden. Die Berechnung der Aktivierungsenergien erfolgt für die verschiedenen BQA-Komplexe in Kapitel 5.4.5.

2.2.5 Reabsorption

Organische Moleküle wie beispielsweise Anthracen [29] und auch andere Halbleiter [30] zeichnen sich je nach elektronischer Struktur durch ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maß an Reabsorption aus [31]. In der Literatur wird in diesem Fall auch oft von Selbstabsorption [32, 17] oder Photon Recycling [30] gesprochen und zwischen internen und externen Spektren unterschieden [33]. Der Effekt der Reabsorption entsteht immer, wenn sich das Emissions- und das Absorptionsspektrum eines Moleküls überschneiden. Besonders häufig zu beobachten ist dies bei der Emission aus dem ersten, angeregten Singulett-Zustand von organischen Halbleitern [34]. Der Effekt tritt sowohl bei reinen Einkristallen, sonstigen Festkörpern, wie auch Molekülen in Lösung auf [35, 31, 36, 33]. Die Emission eines Moleküls wird von einem benachbarten Molekül wieder absorbiert (Abbildung 2-9b). Dadurch sinkt die Quanteneffizienz. Die Emission von Materialien, die einen hohen Grad der Reabsorption aufweisen, ist daher nicht oder nur schwer messbar. Zudem verändern sich die spektrale Intensitätsverteilung, wie auch die Lebensdauer der Emission [34]. Die Veränderung der spektralen Intensitätsverteilung ist auch von der Geometrie des Messaufbaus und der Probe abhängig [33, 30]. Der Effekt wird durch Defekte und Verunreinigungen verstärkt [35, 31]. Wie stark der Effekt ist, hängt unter anderem von folgenden Faktoren ab:

- Wechselwirkungen der absorbierenden Schicht (Absorption, Reflexion, Streuung, Geometrie) mit einfallendem Licht
- Eindringtiefe der Anregung und Schichtdicke
- Quanteneffizienz der Emission
- Lebensdauer der Emission
- Abstand der Moleküle
- Absorptionswahrscheinlichkeit der Emission durch ein benachbartes Molekül
- Einfluss von Verunreinigungen und Defekten [35, 33]

Der Effekt tritt, abhängig von der Messgeometrie, unterschiedlich stark auf [33]. Einzelmoleküle können keine Reabsorptionseffekte zeigen.

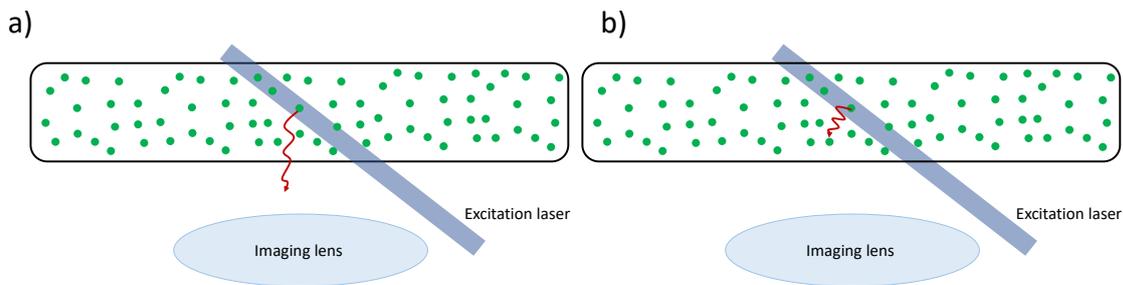


Abbildung 2-9: Reabsorption

Schematisch dargestellt sind Moleküle (grün) in Lösung in einer Küvette (schwarz). Eines der Moleküle wird durch einen Laser angeregt und emittiert ein Photon (rot).

- Das emittierte Photon (rot) verlässt die Küvette ohne mit anderen Molekülen (grün) in der Lösung zu wechselwirken. Es fällt auf die Optik des Messaufbaus und kann detektiert werden.
- Das emittierte Photon (rot) wechselwirkt mit einem anderen Molekül (grün) in der Lösung. Es kann nicht detektiert werden.

Die Berechnungen zur Reabsorption sind in der Literatur [35, 34, 33] beschrieben. Diese ist insbesondere davon abhängig, wie tief das Licht der Anregungslichtquelle in das Material eindringt. Die erzeugte Photolumineszenz muss das Material wieder passieren, um aus diesem herauszutreten. Abhängig von der Eindringtiefe wird das Photolumineszenzspektrum daher stärker oder weniger stark vom umgebenden Material beeinflusst. Beschrieben wird dies mit dem Gesetz von Lambert und Beer:

$$E_r(\lambda, l) = E(\lambda, l) \cdot e^{-\alpha(\lambda)l} \quad [34, 31, 37, 33](2.2.5.1)$$

Die aus dem Material austretende Emission $E_r(\lambda, l)$ hängt vom wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ und der Eindringtiefe l , bei der die Emission $E(\lambda, l)$ stattfindet, ab. Mit

$$A(\lambda) = 1 - e^{-\alpha(\lambda)l_{max}} \quad [33](2.2.5.2)$$

kann der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ aus der linearen Absorption der Probe $A(\lambda)$ berechnet werden. Die lineare Absorption der Probe $A(\lambda)$ ist das mittels eines Messaufbaus gemessene und normierte Absorptionsverhalten der Probe gegenüber dem Licht des Messaufbaus.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{\ln(1 - A(\lambda))}{l_{max}} \quad [33](2.2.5.3)$$

Daraus folgt dann:

$$\begin{aligned} E_r(\lambda, l) &= E(\lambda, l) \cdot e^{\ln(1 - A(\lambda)) \cdot \frac{l}{l_{max}}} \\ &= E(\lambda, l) \cdot (1 - A(\lambda))^{\frac{l}{l_{max}}} \end{aligned} \quad (2.2.5.4)$$

Die Intensität der Emission $E(\lambda, l)$ ist von der Intensität I der Anregungslichtquelle mit der Anregungswellenlänge λ_{ex} bei der Eindringtiefe l abhängig. Diese nimmt exponentiell mit der Eindringtiefe ab und ist abhängig vom Einfallswinkel (β) der Anregung.

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda_{ex}) \frac{l}{\cos(\beta)}} = I_0 \cdot (1 - A(\lambda_{ex}))^{\frac{l}{\cos(\beta)l_{max}}} \quad (2.2.5.5)$$

Dies wird entsprechend mit einem zusätzlichen Faktor berücksichtigt.

$$E_r(\lambda, l) = E(\lambda, 0) \cdot (1 - A(\lambda))^{\frac{l}{l_{max}}} \cdot (1 - A(\lambda_{ex}))^{\frac{l}{\cos(\beta)l_{max}}} \quad (2.2.5.6)$$

Umgestellt lässt sich die ursprüngliche Emission der Moleküle $E(\lambda, 0)$ berechnen:

$$E(\lambda, 0) = E_r(\lambda, l) \cdot (1 - A(\lambda))^{-\frac{l}{l_{max}}} \cdot (1 - A(\lambda_{ex}))^{-\frac{l}{\cos(\beta)l_{max}}} \quad (2.2.5.7)$$

Summiert über alle möglichen Eindringtiefen l der Probe folgt die Emission der Probe, wenn keine Reabsorption stattfinden würde $E(\lambda, 0)$.

$$E(\lambda, 0) = E_r(\lambda) \cdot \sum_l (1 - A(\lambda))^{-\frac{l}{l_{max}}} \cdot (1 - A(\lambda_{ex}))^{-\frac{l}{\cos(\beta)l_{max}}} \quad (2.2.5.8)$$

Bei Proben in Lösung kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle über die ganze Tiefe der Probe näherungsweise gleichmäßig verteilt sind. Die Anregung nimmt mit dem Gesetz von Lambert und Beer ab. Mit $l = [0; 1]$ und $l_{max} = 1$ folgt:

$$\begin{aligned} E(\lambda, 0) &= E_{ex}(\lambda) \cdot \int_0^1 (1 - A(\lambda))^{-\frac{l}{l_{max}}} \cdot (1 - A(\lambda_{ex}))^{-\frac{l}{\cos(\beta)l_{max}}} dl \\ &= E_{ex}(\lambda) \cdot \frac{\cos(\beta) \left(\frac{(1 - A(\lambda_{ex}))^{-\frac{l}{\cos(\beta)}}}{A(\lambda) - 1} + 1 \right)}{c \cdot \log(1 - A(\lambda)) + \log(1 - A(\lambda_{ex}))} \end{aligned} \quad (2.2.5.9)$$

In Abbildung 2-10 wird das ursprüngliche Emissionsspektrum von Molekülen gezeigt. Dieses wurde aus den gemessenen Emissions- und Absorptionsspektren berechnet. Die Reabsorption findet in dem Bereich statt, in dem sich Emission und Absorption überschneiden. Reabsorption könnte bei den untersuchten Metall-BQA-Komplexen beobachtet werden.

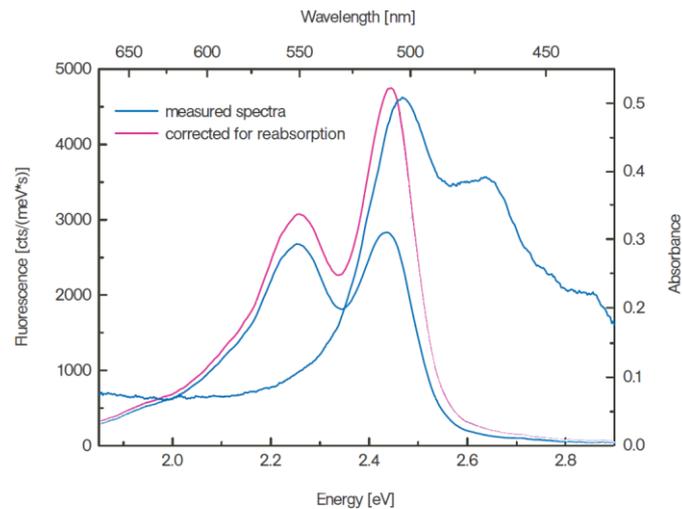


Abbildung 2-10: Reabsorption – Korrigiertes Spektrum

Mittels des gemessenen Absorptions- und Emissionsspektrums (blau) wurde das Emissionsspektrum der einzelnen Moleküle (rot) unter Berücksichtigung der Reabsorption berechnet [37].

2.3 Wechselwirkungen organischer Moleküle

Im vorangegangenen Abschnitt wurden verschiedene Übergänge beschrieben, die innerhalb eines Moleküls auftreten können. Diese werden durch äußere Anregung induziert. Die elektronische Struktur ist nicht nur vom Molekül selbst, sondern auch von dessen dielektrischer Umgebung abhängig [17]. Dabei wird zwischen verschiedenen Wechselwirkungen unterschieden. Zum einen können intermolekulare Wechselwirkungen zwischen identischen Molekülen auftreten, zum anderen sind auch Wechselwirkungen mit Molekülen aus der Umgebung, wie Gasen und Lösungsmitteln, möglich. Insbesondere bei den untersuchten Phthalocyaninen treten unterschiedliche Phänomene auf, je nachdem ob sich die Moleküle in Lösung befinden oder als Festkörper vorliegen.

2.3.1 Wechselwirkungen identischer Moleküle

Zwischen benachbarten Molekülen im Grundzustand gibt es immer eine van-der-Waals-Wechselwirkung. Durch diese wird die Grundzustandsenergie des molekularen Festkörpers verringert. Zur Veranschaulichung des Problems werden zwei benachbarte Moleküle als Zwei-Teilchen-System betrachtet. Deren elektronischer Überlapp wird zunächst vernachlässigt. Diese beiden Moleküle M_1 und M_2 besitzen die Grundzustandsenergien E_1 und E_2 mit dazugehörigen Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 . Das Zwei-Teilchen-System wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} \quad (2.3.1.1)$$

H_1 und H_2 stehen für die Hamilton-Operatoren der Moleküle M_1 und M_2 . V_{12} ist deren Austauschpotenzial. Die Wellenfunktion des Gesamtsystems kann als das Produkt der Einzelwellenfunktionen des Gesamtsystems angenähert werden.

$$\Psi_g = \Psi_1 \Psi_2 \quad (2.3.1.2)$$

Die Berechnung der Grundzustandsenergie erfolgt mit:

$$\begin{aligned} E_g &= \langle \Psi_1 \Psi_2 | H_1 + H_2 + V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle \\ &= E_1 + E_2 + \langle \Psi_1 \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle \\ &= E_1 + E_2 + D \end{aligned} \quad (2.3.1.3)$$

Der Term D ist negativ und entspricht der Absenkung der Grundzustandsenergie des Festkörpers gegenüber einzelnen, isolierten Molekülen und damit der van-der-Waals-Wechselwirkung. Diese Absenkung der Energie sorgt dafür, dass Materie kondensiert. Sie ist abhängig vom Abstand der beteiligten Moleküle und deren Orientierung zueinander [17].

Wird eines der beiden betrachteten Moleküle angeregt, kann die Anregung zwischen den beiden Molekülen oszillieren. Dies ist möglich, da beide Moleküle identisch sind und die durch $\Psi_1^* \Psi_2$ und $\Psi_1 \Psi_2^*$ beschriebenen Zustände die gleiche Energie aufweisen. Der angeregte Zustand des Zwei-Teilchen-Systems ist eine Linearkombination der Zustände der Moleküle.

$$\Psi_E = c_1 \Psi_1^* \Psi_2 + c_2 \Psi_1 \Psi_2^* \quad (2.3.1.4)$$

Die Moleküle koppeln symmetrisch oder antisymmetrisch. Mit $c_1 = c_2$ folgt:

$$\Psi_{E\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*) \quad (2.3.1.5)$$

Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ dient der Normierung. Mit der symmetrischen oder antisymmetrischen Kopplung geht eine Erhöhung oder Absenkung des Zwei-Teilchen-Systems einher.

$$\begin{aligned} E_{E\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^* | H_1 + H_2 + V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1^* \Psi_2 \rangle \pm \langle \Psi_1^* \Psi_2 | V_{12} | \Psi_1 \Psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + D' \pm A \end{aligned} \quad (2.3.1.6)$$

E_1^* und E_2 sind die Energien des angeregten Moleküls und des Moleküls im Grundzustand. D' entspricht der van-der-Waals-Wechselwirkung wobei für ungeladene Moleküle $|D'| \geq |D|$ gilt. Die Resonanzenergie A bewirkt die Aufspaltung des angeregten Zustandes [17]. Die Aufspaltung der Zustände zeigt die nachfolgende Abbildung 2-11.

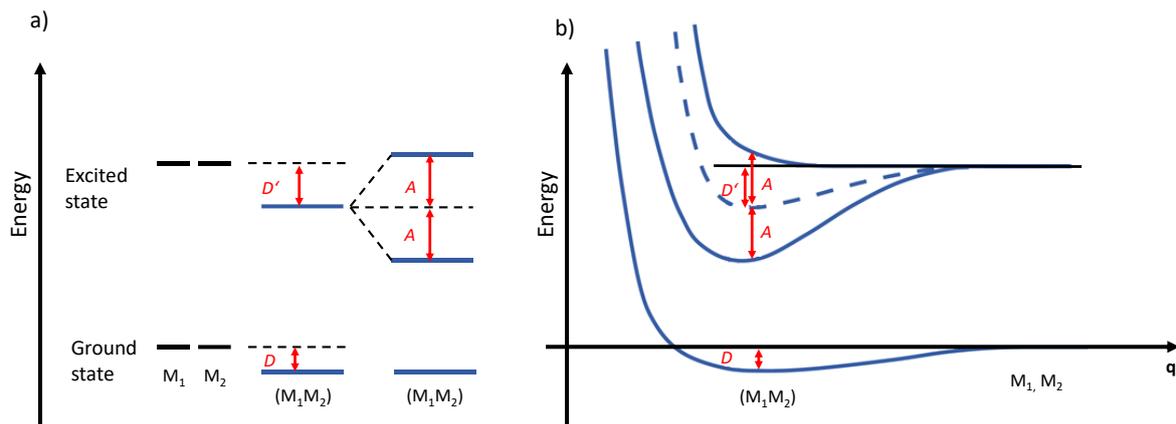


Abbildung 2-11: Kopplung identischer Moleküle

- a) Durch van-der-Waals-Wechselwirkung hervorgerufene Energieabsenkung (D, D') und Aufspaltung A des angeregten Zustandes.
 - b) Wie a), zusätzlich erfolgt die Darstellung abhängig von der intermolekularen Koordinate q , die sowohl Abstand, als auch Orientierung der Moleküle zueinander repräsentiert.
- [17]

Es gibt drei wesentliche Arten, wie gleiche Moleküle miteinander interagieren können: Ohne erkennbare Interaktion, unter Bildung eines Dimers oder unter Bildung eines Exzimers.

Ohne erkennbare Interaktion: Ist der intermolekulare Abstand groß, so geht A gegen 0. Daher tritt nur die Energieabsenkung aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung auf. Dies kann beispielsweise erreicht werden, indem Seitenketten an das Chromophor angehängt werden.

Dimere und Exzimer werden in den nachfolgenden Unterkapiteln (2.3.2, 2.3.4) behandelt.

2.3.2 Dimere

Bei Dimeren beträgt die Resonanzaufspaltung Werte um einige 100 meV. Diese tritt oft bei planaren oder linearen, π -konjugierten Chromophoren auf, die keine Seitenketten haben. Die Chromophore ordnen sich in der Regel parallel zueinander an, können sich aber auch im Fischgrätenmuster anordnen. Der intermolekulare Abstand ist mit typischer Weise 0.5-0.6 nm relativ gering. Dieser und die Orientierung der Moleküle zueinander ändern sich bei der Anregung aufgrund der relativ geringen Austauschwechselwirkung kaum. Es kann sowohl Absorption vom Grundzustand des Dimers in den angeregten Zustand erfolgen, als auch die rückwirkende Emission. Die Stärke der einzelnen Übergänge ist wie beim einzelnen Molekül von dem Übergangsdipolmoment abhängig. Dieses ist für zwei Moleküle die Vektorsumme der Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle. Das Übergangsdipolmoment ist daher von der Orientierung der Moleküle zueinander abhängig. Es wird zwischen H-Typ-, J-Typ- und willkürlicher Wechselwirkung unterschieden (Abbildung 2-12).

Sind die Chromophore der Moleküle parallel und nicht verschoben zueinander ausgerichtet, liegt eine H-Typ-Wechselwirkung vor. Das dadurch entstehende Gesamtdipolmoment von $2\vec{\mu}$ erlaubt nur einen Übergang in den energetisch höheren, aufgespaltenen Zustand. Aufgrund des Übergangsdipolmoments von 0 ist ein Übergang in den energetisch niedrigeren, aufgespaltenen Zustand nicht möglich. Da die Rekombination aber immer vom energetisch

niedrigsten Zustand aus passiert, findet die Rekombination nicht-strahlend statt. Die Lebenszeiten sind von der nicht-strahlenden Rekombinationsrate geprägt. Aufgrund von Fehlorientierungen oder vibronischen Kopplungen des angeregten Zustandes, wird oft eine Emission mit langer Lebensdauer und geringer Intensität beobachtet.

Sind die Chromophore der Moleküle parallel und verschoben zueinander ausgerichtet, handelt es sich um eine J-Typ-Wechselwirkung. Das dadurch entstehende Gesamtdipolmoment von $2\vec{\mu}$ erlaubt nur einen Übergang in den energetisch tieferen, aufgespaltenen Zustand. Aufgrund des Übergangsdipolmoments von 0 ist ein Übergang in den höheren, aufgespaltenen Zustand nicht möglich. Die Emission erfolgt mit kurzer Lebensdauer und hoher Intensität.

Willkürlich angeregte Chromophore erlauben eine Anregung in beide Energieniveaus. Abhängig von der Anordnung dominiert der Übergang in höhere oder niedrigere Energieniveau. Die Emissionslebensdauer ist typischerweise länger als die der Monomere. Bisher wurden nur zwei getrennte Moleküle betrachtet. Mehrere Moleküle können aber auf die gleiche Weise Aggregate formen, die sich ähnlich verhalten [17, 29].

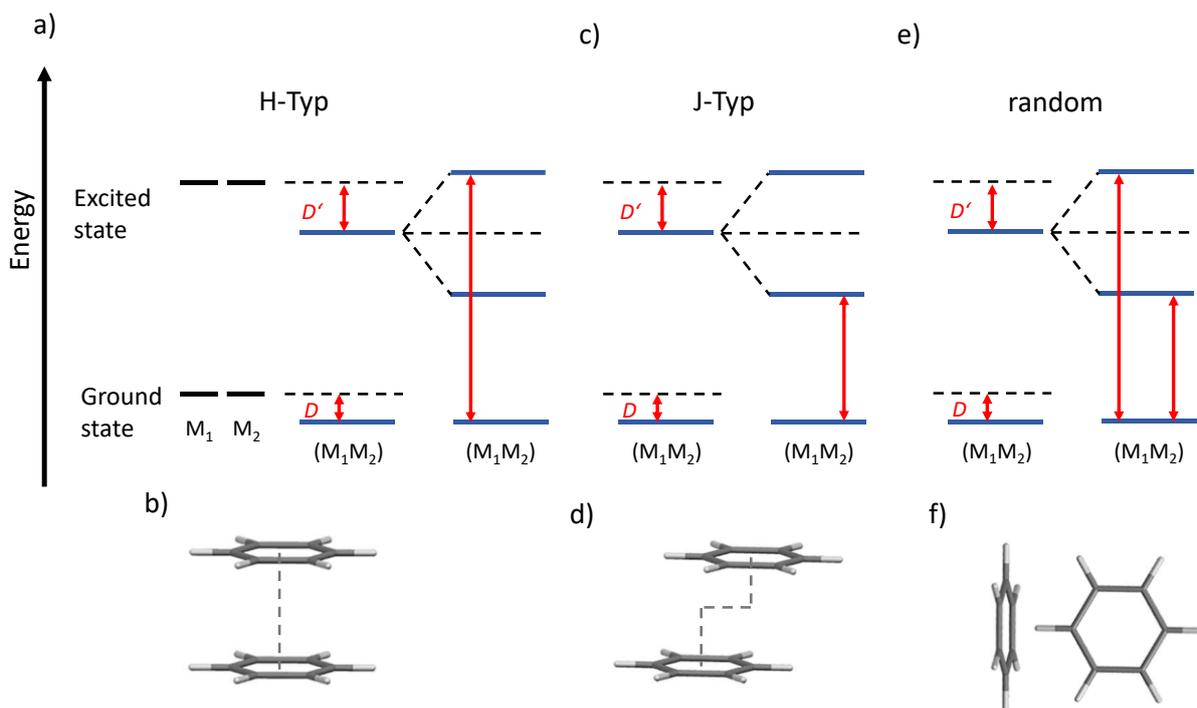


Abbildung 2-12: H-Type, J-Type und willkürliche Molekülwechselwirkung

- H-Typ-Wechselwirkung: Die Anregung ist nur in den höheren, aufgespaltenen Zustand möglich; die Rekombination ist nicht-strahlend [17].
- Schematische Darstellung der Ausrichtung der Moleküle zueinander bei H-Typ-Wechselwirkung [47].
- J-Typ-Wechselwirkung: Die Anregung ist nur in den niedrigeren, aufgespaltenen Zustand möglich; die Rekombination weist eine kurze Lebensdauer auf und findet mit hoher Intensität strahlend statt [17].
- Schematische Darstellung der Ausrichtung der Moleküle zueinander bei J-Typ-Wechselwirkung [47].
- Willkürliche Anordnung: Die Anregung in beide aufgespaltenen Zustände ist möglich [17].
- Schematische Darstellung der Ausrichtung der Moleküle zueinander bei willkürlicher Wechselwirkung [47].

2.3.3 Dimerstabilisierung durch Singulett- und Triplett-Zustände

Im Folgenden wird auf verschiedene Spinorientierungen eingegangen. Für den Singulett-Zustand ist die Spinorientierungen aufgrund des Spins von 0 von geringerer Bedeutung. Der Triplett-Zustand unterscheidet sich vom Singulett-Zustand durch den Spin und die Austauschenergie (Kapitel 2.1.5). Diese nimmt mit dem Abstand der Ladungen des angeregten Zustandes ab. In einem Dimer ist der angeregte Zustand über zwei benachbarte Moleküle verteilt. Der Abstand zwischen Elektron und Loch ist in etwa der Abstand der Moleküle zueinander, was die Austauschenergie gegenüber dem Monomer herabsetzt.

Auch die Energie des Grundzustands S_0 wird durch die Bildung eines Dimers oder Excimers reduziert (D in Abbildung 2-13). Dies geschieht auf Grund der van-der-Waals-Wechselwirkung (Kapitel 2.3.1). Die tatsächliche Größe der Austauschenergie ist von der Orientierung und dem Abstand der Moleküle abhängig. In der Literatur wird von 250 meV als Maximalwert ausgegangen [17]. Diese hat einen hohen Einfluss auf die Stabilität der Dimere.

Liegt die Energie des Triplett-Zustands des Dimers über der Energie des Triplett-Zustands des Monomers, so findet ein Energietransfer in den Triplett-Zustand des Monomers statt. Das Dimer ist nicht stabil (Abbildung 2-13a) und kann zerfallen.

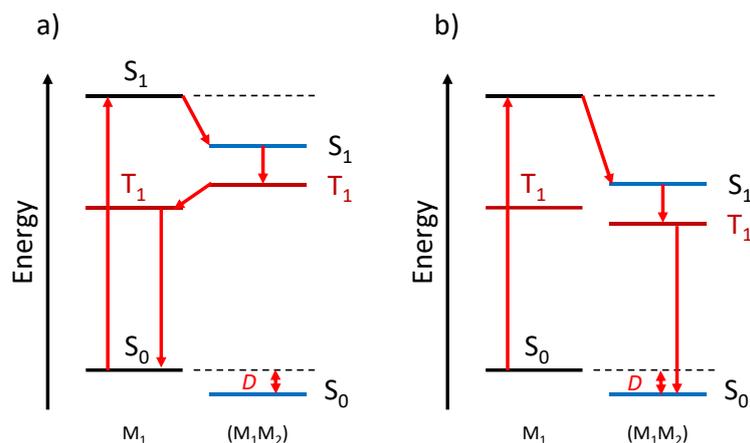


Abbildung 2-13: Dimerstabilisierung

Dargestellt sind die Energie des Grundzustands S_0 sowie des ersten angeregten Singulett- S_1 und Triplett-Zustandes T_1 eines Monomers M_1 und eines Dimers M_1M_2 .

- Die Energie des Triplett-Zustands T_1 des Monomers M_1 liegt unterhalb des Triplett-Zustandes T_1 des Dimers M_1M_2 : schwache Stabilisierung. Das Dimer zerfällt durch die Anregung in zwei Monomere.
- Die Energie des Triplett-Zustandes des Monomers M_1 liegt oberhalb des Triplett-Zustandes des Dimers M_1M_2 : starke Stabilisierung. [17]

Nur wenn die Energie des Triplett-Zustandes des Dimers unterhalb der des Monomers liegt, kann eine Emission durch Phosphoreszenz stattfinden, wodurch die Lebensdauer der Emission verlängert und das Dimer stabilisiert wird (Abbildung 2-13b). Dies ist oft bei großen, flachen, π -konjugierten Molekülen oder Metall-Organik-Komplexen der Fall. Die Austauschenergien liegen bei etwa 0.2 eV [17].

2.3.4 Excimere

Bei Metall-Organik-Komplexen, die Metalle mit nicht vollständig gefüllter *d*-Schale enthalten, kann ein Ladungstransfer vom Metall zum Liganden stattfinden (Metal-ligand-charge-transfer). Diese Komplexe bilden oft Excimere aus [17]. Das Wort „Excimer“ ist ein Kunstwort abgeleitet von *Excited Dimer*. Excimere ähneln in ihren Eigenschaften einem Dimer, jedoch liegen Excimere lediglich im angeregten Zustand vor.

Die Stabilisierung eines Excimers funktioniert wie die eines Dimers. Die Austauschwechselwirkung ist allerdings derart groß, dass strukturelle Veränderungen stattfinden. Im Grundzustand finden keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen statt. Ein Excimer bildet sich daher nur im angeregten Zustand und zerfällt nach der Emission wieder in seine ursprünglichen Moleküle. Der angeregte Zustand spaltet wie beim Dimer in zwei Energieniveaus auf. Deren Abstand ist jedoch deutlich größer [17, 29]. Nach H-Typ angeordnete Moleküle sind für die Bildung von Excimeren begünstigt, da aufgrund der Anordnung Resonanzwechselwirkungen einfacher stattfinden.

Excimere sind mittels Absorptionsmessungen nicht zu erkennen und können lediglich durch ihre Emission identifiziert werden. Diese ist gegenüber der Emission des Monomers deutlich zu niedrigeren Energien verschoben. Sie ist spektral breit und verfügt über keine charakteristische Struktur. Die Lebensdauer der Emission ist etwas länger, als die des Monomers [16, 17, 29].

2.3.5 Lösungsmittelleffekte

Die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel gestaltet die Vergleichbarkeit von Messdaten schwierig. Dies fällt auch beim Vergleich der Messdaten dieser Arbeit mit Daten der Literatur auf. Es bestehen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des Probenmaterials. Spektren, die mit unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden, sind zueinander verschoben [11, 17, 38, 39]. Lösungsmittelspektren können daher auch von solchen, die von Proben im Vakuum oder als Feststoff aufgenommen wurden, abweichen [40].

Bei der Wechselwirkung eines Moleküls mit seiner Umgebung, beispielsweise eines Lösungsmittels oder Gases, interagiert das Dipolmoment des Chromophors mit dem von diesem induzierten Dipolmoment des Lösungsmittels oder Gases. Dadurch werden die Grundzustandsenergie und die Energie des angeregten Zustands abgesenkt. Die Absenkung der Energie des angeregten Zustands ist größer als die des Grundzustandes. Das Dipolmoment eines ungeladenen Moleküls im Grundzustand ist kleiner als das Dipolmoment eines Moleküls im angeregten Zustand. Dies ist in Abbildung 2-14 a und b dargestellt.

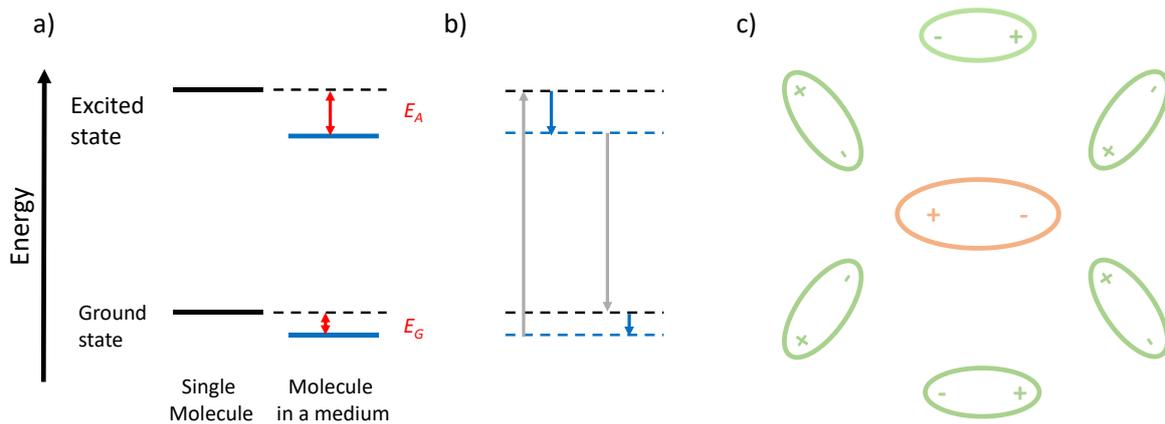


Abbildung 2-14: Moleküle im Medium

Einfluss der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einem Molekül und seiner dielektrischen Umgebung.

- Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die energetischen Niveaus des Moleküls.
 E_A : Differenz des Energieniveaus des angeregten Zustandes des isolierten Moleküls und des angeregten Zustandes des Moleküls im Medium.
 E_G : Differenz des Energieniveaus des Grundzustandes des isolierten Moleküls und des Grundzustandes des Moleküls im Medium.
- Absorptions- und Emissionsenergie sind aufgrund der dielektrischen Umgebung größer, bzw. kleiner. Nach Anregung bzw. Relaxation des Moleküls muss sich die Solvationshülle neu anordnen, was eine Stokes-Ver-schiebung hervorruft.
- Schematisch: Das Dipolmoment des Chromophors (orange) induziert ein Dipolmoment in Moleküle in der Um-ggebung (grün) durch elektrostatische Interaktion.

Die Interaktionsenergie zwischen einem Molekül ohne permanentem Dipolmoment und des umgebenden Mediums ist proportional zur Polarisierbarkeit der Moleküle des Mediums. Sie ist quadratisch vom Dipolmoment des Moleküls und linear vom Abstand des Moleküls zu Mo-lekülen des Mediums abhängig. Aufgrund der Wechselwirkung bildet sich eine Solvationshülle um das Molekül. Diese ist auch für die energetische Absenkung verantwortlich (Abbildung 2-14c). Die Absenkung ist maximal, wenn die Moleküle der Umgebung über ein permanentes Dipolmoment verfügen. Wird das Molekül angeregt oder relaxiert in den Grundzustand, ändert sich dessen Dipolmoment und die Solvationshülle muss sich neu anordnen [17].

Neben den oben beschriebenen Vorgängen, treten bei Untersuchungen von Lösungsmitteln auch andere Probleme auf. Durch Kristallisation können Mikrokristalle, also kleine Festkörper mit Lösungsmittel in der dielektrischen Umgebung, entstehen. Dabei entstehen neue Zu-stände, die besetzt werden können [41]. Dies ist insbesondere bei den Phthalocyaninen in dieser Arbeit zu beobachten.

2.4 Molekülkristalle

Bisher wurden die Eigenschaften von Molekülen und die Wechselwirkungen zweier Moleküle beschrieben. Mehrere organische Moleküle können auch größere Aggregate bis hin zu Molekülkristallen bilden. Kristalle organischer Moleküle sind in der Regel durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen gebunden. Bevorzugt entstehen

Kristalle mit geringstmöglicher Gitterenergie, also einer Struktur mit einer möglichst hohen Packungsdichte [16].

Durch van-der-Waals Wechselwirkungen verursachte Bindungen sind im Vergleich zu kovalenten oder ionischen Bindungen schwach. Die elektronische Struktur von Molekülkristallen wird daher hauptsächlich von den intramolekularen Kräften bestimmt. Das optische Spektrum der Kristalle unterscheidet sich von den Spektren der einzelnen Moleküle. Durch die periodische Anordnung der Moleküle, ähnlich einem anorganischen Kristall, wird eine Bandstruktur ausgebildet. Deren Breite hängt von den Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle und der Überlappung der Molekülorbitale im Gitter ab [42, 16]. Die Bandstruktur ermöglicht insbesondere durch π - π -Wechselwirkungen hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten. Exzitonen können so über größere Bereiche delokalisiert sein [16].

2.4.1 Exzitonen im Molekülkristall

In Molekülkristallen treten verschiedene Arten von Exzitonen auf:

Frenkel-Exzitonen lokalisieren an einem Gitterpunkt und können sich nur lokalisiert durch das Gitter bewegen. Dies sind die am häufigsten vorkommenden Exzitonen in organischen Molekülkristallen. Typische Bindungsenergien liegen bei 1 eV und mehr (Abbildung 2-15a) [16, 43].

Wannier-Exzitonen hingegen erreichen Bindungsenergien um wenige meV und sind stark delokalisiert. Der Abstand zwischen dem Elektron und Loch ist etwa eine Größenordnung größer als die Gitterkonstante und liegt bei etwa 4-10nm (Abbildung 2-15c) [16, 43, 44, 17].

In organischen Kristallen sind Charge-Transfer-Exzitonen (CT-Exzitonen) Anregungszustände, die neutral, aber polar sind und deren Elektron-Loch-Abstand meist ein bis zweimal so groß ist, wie der Abstand der Gitterbausteine (Abbildung 2-15b) [16, 29]. Sie können jedoch auch über den ganzen Kristall delokalisiert sein. Ein Elektron oder Loch kann auf ein benachbartes Molekül übertragen werden, wodurch ein Ionenpaar entstehen kann. Die Oszillatorstärke der Übergänge in Absorption ist meist gering [16, 44].

Oberflächen-Exzitonen befinden sich an der Oberfläche eines Festkörpers. Moleküle an der Kristalloberfläche sind nicht vollständig von anderen Molekülen umgeben. Aufgrund der geringeren Anzahl benachbarter Moleküle sind die Verschiebungen und Aufspaltungen kleiner. Die Übergangsenergien sind etwas höher als die der Volumen-Exzitonen [16]. Neben den benannten gibt es noch weitere Exzitonenarten [44], auf diese wird hier aber nicht weiter eingegangen.

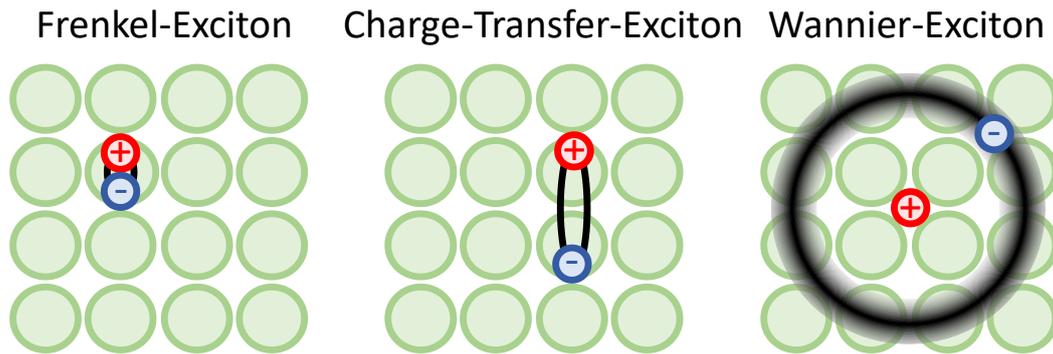


Abbildung 2-15: Exzitonen im Molekülkristall

Dargestellt sind Moleküle im Kristallgitter (grün) sowie Exzitonen, die sich aus einem Elektron (blau) und einem Loch (rot) zusammensetzen. Stark lokalisierte Frenkel-Exzitonen unterscheiden sich in ihrer Ausdehnung von Wannier-Exzitonen, die stark delokalisiert sind, und von Frenkeltyp Charge-Transfer-Exzitonen, die sich über zwei Moleküle im Kristall erstrecken [16].

2.4.2 π - π -Wechselwirkungen

Organische Moleküle mit delokalisierten π -Elektronensystemen können auf unterschiedliche Weise miteinander wechselwirken (Kapitel 2.3.1, 2.3.2, 2.3.4). Durch die Wechselwirkung der π -Systeme wird die Bindung zwischen den Molekülen möglich und übersteigt die Kopplung die rein aufgrund von van-der-Waals-Kräften anzunehmen ist [45]. Durch π - π -Wechselwirkungen entstehen gekoppelte Halbleitermoleküle, die wiederum Molekülkristalle bilden, wodurch eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit möglich wird [11, 46, 47].

Hunter und Sanders [45] beschreiben π - π -Wechselwirkungen am Beispiel von (Metall)-Porphyrinringen, die dem Phthalocyanin ähneln. Mit zunehmender intramolekularen Polarisierung nimmt die Stärke der π - π -Wechselwirkungen zu. Jedes Atom wird wie ein lokaler Quadrupol behandelt. Dieser weist einen positiven geladenen Kern und negative Ladungen (π -Elektronen) über und unter der Molekülebene auf. Nach diesem Modell bestimmt die Wechselwirkung der Quadrupole der beteiligten Moleküle die bevorzugte Geometrie [45]. Die Moleküle in den π -Systemen ordnen sich bevorzugt senkrecht, parallel oder parallel-versetzt zueinander an [45, 47] (siehe dazu auch Abbildung 2-12 b,d,f).

2.4.3 Einfluss der Kristallisation auf das Absorptions-/Emissionsspektrum

Gegenüber den Spektren der Lösung sind Kristallspektren in der Regel leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben [48]. Zudem kann die Davydov-Aufspaltung beobachtet werden. Im Kristall bestehen Wechselwirkungen nicht nur zwischen direkt benachbarten Molekülen, sondern können sich auch auf weiter entfernte Moleküle ausweiten. Aus diskreten Zuständen wird eine Bandstruktur. Die Anregungsenergie im periodischen Potential des Kristalls ist auf alle Moleküle delokalisiert [17, 48]. Durch die inter- und intramolekularen Kräfte werden Übergänge, die ohne Kristallisation verboten waren, erlaubt. Die Auswahlregeln ändern sich mit der Kristallisation [48]. Die Entartung von Molekülzuständen kann vollständig oder teilweise aufgehoben werden. Es ist nicht mehr nur die Symmetrie des Moleküls, sondern die des Kristalls bestimmend [48]. Intramolekulare Bewegungen wie Rotationen und Vibrationen sind im kristallinen Zustand durch das Kristallgitter eingeschränkt. Die Kristallisation ermöglicht

den Ladungstransport von einem Molekül zum anderen. Übergänge in andere Zustände, wie den Triplett-Zustand und die Rekombination aus demselben können erlaubt werden (aggregation-induced emission) [49, 50, 48].

3 Probenpräparation

Im Nachfolgenden werden allgemeine Präparationsschritte beschrieben, die für alle verwendeten Proben gelten. In den Kapiteln 5.3 und 6.4 wird dann im Detail auf Besonderheiten eingegangen und einige Proben werden beispielhaft abgebildet.

3.1 Kristall-/Pulverproben

Die Präparation von Kristall und Pulverproben erfolgte, sofern sie nicht ohne Präparation im jeweiligen Messaufbau verwendet wurden oder es nicht anders angegeben ist, wie folgend:

Pulverproben lassen sich nur schwer handhaben und müssen vor äußeren Einflüssen geschützt werden. Dazu wurden zwei Quarzglasplättchen Typ JGS2 Fused Silica des Herstellers Microchemicals GmbH verwendet. Zwischen diese Plättchen wurde als Distanzhalter eine Folie mit 0.24mm Dicke für Pulverproben (entsprechend dicker für Kristalle) des Typs SA-S-2L SecureSeal des Herstellers GRACE BIO LABS Inc. geklebt. In diese Folie wurde zuvor ein Loch gestanzt, welches mit Probenmaterial aufgefüllt wurde. Der schematische Aufbau der Proben ist in der nachfolgenden Abbildung 3-1 dargestellt.

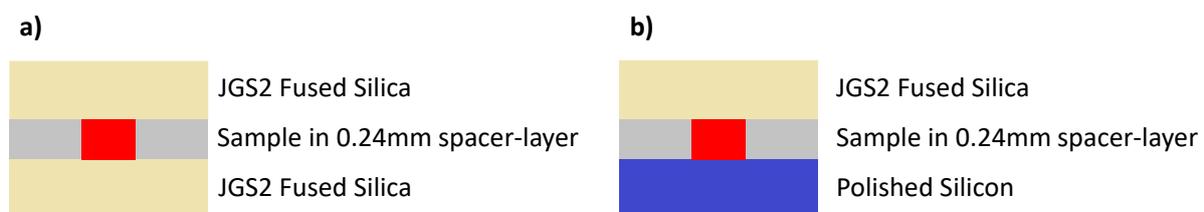


Abbildung 3-1: Probenpräparation Pulver/Kristall

- a) Probe Vorderseite und Rückseite aus Quarzglas.
- b) Probe Vorderseite aus Quarzglas, Rückseite aus Silizium.

Alternativ zur beidseitigen Verwendung von Quarzglas wurden auch Proben verwendet, die einseitig mit einem polierten Siliziumwafer verschlossen waren. Diese wurden insbesondere dann verwendet, wenn die niedrige thermische Leitfähigkeit des Quarzglases für Probleme bei der Messung verantwortlich war.

3.2 Lösungen

Das zu lösende Probenmaterial wurde in das Lösungsmittel gegeben und durch Rühren und/oder Schütteln gelöst. Wenn möglich/erforderlich wurde die Konzentration durch Wiegen mittels einer Präzisionswaage bestimmt. Die so hergestellten Lösungen wurden anschließend in Quarzglasküvetten des Typs Quarzglas Extended Range QX mit 10x1mm Schichtdicke der Firma Hellma GmbH & Co. KG gefüllt. Die Küvette wurde mit dem dazugehörigen PTFE-Stopfen verschlossen.

4 Experimentelle Messmethoden

Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten optischen Messmethoden vorgestellt. Dazu folgt eine schematische Darstellung des jeweiligen Messaufbaus.

4.1 Absorptionsmessungen

Absorptionsmessungen sind weit verbreitete Standardmessungen zum Vergleich der optischen Eigenschaften. Für Moleküle in Lösung stehen vielfältige kommerziell erhältliche Geräte zur Auswahl. Für Messungen an nicht transparenten Proben, wie Pulvern oder Kristallen, sind diese Geräte jedoch ungeeignet. Daher wurde in dieser Arbeit ein nicht kommerzieller Aufbau verwendet, dessen Funktionsprinzip in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist.

4.1.1 Absorptionsmessungen an gelösten Molekülen

Absorptionsmessungen wurden zum Teil an selbstgebauten Aufbauten durchgeführt, die nach dem in der Abbildung 4-1 gezeigten Prinzip arbeiteten. Die in den nachfolgenden Kapiteln gezeigten Absorptionsspektren von Molekülen in Lösung wurden jedoch mit dem Ellipsometer SENresearch 4.0 der SENTECH Instruments GmbH bei Raumtemperatur aufgenommen. Dieses arbeitet nach demselben Prinzip. Die Daten wurden mit der Software SpectraRay/4 aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Origin der OriginLab Corporation.

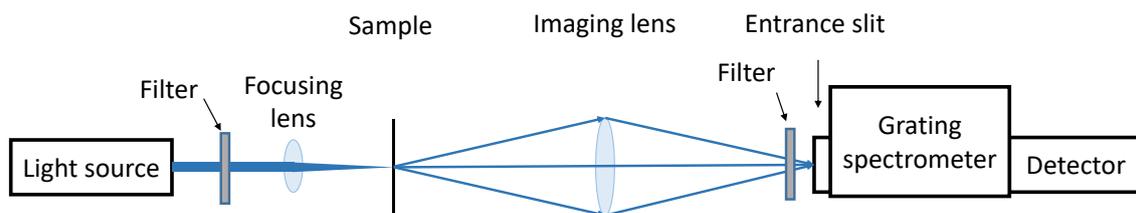


Abbildung 4-1: Schema Absorptionsmessung in Transmission

Schematischer Aufbau für Absorptionsmessungen in Transmission an gelösten Molekülen.

Zur Durchführung der Absorptionsmessungen wurden die gelösten Moleküle in Quarzglas-küvetten wie in Kapitel 3.2 beschrieben gefüllt. Die gefüllten Küvetten wurden auf den Probenteller des Spektrometers gestellt. Anschließend konnte eine Transmissionsmessung durchgeführt werden. Die Absorption der Probe wurde unter der Annahme, dass keine Reflexion stattfindet aus der Transmission berechnet. Es wurde jeweils eine Referenzmessung des entsprechenden Lösungsmittels aufgenommen.

4.1.2 Absorptionsmessungen an Pulvern und Kristallen

Eine Absorptionsmessung an Pulvern oder Kristallen mittels kommerziell erhältlicher Aufbauten ist in der Regel schwer oder gar nicht möglich. Daher wurde hier auf eine nicht kommerzielle Version des Experiments zurückgegriffen. Der Aufbau ist schematisch in der nachfolgenden Abbildung 4-2 zu sehen.

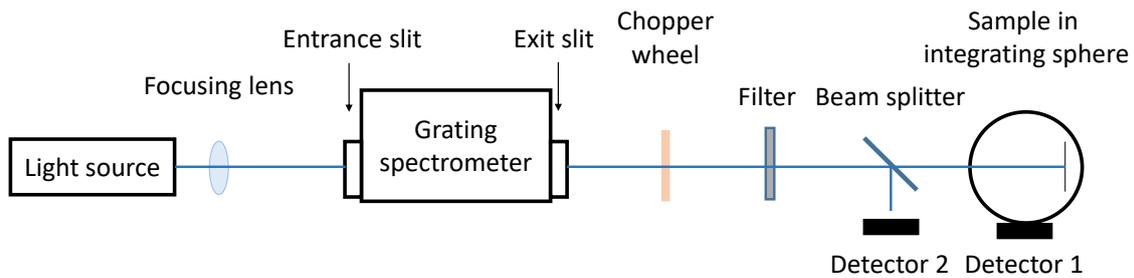


Abbildung 4-2: Schema Absorptionsmessung in Reflexion

Schematischer Aufbau für Absorptionsmessungen in Reflexion für Proben, die in Pulverform vorliegen oder als Kristall.

Als Lichtquelle dient eine 250 W Xenon-Kurzbogenlampe bzw. eine 60 W Halogenlampe. Die Fokussierlinse wird so eingestellt, dass möglichst viel Licht auf den Eingangsspalt des Monochromators (Optics Focus 71SW503) fällt. Der Filter hinter dem Monochromator wird so gewählt, dass keine höheren Ordnungen des Lichts das Experiment verfälschen. Das Licht passiert ein Chopperrad und anschließend einen Strahlteiler. Der Großteil des Lichts fällt direkt auf die Probe, die sich in einer Ulbricht-Kugel befindet. Der ausgekoppelte Teil fällt auf einen Detektor und dient der Leistungsmessung.

Eine Ulbricht-Kugel ist im Inneren mit diffus reflektierendem Material beschichtet (in diesem Fall Bariumsulfat). Mehrere Öffnungen ermöglichen die Anregung der Probe und die Auskoppelung von Licht. Die Probe wird direkt vom einfallenden Licht angeregt. Das reflektierte Licht wird mehrfach von der Kugeloberfläche reflektiert und trifft an der Austrittsöffnung auf Detektor 1 [51].

Zunächst wird eine Referenzmessung ohne Probe beziehungsweise nur mit Probensubstrat ausgeführt. Dazu wird das Substrat in die Ulbricht-Kugel gelegt und zu jeder Wellenlänge das Signal der beiden Detektoren aufgezeichnet. Danach wird die Probe in die Ulbricht-Kugel gegeben und die Prozedur wiederholt. Da die Leistung der Lichtquellen Schwankungen unterliegt, wird auch diese für jede aufgezeichnete Wellenlänge mit der Referenzmessung verrechnet. Dies ist mit dem Signal von Detektor 2 möglich.

Die so korrigierten Signale von Detektor 1 erlauben es die Absorption zu berechnen. Dies erfolgt unter der Annahme, dass keine Transmission durch die Probe stattfindet. Das nicht absorbierte Licht wird von der Probe reflektiert und fällt aufgrund der Verwendung der Ulbricht-Kugel auf den Detektor. Das Referenzspektrum und das Spektrum der Probe unterscheiden sich daher in den Bereichen, in denen die Probe absorbiert. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

4.2 Zeitintegrierte Photolumineszenzmessungen

Alle Messaufbauten und -apparaturen zur Lumineszenzmessung folgen einem ähnlichen Schema, das in der nachfolgenden Abbildung 4-3 gezeigt wird. Das Probenmaterial wird mit fokussiertem Licht aus einer Lichtquelle angeregt. Es wurde, sofern nicht anders angegeben, für die Arbeit an BQA-Komplexen ein Helium-Cadmium-Laser (Kimmon Koha Co., Ltd. Typ

IK3201R-F, 325 nm Wellenlänge, 25 mW Ausgangsleistung) und für die Arbeit an Phthalocyaninen eine 405 nm Laserdiode (32 mW Ausgangsleistung) verwendet. Für die jeweiligen Messungen wurde die Intensität durch Filter angepasst. Es kommen prinzipiell auch alle anderen Lichtquellen mit ausreichender Leistung und Photonenenergie in Frage (gepulste Laser, Dauerstrichlaser, Dampf- und Glühlampen).

Das von der Probe emittierte Licht wird von einer Optik (z.B. einer Linse) auf den Eingangsspalt eines Monochromators abgebildet. Im Monochromator wird das Licht an einem optischen Gitter gebeugt und so ein Lumineszenzspektrum mit äquidistantem Wellenlängenabstand erzeugt. Dieses wird dann von einem Photodetektor aufgenommen. Der Aufbau ist schematisch in der nachfolgenden Abbildung 4-3 dargestellt.

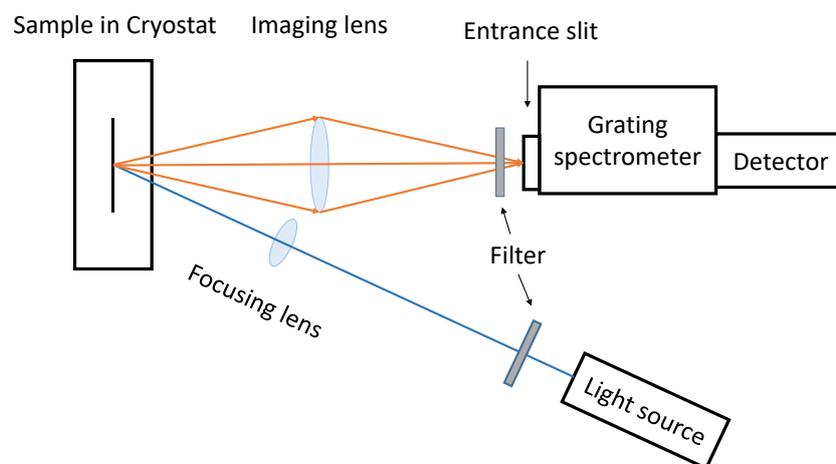


Abbildung 4-3: Schema Photolumineszenzmessungen

Schematische Darstellung eines Aufbaus für Photolumineszenzmessungen.

Damit die Messung nicht durch die Lichtquelle und höhere Ordnungen der Lumineszenz verfälscht wird, werden diverse Lang- und Kurzpassfilter verwendet, die nicht zur Emission der Probe gehörende Strahlung aus dem Spektrum herausfiltern.

Die Quanteneffizienz des verwendeten Gitters und des Detektors ist nicht über den gesamten Wellenlängenbereich konstant. Um vergleichbare Messergebnisse zu produzieren, ist daher eine entsprechende Korrektur nötig. Dazu wird ein Spektrum mit einer Lampe, deren Spektrum bekannt ist (Avantes HL-2000), aufgenommen und anschließend rechnerisch eine Korrektur durchgeführt.

Für die Messungen dieser Arbeit wurden verschiedene Monochromatoren (Horiba/Jobin Yvon Triax 320, Oriel CS260 UV-VIS 1/4 m Cornerstone, Jobin YvonTHR-1000), Gitter und Detektoren (Andor DV420 OE, Andor DU440-BU2-380, Andor iDus DU491A-1.7, Andor iDus DU491A-2.2, Germanium Detektor ADC 403L, Andor iDus DU420ABEX2-DD, Roper Scientific 7346-0005) verwendet.

Die Intensitäten I werden als Funktion der Wellenlänge λ aufgenommen. Für die Umwandlung der Intensität als Funktion der Photonenenergie E muss daher zuerst die Wellenlänge in Photonenenergie umgerechnet werden.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1.1)$$

Anschließend müssen auch die Intensitäten an die energieabhängige Verteilung mittels Jakobitransformation angepasst werden [33].

$$|f(E)dE| = |f(\lambda)d\lambda| \quad (4.1.2)$$

$$|f(E)| = \left| f(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} \right| = \left| f(\lambda) \frac{d}{dE} \frac{hc}{E} \right| = \left| -f(\lambda) \frac{hc}{E^2} \right| \quad (4.1.3)$$

In den nachfolgenden Kapiteln wird zum Teil zwischen Spektren mit der Bezeichnung PL und μ -PL unterschieden. Dabei handelt es sich um Aufnahmen von unterschiedlichen Messaufbauten. Der PL-Aufbau verfügt über einen Helium-Closed-Cycle-Kryostaten, der temperaturabhängige Messungen in einem Bereich von 20-300K erlaubt. Im μ -PL Aufbau sind Anregungs- und Detektionsoptiken in ein Mikroskop integriert. Dadurch wird mit der Verwendung eines Schwarzschild-Objektivs und weiteren Objektiven eine kleinere Ortsauflösung möglich. Außerdem verfügt dieser Aufbau über einen Helium-Durchflusskryostaten, der temperaturabhängige Messungen bis zu einer Temperatur von 4 K erlaubt.

Bei organischen Molekülen können mittels Photolumineszenzmessungen die strahlenden Übergänge aus den Singulett- und Triplett-Zuständen beobachtet werden. Mittels temperaturabhängiger Messungen wurde bei den BQA Komplexen in dieser Arbeit auch thermische Aktivierungsenergien berechnet. Außerdem können in Lösung Aggregationseffekte bei Phthalocyaninen beobachtet werden.

Photolumineszenzmessungen sind an den in Kapitel 3 beschriebenen Proben in Form von Pulver, als Kristall und in Lösung möglich. Proben in Pulverform und als Kristall wurden in den Kryostaten eingebaut und anschließend auf 20 K bzw. 4 K heruntergekühlt. Die Küvetten wurden ebenfalls in den Kryostaten eingebaut; diese Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Die Messungen an BQA-Komplexen und Phthalocyaninen, die als Festkörper vorlagen, wurden überwiegend mit Closed-Cycle-Kryostaten durchgeführt. Abweichende Fälle sind entsprechend gekennzeichnet.

4.3 Quanteneffizienzmessungen

Mittels Quanteneffizienzmessungen wird ermittelt, wie groß der Anteil des von einer Probe emittierten Lichtes gegenüber dem von der Probe absorbierten Licht ist. Dazu wurde der in der folgenden Abbildung 4-4 schematisch dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

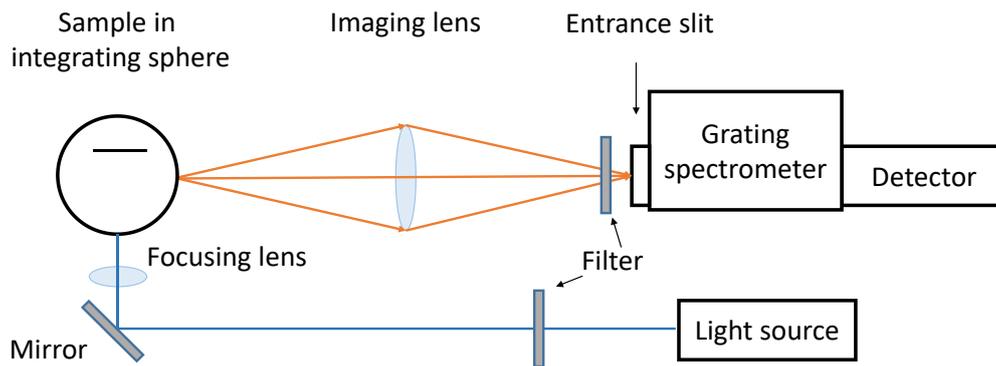


Abbildung 4-4: Schema Quanteneffizienzmessungen

Schematischer Aufbau für Photolumineszenzmessungen zur Bestimmung der Quanteneffizienz mit Verwendung einer Ulbricht-Kugel.

Die Messung funktioniert ähnlich einer zeitintegrierten Photolumineszenzmessung. Die Probe befindet sich in einer Ulbricht-Kugel. Das von der Probe emittierte Licht wird daher nicht direkt auf den Monochromator abgebildet. Die Probe wird direkt vom einfallenden Licht angeregt. Das emittierte Licht wird mehrfach von der Kugeloberfläche reflektiert und tritt an der Austrittsöffnung aus. Von dort wird es auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet. Eine Barriere in der Kugel verhindert den direkten Einfall von emittiertem Licht auf die Austrittsöffnung. Das reflektierende Material weist für unterschiedliche Wellenlängen nicht die gleiche Reflektivität auf. Daher sind verschiedene Korrekturmessungen mit einer spektral breiten Lampe mit bekanntem Spektrum erforderlich [51].

Um die Quanteneffizienz der Proben zu bestimmen, wird zunächst eine Messung des Emissionsspektrums der Ulbricht-Kugel und der Anregungslichtquelle vorgenommen. Die Ulbricht-Kugel bleibt dabei leer oder ein Substrat ohne Probenmaterial wird eingelegt. Dies ist die Referenzmessung für die Anregungslichtquelle (schwarze Kurve (reference) in Abbildung 4-5). Anschließend wird die Probe in die Ulbricht-Kugel eingelegt und die Messung wiederholt (rote Kurve (sample) in Abbildung 4-5). Das Spektrum der Anregungslichtquelle nimmt an Intensität ab (blauer Bereich in Abbildung 4-5) und das Photolumineszenzspektrum der Probe (grüner Bereich in der nachfolgenden Abbildung) wird sichtbar.

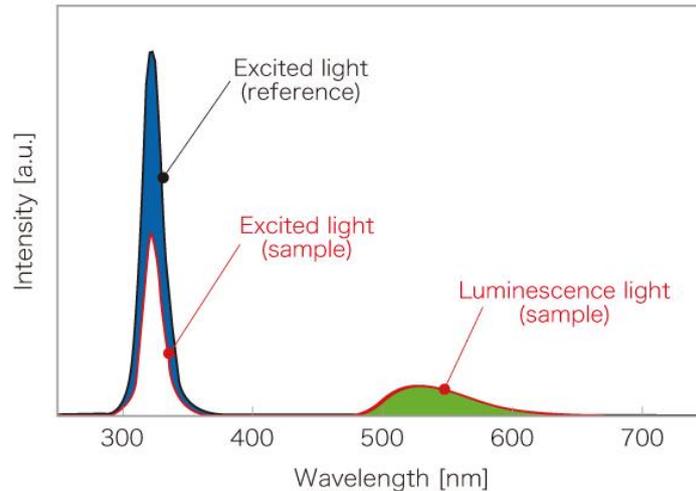


Abbildung 4-5: Berechnung der Quanteneffizienz

Exemplarische Spektren am Ausgang einer Ulbricht-Kugel mit und ohne Probe zur Quanteneffizienzmessung. [86]

Anhand der Flächen unter den Kurven kann die Quanteneffizienz Φ anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\Phi = \frac{N_{\text{Emission}}}{N_{\text{Absorption}}} = \frac{\int \frac{\lambda}{hc} \{I_{\text{Emission}}^{\text{Probe}}(\lambda) - I_{\text{Emission}}^{\text{Referenz}}(\lambda)\} d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc} \{I_{\text{Anregung}}^{\text{Referenz}}(\lambda) - I_{\text{Anregung}}^{\text{Probe}}(\lambda)\} d\lambda} \quad [26](4.3.1)$$

Für die Messungen der Quanteneffizienz wurde der gleiche Messaufbau mit den gleichen Komponenten wie für die zeitintegrierten Photolumineszenzmessungen verwendet.

Die Quanteneffizienzmessungen an Phthalocyaninen wurde das Probenmaterial in ein NMR-Röhrchen aus Quarzglas gegeben und dieses so in eine Ulbricht Kugel geführt, dass das Material vom Laser angeregt wurde. Die Anregung erfolgte mit einem 405 nm Diodenlaser. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

Quanteneffizienzmessungen an BQA-Komplexen waren aufgrund der Empfindlichkeit der Proben nicht möglich. Diese könnten aber in einer weiterführenden Forschung beispielsweise mit einem Messaufbau in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden.

4.4 Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Die Intensität der Photolumineszenz als Funktion der Zeit liefert die mittlere Lebensdauer einer Emission. Der dazu verwendete Aufbau ähnelt dem der zeitintegrierten Photolumineszenzmessung. Die verwendete Lichtquelle muss ein gepulster Laser mit kurzer Pulsdauer sein. Statt eines Photodetektors wird eine Streak-Kamera verwendet.

In der Arbeit wurden zwei Messaufbauten mit unterschiedlichen Spektralbereichen genutzt. Diese funktionieren nach demselben Prinzip. Dieses ist schematisch in Abbildung 4-6 dargestellt.

Für Messungen im sichtbaren Bereich wurde als Anregungslichtquelle ein frequenzverdoppelter Titan:Saphir-Laser des Modells Tsunami HP von Spectra Physics mit einer Pulsdauer von <100 fs und einer Repetitionsrate von 78 MHz bei einer Wellenlänge von 400 nm verwendet. Dieser wird von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser Typ Millenia von Spectra Physics mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Leistung von 15 W gepumpt. Für die Experimente wurde dieser mit 9.5 W betrieben, um eine bessere Emissionsstabilität zu erzielen. Mit Filtern wurde die Laserleistung, sofern nicht anders beschrieben, auf 1 mW durchschnittliche Leistung gesenkt. Als Streak-Kamera wurde die Kamera C1587 von Hamamatsu verwendet. Der Monochromator ist vom Typ Andor Kymera 328i-D2. Dieser Messaufbau wurde für BQA-Komplexe sowie CuPc und ZnPc in Lösung bei Raumtemperatur verwendet.

Für Messungen im infraroten Spektralbereich wurde als Anregungslichtquelle ein MHz-Lasersystem Typ Orpheus-F des Herstellers Lightconversion mit einer Pulsdauer von 207 fs und einer Repetitionsrate des OPA von 1 MHz und der Interaction SH-CMP-SIG bei einer Wellenlänge von 405 nm und, sofern nicht anders angegeben mit einer durchschnittlichen Laserleistung von 1 mW verwendet. Dieses System wird von einem Verstärker Typ Pharos von Lightconversion mit einer Wellenlänge von 1030 nm und einer maximalen Leistung von 15 W gepumpt. Eine mit Stickstoff gekühlte InP/InGaAs-Streak-Kamera C11293 von Hamamatsu wurde verwendet. Der Monochromator ist vom Typ Andor Kymera 328i-D2-SIL. Dieser Messaufbau wurde für die untersuchten Phthalocyanine bei Raumtemperatur verwendet, die als Festkörper vorlagen.

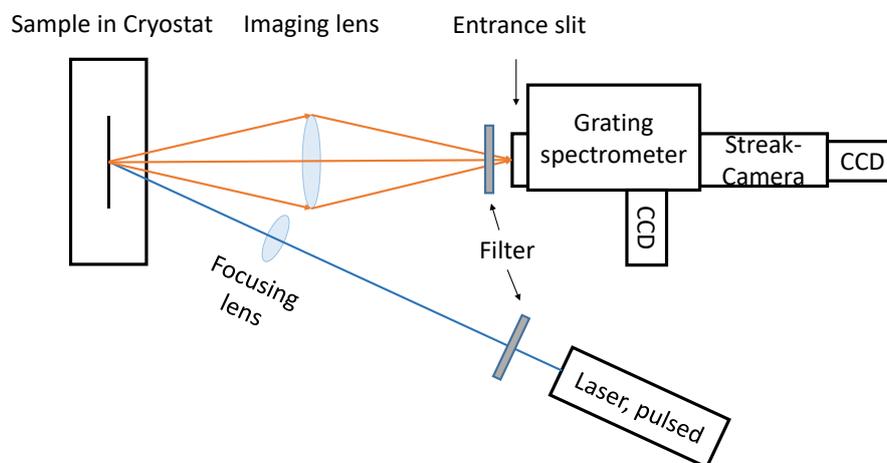


Abbildung 4-6: Schema zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Schematische Darstellung eines Aufbaus für zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen.

Die experimentell gemessene Lebensdauer τ ist die Abklingkonstante der monoexponentiellen Funktion, die die Intensität I der Photolumineszenz abhängig von der Zeit beschreibt.

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad [17](0.1)$$

Die Auswertung und Darstellung der von der Streak-Kamera aufgenommenen Spektren erfolgte mit der Software HPDTA-9.5 x64 von Hamamatsu. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

5 Einfluss des zentralen Metallatoms von Metall-Organik-bis(8-quinoliny)amide-Komplexen auf deren optische Eigenschaften

5.1 Einführung

Metall-Organik-bis(8-quinoliny)amide-Komplexe (im Folgenden Metall-BQA-Komplexe) sind in der Literatur bisher nur wenig untersucht worden. Bisher galt die Aufmerksamkeit vorwiegend der Variation des Liganden, beziehungsweise des Ausgangsmaterials BQAH [52]. Abbildung 5-1 zeigt die Molekülstruktur von Metall-BQA-Komplexen und dem Ausgangsmaterial BQAH.

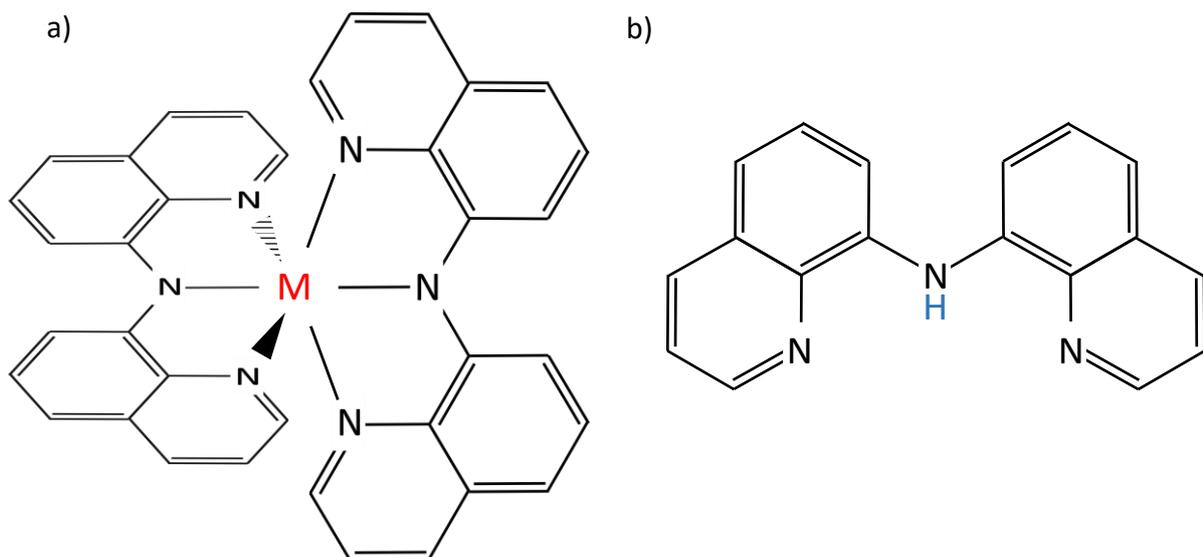


Abbildung 5-1: Molekülstruktur

- a) Struktur des Metall-BQA-Komplexes [43].
- b) Struktur des BQAH-Moleküls [42].

Die optischen Eigenschaften der Metall-BQA-Komplexe sind noch weitgehend unbekannt. Die bisher bekannten Daten [46, 53, 52] lassen darauf schließen, dass sich diese Metall-BQA-Komplexe zur Beschichtung von Leuchtdioden, als Ersatz für Seltene Erden eignen könnten. Sie sind Kandidaten für neue Funktionsmaterialien mit einer Vielzahl von Anwendungen in der Optoelektronik wie Sensoren oder Farbstoffen zur Datenspeicherung. Auch Anwendungen in organischen Halbleitern und Solarzellen sind denkbar.

Im Folgenden wird mittels temperaturabhängiger, zeitaufgelöster und zeitintegrierter Photolumineszenzspektroskopie sowie mittels Absorptionsmessungen die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Metall-BQA-Komplexen von der Variation des zentralen Metallatoms untersucht. Die Messungen werden sowohl am Festkörper (Pulver), als auch an Lösungen durchgeführt. Ziel ist es optische Übergänge zu identifizieren, deren Ursprung zu klären und den Einfluss des zentralen Metallatoms auf diese Übergänge zu verstehen.

Beobachtet wurden prominente Übergänge im Bereich von 0.75 eV bis 5.0 eV (250-1700 nm). Die Energie und Intensität der bei Molekülen in Lösung beobachtbaren Übergänge hängt vom

zentralen Metallatom (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd) des BQA-Komplexes ab. Die experimentellen Daten suggerieren, dass die Emission durch verschiedenartige Übergänge (Singulett-, Triplett-, und $d-d$ -Übergänge) möglich wird. Dies wird später (Kapitel 5.5) in einem Jabłoński-Diagramm visualisiert.

5.2 Aufbau und Eigenschaften von Metall-BQA-Komplexen

Die optischen und elektronischen Eigenschaften von Metall-Organik-Komplexen werden vom zentralen Metallatom beeinflusst [11]. Durch Änderung des Metallatoms eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten des Designs dieser Eigenschaften. Für die Verwendung von Metall-Organik-Komplexen als Halbleiter sind insbesondere π - π -Wechselwirkungen und π - π^* -Übergänge bedeutend (Kapitel 2.4.2). Sie bilden die Grundlage für den intermolekularen Ladungsträgertransport [47] und beeinflussen maßgeblich die elektronischen und optischen Eigenschaften der Moleküle und Kristalle [17]. Durch π - π -Wechselwirkungen entstehen gekoppelte Halbleitermoleküle, wodurch eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit möglich wird [11, 53]. Die elektronische Struktur des Metall-BQA-Komplexes ist geprägt durch das delokalisierte π -Elektronensystem der Liganden. Durch die Variation des zentralen Metallatoms ist zu erwarten, dass sich die elektronische Struktur ändert. Das Metall nimmt Einfluss auf das π -Elektronensystem (Kapitel 2.1.2). Insbesondere Übergangsmetalle mit nicht vollständig gefüllter d -Schale können hier Einfluss nehmen. Übergänge von der d -Schale in das π -Orbital und umgekehrt oder $d-d$ -Übergänge können erlaubt werden.

Das Ausgangsmaterial bei der Herstellung von BQA-Komplexen bildet das BQAH-Molekül (Abbildung 5-1b). Dieses bildet den Liganden des späteren Komplexes in dem sich das π -Elektronensystem bildet. Um den Einfluss des Metall-Atoms auf das π -Elektronensystem zu untersuchen, wurden auch spektroskopische Untersuchungen am Ausgangsmaterial vorgenommen.

Das Ausgangsmaterial, BQAH, besteht aus zwei Chinolinmolekülen, die über ein Stickstoffatom miteinander verbunden sind. Das Chinolinmolekül besteht wiederum aus einem Benzol- und einem Pyridinring. Dieses System wird bereits seit langem untersucht [54]. Das Stickstoffatom, das die Verbindung zwischen den beiden Chinolinmolekülen herstellt, geht eine Verbindung mit dem jeweiligen Benzolring ein (Abbildung 5-1). Die Synthese von BQAH aus verschiedenen Chinolinverbindungen ist literaturbekannt [52]. Sie erfolgt unter der Verwendung von 8-Aminoquinoline und 8-Bromoquinoline. Durch die Bildung von BQAH wird das delokalisierte π -Elektronensystem von einem Chinolinmolekül auf ein zweites ausgedehnt. Das freie sp^2 -hybridisierte Elektronenpaar des Stickstoffatoms des Chinolinmoleküls ist nicht in das delokalisierte π -Elektronensystem eingebunden [55]. Es ist orthogonal zu diesem ausgerichtet und zeigt aus dem Molekül heraus. Daher sind an dieser Stelle weitere Bindungspartner möglich, wodurch das π -Elektronensystem stark beeinflusst und erweitert werden kann. Ähnliches wird auch für das Stickstoffatom gelten, das die beiden Chinolinmoleküle im BQAH-Molekül verbindet. Literaturbekannt sind optisch induzierte $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Chinolinmolekül. Es ist anzunehmen, dass diese auch im BQAH-Molekül vorkommen, aber aufgrund des größeren π -Elektronensystems verschoben sind.

Die Molekülstruktur der Metall-BQA-Komplexe ist in Abbildung 5-1a gezeigt. Zwei planare bis(8-quinoliny)amid (BQA) Liganden sind zangenförmig in oktaedrischer Anordnung um das zweifach positiv geladene Metallzentrum angeordnet [53]. Die Liganden selbst sind nur über das Metallatom miteinander verbunden. Eine direkte Verbindung der π -Elektronensysteme der Liganden besteht daher nicht. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich die Systeme über das Metallatom hinweg beeinflussen und vom Metallatom beeinflusst werden.

Durch das π -Elektronensystem der Liganden wird eine intermolekulare Kopplung möglich. Aufgrund der Anordnung der Liganden können die Moleküle sowohl parallel, als auch orthogonal in einer Ebene wechselwirken. Dies fördert die Ladungsträgerbeweglichkeit. Durch den Einbau unterschiedlicher zentraler Metallatome ist eine Änderung der Bandstruktur zu erwarten [53]. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge können abhängig vom verwendeten Metallatom durch $d \rightarrow \pi^*$ - und $d \rightarrow d$ -Übergänge ergänzt werden [53, 56]. Dies wurde auch bei ähnlichen Komplexen bereits beobachtet [56].

5.3 Proben in dieser Arbeit

Die Proben wurden zunächst von Harald Locke und später von Finn Wilming aus der Arbeitsgruppe um Professor P.R. Schreiner aus dem Institut für organische Chemie der Justus-Liebig-Universität hergestellt. Früh stellte sich heraus, dass die Proben empfindlich auf Bestandteile der Atmosphäre reagieren. Eine Kontamination bei der Herstellung und dem Transport einiger Proben konnte zunächst nicht ausgeschlossen werden. Auch Wechselwirkungen mit anderen Proben, die in der gleichen Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) hergestellt wurden konnte nicht ausgeschlossen werden. Daher wurden die für diese Arbeit verwendeten Proben fast ausschließlich von Finn Wilming in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre (Argon) am I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität hergestellt. Nach der Aufreinigung der Proben führte er eine NMR und Massenspektrometriemessung durch, um die Proben auf Reinheit zu prüfen und Kontaminationen auszuschließen.

Von Harald Locke wurden das verwendete $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ und $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ synthetisiert. Dieses Probenmaterial wurden von Finn Wilming mittels NMR und Massenspektrometrie untersucht um eine Kontamination auszuschließen. Harald Locke stellte außerdem $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ her. Diese Proben wurden zunächst verwendet, nachdem jedoch eine Kontamination festgestellt wurde, wurden die Ergebnisse wieder verworfen. Finn Wilming synthetisierte $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ erneut und prüfte diese auf Reinheit. Das erhaltene Probenmaterial wurde für diese Arbeit verwendet. Finn Wilming synthetisierte außerdem $\text{Co}(\text{BQA})_2$, $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ sowie das dafür benötigte Ausgangsmaterial BQAH, welches ebenfalls für diese Arbeit verwendet wurde.

5.3.1 $\text{Sr}(\text{BQA})_2$

Finn Wilming hat versucht, neben den bereits beschriebenen Komplexen auch $\text{Sr}(\text{BQA})_2$ zu synthetisieren. Die anschließend von ihm durchgeführten NMR und Massenspektrometriemessungen zeigten, dass kein Strontium-Komplex gebildet wurde. Die Synthese war nicht möglich. Ziel war es den Einfluss der d -Schale des Metalls auf den Metall-BQA-Komplex einfacher untersuchen zu können.

5.3.2 Festkörper

Die folgende Abbildung 5-2 zeigt mehrere beispielhafte Proben von verschiedenen Metall-BQA-Komplexen, wie sie zu Photolumineszenzmessungen mittels eines Mikroskops (Kapitel 4.2) genutzt wurden. Das Probenmaterial lag für alle Proben als Pulver vor. Die Unterseite der Proben besteht wie in Kapitel 3.1 beschrieben aus poliertem Silizium, um die thermische Leitfähigkeit gegenüber Quarzglas zu erhöhen. In der Regel wurden jedoch Proben verwendet, die von beiden Seiten mit Quarzglas verschlossen waren.

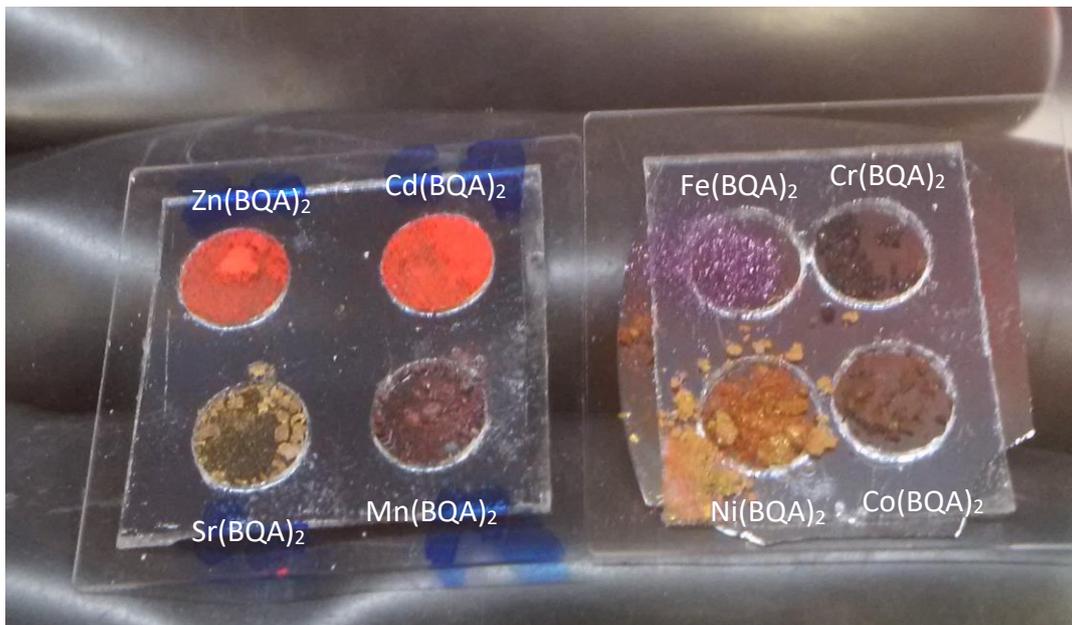


Abbildung 5-2: Verschiedene Metall-BQA-Komplex Proben als Festkörper

Abgebildet sind in einer Glovebox präparierte Metall-BQA-Komplex Proben zwischen Silizium und Quarzglas.

Die Präparation und Lagerung der BQA-Komplex-Proben erfolge unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Glovebox. Alle BQA-Komplexe reagieren empfindlich auf normale Atmosphäre. Dies macht sich unter anderem durch einen Farbumschlag (insbesondere bei Zn(BQA)_2 , Mn(BQA)_2 und Ni(BQA)_2) bemerkbar, der bereits nach kurzer Zeit eintritt. Um Kontamination auf dem Weg von der Glovebox in das jeweilige Experiment zu vermeiden, wurden die Ränder der Quarzglasplättchen in der Glovebox zusätzlich mit wasserfreiem Zweikomponentenkleber des Typs DOWSIL 3-4207 Dielectric Tough Gel Kit des Herstellers Dow Europe GmbH / Dow Silicones Deutschland GmbH versiegelt.

5.3.3 Lösung

Die folgende Abbildung 5-3 zeigt drei beispielhafte Proben von verschiedenen Metall-BQA-Komplexen, wie sie für Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen genutzt wurden. Als Lösungsmittel wurde ausschließlich THF 99.5%, extra trocken, über Molekularsieb stabilisiert und im mit AcroSeal® verschlossenen und mit Stickstoff gespülten Behälter des Herstellers Acros Organics B.V.B.A. verwendet. Alle verwendeten Metall-BQA-Komplexe sind in THF gut löslich.



Abbildung 5-3: Verschiedene Metall-BQA-Komplex Proben in Lösung

In der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre präparierte Proben gelöst in THF und in Quarzglas-Küvetten gefüllt. Von links nach rechts: $\text{Cd}(\text{BQA})_2$, $\text{Ni}(\text{BQA})_2$, $\text{Fe}(\text{BQA})_2$.

Die Lösungen wurden in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Nach dem Verschließen der Küvetten wurden diese mit Paraffin versiegelt, um eine Kontamination mit Luft zu vermeiden. Zur Probenpräparation wurden ausschließlich Glaspipetten verwendet. Das Eisen einer Kanüle reagiert mit den BQA-Molekülen.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die Spektren von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in Lösung mit Werten aus der Literatur verglichen. Auch die Spektren der weiteren Metall-BQA-Komplexe in Lösung werden dargestellt. Die erhaltenen Daten lassen vermuten, dass die Metall-BQA-Komplexe sich durch einen hohen Grad der Reabsorption (Kapitel 2.2.5) auszeichnen könnten. Emissions- und Absorptionsprozesse können in und aus unterschiedlichen Zuständen möglich sein. Es folgt eine vorläufige Interpretation und eine Hypothese: Das Emissions- und Absorptionsverhalten der Moleküle wird wahrscheinlich durch Singulett- und Triplett-Zustände verursacht.

Anschließend werden die Messungen an Festkörpern gezeigt und hinsichtlich der bereits aufgestellten Hypothese diskutiert. Die optischen Eigenschaften der Festkörper unterscheiden sich von denen der Lösung. Übergänge können jedoch in ähnlichen Bereichen wie bei Molekülen in Lösung beobachtet werden.

Zur weiteren Prüfung der Hypothese werden auch die Ergebnisse von zeitaufgelösten und temperaturabhängigen Emissionsmessungen gezeigt und diskutiert. Außerdem erfolgt ein Vergleich der Emissionsintensität verschiedener BQA-Komplexe. Die Hypothese wird mit den vorliegenden Ergebnissen gestärkt.

5.4.1 Emission und Absorption von BQAH und Metall-BQA-Komplexen in Lösung

Der Einfluss des Metallatoms auf die optischen Eigenschaften der BQA-Komplexe wird untersucht. Abbildung 5-4 ermöglicht den Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von BQAH und dem $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplex. $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ wurde gewählt, da Zn^{2+} nur über vollständig gefüllte Schalen verfügt und keine Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronensystem des Liganden und dem d -Orbital des Metalls zu erwarten ist.

Es erfolgten auch Messungen an Komplexen mit anderen Übergangsmetallen derselben Periode (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) und am Cadmium-BQA-Komplex. Diese werden später dargestellt und diskutiert. Die dazugehörigen Spektren sind zusätzlich alle einzeln im Anhang zu finden.

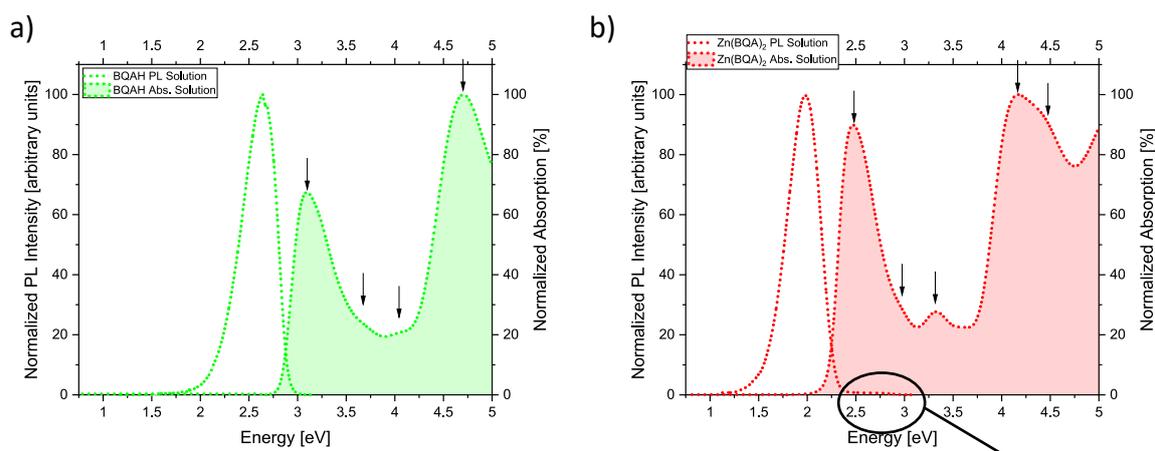


Abbildung 5-4: Emissions- und Absorptionsspektrum von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$

- Emissions- und Absorptionsspektrum von BQAH in THF.
- Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in THF.
- Ausschnitt aus b).

Alle Messungen an Lösungen erfolgten immer bei Raumtemperatur.
Angeregt wurden BQA-Komplexe und BQAH immer mit einem HeCd-Laser bei 325nm.

Die Emissions- und Absorptionsspektren von BQAH (Abbildung 5-4) zeigen zwei deutliche Absorptionspeaks um 3.09 eV und 4.70 eV und einen Emissionspeak um 2.64 eV. Weiterhin zeigt das Absorptionsspektrum zwei schwache Schultern bei 3.66 eV und 4.05 eV. Ein tiefer liegender vibronischer Übergang tritt im Emissionsspektrum bei 2.15 eV auf (Abbildung 5-5).

Der Absorptionspeak von BQAH mit der niedrigsten Energie liegt bei 3.09 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.54 eV. Der dazugehörige Emissionspeak bei 2.64 eV weist eine Halbwertsbreite von 0.41 eV auf. Die Stokes-Verschiebung beträgt 0.45 eV.

In der Literatur [52, 46, 19, 56] sind Absorptions- und Emissionsspektren von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in Lösung zu finden. Diese stimmen unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (Kapitel 2.3.5) in guter Näherung mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. Die genauen Messwerte und Angaben aus der Literatur sind im Anhang in Tabelle 3 angegeben. Für die Halbwertsbreite liegen keine Literaturangaben vor.

In Abbildung 5-4b ist das Emissions- und Absorptionsspektrum von Zn(BQA)_2 gezeigt. Zu erkennen sind drei deutliche Absorptionspeaks um 2.48 eV, 3.33 eV und 4.17 eV und ein Emissionspeak um 1.98 eV. Es existieren außerdem noch Nebenmaxima in Absorption um 2.95 eV und 4.45 eV. Ein sehr schwach ausgeprägter Peak in Emission bei 2.69 eV (Abbildung 5-4c und Abbildung 5-5), dessen Relevanz später durch die nachfolgende Analyse deutlich wird, und vibronische Repliken bei 1.75 eV und 1.48 eV (Abbildung 5-5) sind ebenfalls zu beobachten

Der Absorptionspeak mit der niedrigsten Energie liegt für Zn(BQA)_2 bei 2.48 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.47 eV. Der dazugehörige Emissionspeak liegt bei 1.98 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.40 eV. Die Stokes-Verschiebung beträgt 0.50 eV.

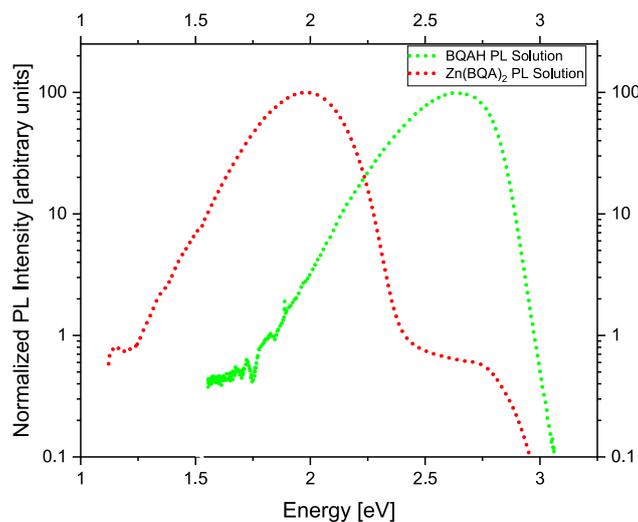


Abbildung 5-5: Emission von BQAH und Zn(BQA)_2 in Lösung

Zu sehen ist das Emissionsspektrum von BQAH und Zn(BQA)_2 wie in Abbildung 5-4. Durch die logarithmische Auftragung sind vibronische Repliken besser zu erkennen.

Die experimentell ermittelten Werte für Nebenmaxima entsprechen sowohl für BQAH als auch für Zn(BQA)_2 der Literatur. Sie sind ebenfalls im Anhang in Tabelle 3 angegeben.

Die Spektren von BQAH und Zn(BQA)_2 in Lösung sind auf den ersten Blick lediglich deutlich zueinander verschoben (Abbildung 5-6). Dieses Verhalten ist auch in der Literatur beschrieben [46]. Später wird sich jedoch zeigen, dass es sich möglicherweise um unterschiedliche Zustände handelt. Die Stokes-Verschiebung und die Halbwertsbreite von Zn(BQA)_2 und BQAH sind ähnlich. Die Energien der Peaks in Emission und Absorption von Zn(BQA)_2 liegen etwa 0.65 eV niedriger, als die von BQAH (Abbildung 5-6). Im Absorptionsspektrum von BQAH sind nur zwei Peaks deutlich zu sehen und im Spektrum von Zn(BQA)_2 drei, da Nebenmaxima unterschiedlich stark ausgeprägt sind (Abbildung 5-4, Pfeile).

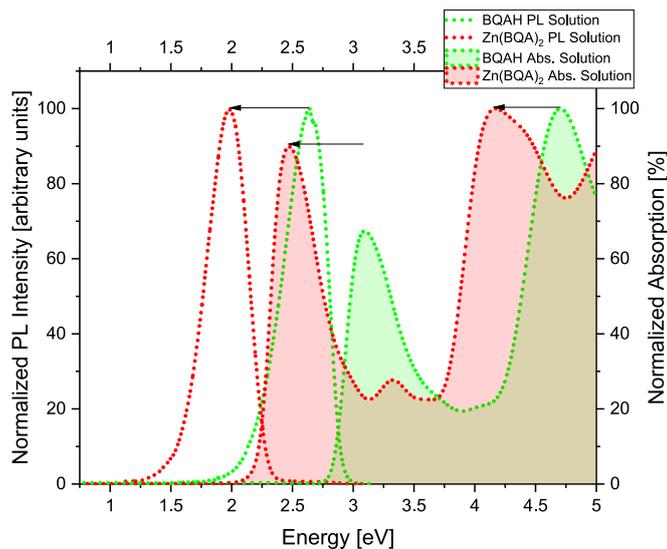


Abbildung 5-6: Emission und Absorption von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in Lösung

Zu sehen ist das Emissions- und Absorptionsspektrum von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$. Die Pfeile kennzeichnen, dass das Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ gegenüber dem von BQAH niedrigeren Energien liegt.

Es wurden auch Absorptions- und Emissionsmessungen an Metall-BQA-Komplexen mit anderen Metallen der gleichen Periode und dem Cadmium-BQA-Komplex durchgeführt. In der Abbildung 5-7 wird neben den bereits bekannten Spektren von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ auch $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Co}(\text{BQA})_2$ in Lösung gezeigt. Mit zunehmender Ordnungszahl des verwendeten zentralen Metallatoms nähert sich der Verlauf der Spektren dem von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ an.

Der Verlauf des Absorptionsspektrums von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ ähnelt stark dem von BQAH (Abbildung 5-7a). Auffallend ist ein weiterer Übergang (Pfeil in Abbildung 5-7a) bei 2.42 eV, der nahe der Position von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ (2.48 eV) liegt und im Spektrum von BQAH nicht zu sehen ist.

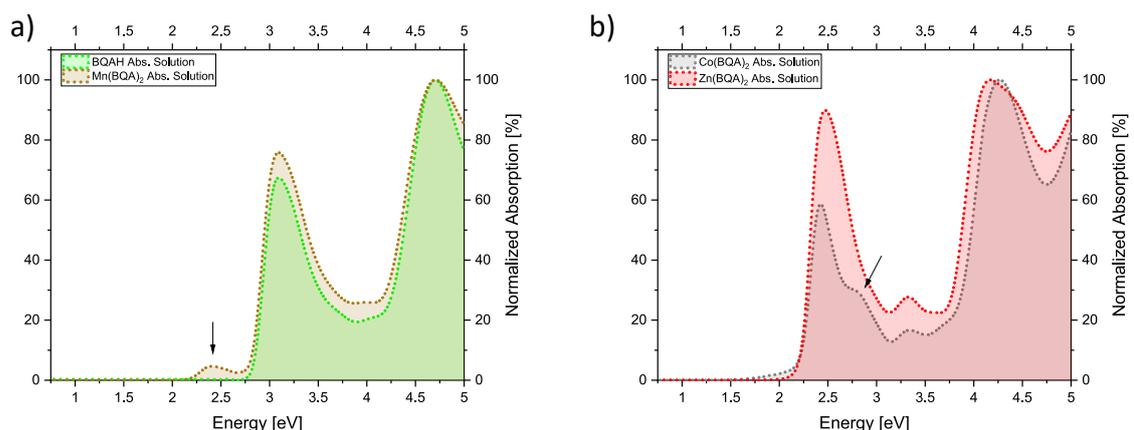


Abbildung 5-7: Absorption von BQAH, $\text{Mn}(\text{BQA})_2$, $\text{Co}(\text{BQA})_2$ und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in Lösung

- Das Absorptionsspektrum von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ ähnelt stark dem von BQAH. Ein zusätzlicher Absorptionspeak in dem Bereich, in dem auch ein Absorptionspeak im Absorptionsspektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ zu sehen ist, ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.
- Das Absorptionsspektrum von $\text{Co}(\text{BQA})_2$ ähnelt stark dem von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$.

Der Verlauf des Absorptionsspektrums von $\text{Co}(\text{BQA})_2$ ähnelt dagegen stark dem von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-7b). Eine Schulter (Pfeil) ist bei $\text{Co}(\text{BQA})_2$ stärker ausgeprägt als bei $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und liegt nahe der Position des niedrigsten Absorptionspeaks von BQAH.

Bei der Annäherung des Absorptionsspektrums von BQAH an das von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ durch Änderung des Metallatoms wird kein Verschieben sondern eine Änderung der Oszillatorstärke der Übergänge deutlich (Abbildung 5-7). Die Übergänge, die im Spektrum von BQAH zu sehen sind, sind mit unterschiedlicher Intensität auch bei den Metall-Komplexen zu erkennen.

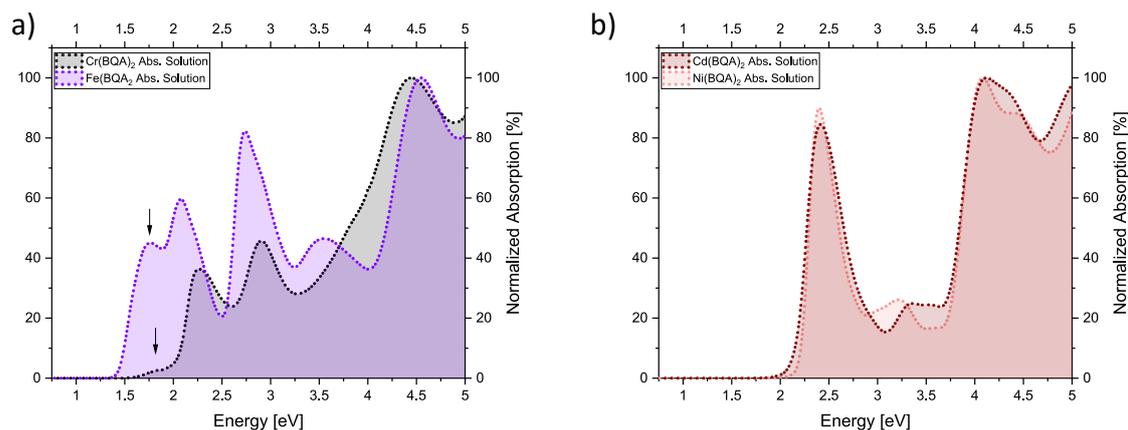


Abbildung 5-8: Absorption von $\text{Cr}(\text{BQA})_2$, $\text{Fe}(\text{BQA})_2$, $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ in Lösung

- a) Absorptionsspektrum von $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ und $\text{Fe}(\text{BQA})_2$.
- b) Absorptionsspektrum von $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$.

Bei $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-8a), $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-7a) und $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-8a) sind Übergänge, die dem Spektrum von BQAH ähnlich sind, noch deutlich zu erkennen. Ein Übergang bei niedrigerer Energie, wie bei $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist auch deutlich zu sehen.

Übergänge, die im Spektrum von BQAH zu sehen sind, sind bei $\text{Co}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-7b) und $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-8b) nur noch schwach ausgeprägt. Das Spektrum ähnelt dann stark dem von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$. Auch $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-8b) ist dem Spektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ sehr ähnlich. Beide Elemente verfügen über eine vollständig gefüllte d -Schale. Daher war dies zu erwarten.

Die Absorptionsspektren des Eisen- und Chrom-Komplexes sind gegenüber denen der anderen Komplexe leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben. Sie weisen außerdem eine weitere tiefer gelegene Absorptionsbande auf (Fe: 1.76 eV, Cr: 1.80 eV, Pfeile in Abbildung 5-8a). Diese kommt weder im Spektrum von BQAH noch im Spektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ vor. Bei $\text{Mn}(\text{BQA})_2$, $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ und $\text{Co}(\text{BQA})_2$ ist dieser Übergang nur sehr schwach ausgeprägt. Die Übergangsenergien passen, wie in der Literatur [46, 20] beschrieben, zu einem Übergang innerhalb der d -Schale des zentralen Metallatoms. Chrom und Eisen liegen im Komplex als Cr^{2+} und Fe^{2+} vor. Sie sind noch nicht vollständig (Cr^{3+} , Fe^{3+}) oxidiert. Dadurch könnte der d -Übergang erleichtert werden. Auch die Verschiebung des Absorptionsspektrums zu niedrigeren Energien gegen-

über denen anderer Metall-BQA-Komplexe und BQAH könnte darin begründet liegen. Die Metalle liegen in den anderen BQA-Komplexen ebenfalls in zweifach oxidiert Form vor, sind dann aber vollständig oxidiert.

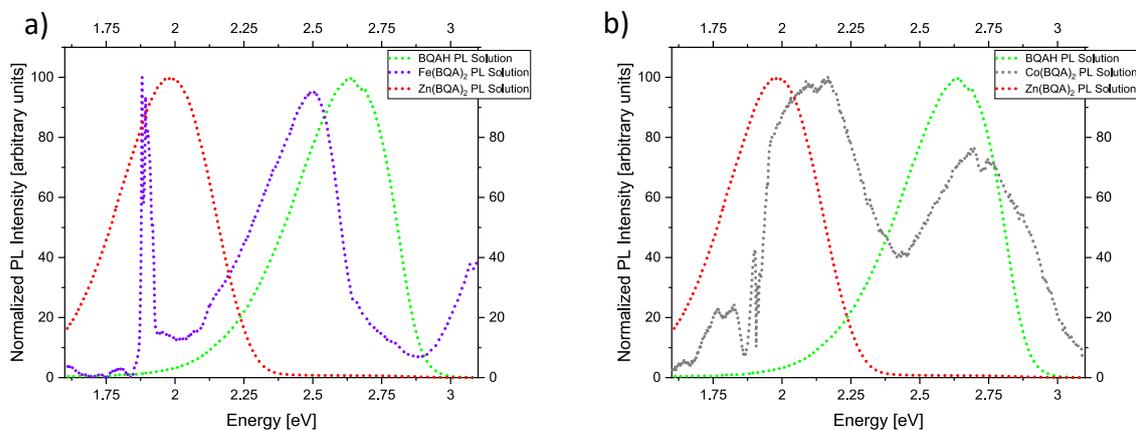


Abbildung 5-9: Vergleich der Emissionsspektren verschiedener BQA-Komplexe

- a) Emissionsspektrum von BQAH, Zn(BQA)_2 und Fe(BQA)_2 .
- b) Emissionsspektrum von BQAH, Zn(BQA)_2 und Cd(BQA)_2 .

Neben den Absorptionmessungen wurden auch Emissionsmessungen an den verschiedenen Metall-BQA-Komplexen in Lösung durchgeführt. Die Emissionsspektren von BQAH und Zn(BQA)_2 wurden bereits am Anfang des Kapitels beschrieben. Die Emissionsspektren der Metall-BQA-Komplexe mit nicht vollständig gefüllter *d*-Schale weisen im Vergleich zu denen von BQAH und Zn(BQA)_2 eine untypische Struktur auf. Exemplarisch wird dies an Fe(BQA)_2 (Abbildung 5-9a) und Co(BQA)_2 (Abbildung 5-9b) deutlich. Die Struktur des Emissionsspektrums ähnelt weder eindeutig der von BQAH, noch der von Zn(BQA)_2 . Dafür ist die Emission spektral breiter. Die aufgenommenen Spektren aller untersuchten Metall-BQA-Komplexe sind einzeln im Anhang abgebildet.

Die Energie der Emission ist teilweise höher, als die des niedrigsten Absorptionspeaks. Dies wird aus dem Vergleich der Emissions- und Absorptionsspektren deutlich. Besonders anschaulich wird dies bei Fe(BQA)_2 in Lösung (Abbildung 5-11a), aber auch bei den anderen BQA-Komplexen wie in Abbildung 5-10. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich und lässt darauf schließen, dass möglicher Weise unterschiedliche Zustände an den Prozessen beteiligt sind.

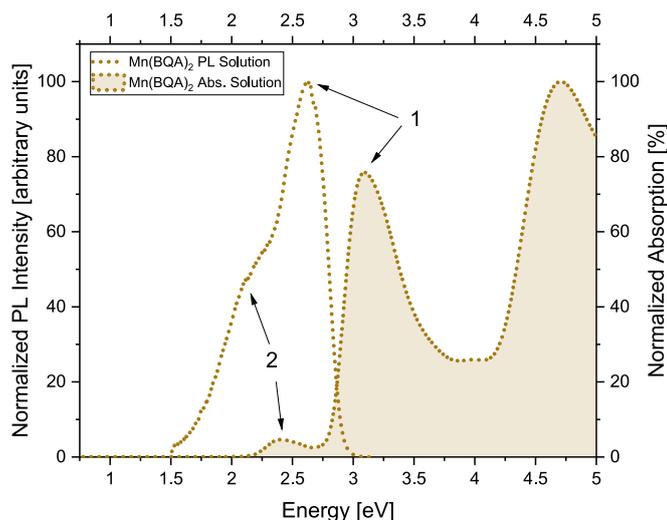


Abbildung 5-10: $Mn(BQA)_2$ Absorption und Emission in Lösung

Gemessenes Absorptions- und Emissionsspektrum von $Mn(BQA)_2$ in Lösung. 1 und 2 kennzeichnen Emissions- und Absorptionsübergänge die nach dem Franck-Condon-Prinzip einander zugeordnet werden können.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip (Kapitel 2.1.4) lassen sich Emissionspeaks den jeweils höher gelegenen Absorptionspeaks zuordnen. Dies ist für die untersuchten BQA-Komplexe möglich und wird in Abbildung 5-10 verdeutlicht. In Abbildung 5-10 werden exemplarisch verschiedene Emissions- und Absorptionspeaks von $Mn(BQA)_2$ in Lösung einander zugeordnet. Bei den anderen BQA-Komplexen ist dies analog möglich. Der Absorptionspeak bei 3.09 eV lässt sich dem Emissionspeak mit hoher Oszillatorstärke bei 2.62 eV zuordnen (1). Der Absorptionspeak bei 2.42 eV lässt sich dem Emissionspeak bei 2.09 eV zuordnen (2). Offensichtlich liegt der Emissionspeak bei 2.62 eV bei einer höheren Energie, als der Absorptionspeak bei 2.42 eV. Daher können diese nicht vom gleichen Zustand herrühren. Wahrscheinlicher ist, dass unterschiedliche Zustände für die höher liegende Emission und die tiefer liegende Absorption verantwortlich sind. Dies gilt sofern Emission und Absorption von gleichartigen Molekülen erfolgen und nicht z.B. durch Verunreinigungen hervorgerufen werden.

Der Absorptions- und Emissionspeak von $Mn(BQA)_2$ mit hoher Oszillatorstärke liegt im Bereich der Emission und Absorption von BQAH. Der Absorptions- und Emissionspeak mit niedriger Oszillatorstärke dagegen im Bereich der Emission und Absorption von $Zn(BQA)_2$. Die Peaks, die im Spektrum von BQAH zu sehen sind, sind auch im Spektrum von $Zn(BQA)_2$ zu sehen, wenn auch mit niedrigerer Oszillatorstärke.

Eine mögliche Erklärung wäre daher, dass der energetisch höher liegende Übergang von einem singulettartigen und der energetisch tiefer liegende Übergang von einem triplettartigen Zustand ausgeht, beziehungsweise zu einem solchen führt. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird der Übergang in einen triplettartigen Zustand aus dem Grundzustand mit größerer Kernladungszahl des zentralen Metallatoms des Komplexes wahrscheinlicher [17] (siehe Kapitel 2.2).

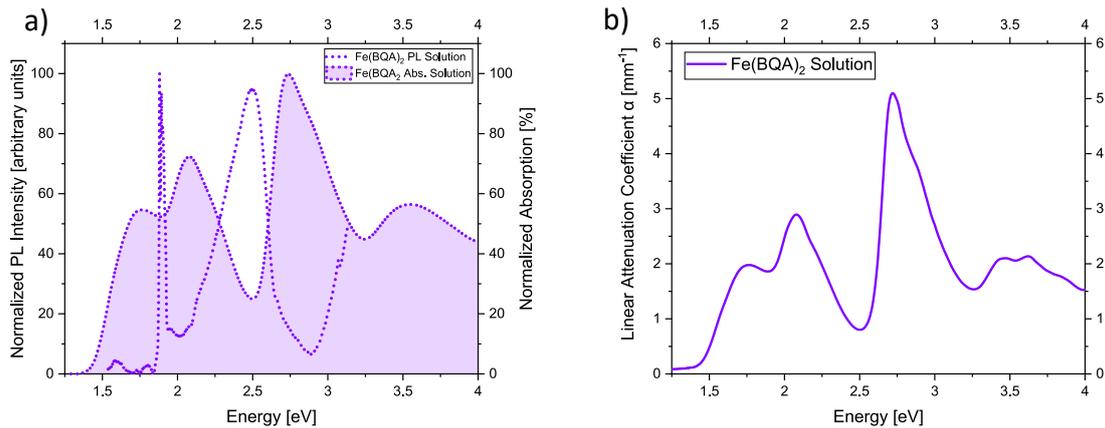


Abbildung 5-11: $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ Absorption und Emission in Lösung

Reabsorption: Die Emission ist nur in den Bereichen des Spektrums messbar, in denen die Moleküle nur wenig absorbieren. Die Auflösung des Emissionsspektrums ist höher, als die des Absorptionsspektrums. Dies ist durch den Messaufbau bedingt.

- Gemessenes Absorptions- und Emissionsspektrum von $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ in Lösung. Die Normierung des Absorptionsspektrums erfolgte wie in Abbildung 5-8a.
- Absorptionskoeffizient α der $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ -Lösung, die auch für die Emissionsmessung verwendet wurde.

Neben dem Interpretationsansatz nach dem Franck-Condon-Prinzip bieten eventuell mögliche Reabsorptionsprozesse eine weitere Interpretationsmöglichkeit. Durch Reabsorptionsprozesse kann der spektrale Verlauf des Emissionsspektrums beeinflusst werden. Moleküle, bei denen das Emissions- und Absorptionsspektrum überlappen, können sich dadurch auszeichnen, dass sie Reabsorption ermöglichen (Kapitel 2.2.5). Damit der Effekt auftreten kann, muss der Absorptionskoeffizient in dem spektralen Bereich, in dem Reabsorption stattfinden könnte, hoch sein. Dies wird in Abbildung 5-11b gezeigt. Die Abbildung 5-11b zeigt den Absorptionskoeffizienten der Probe, an der das Emissionsspektrum von Abbildung 5-11a gemessen wurde. Deutlich zu sehen ist der große Absorptionskoeffizient unterhalb von 2,5 eV. Messbare Emission tritt, wenn Reabsorption stattfindet, überwiegend in den Bereichen auf, in denen die jeweiligen Moleküle nur wenig absorbieren. Dies könnte beispielsweise bei $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ in Lösung (Abbildung 5-11a), aber auch bei den anderen BQA-Komplexen den Verlauf des Spektrums hervorrufen.

Die Reabsorption könnte bei den hier untersuchten BQA-Komplexen mit Eisen und Chrom, aber auch mit Mangan, Kobalt und Nickel eine Rolle spielen. Die Emission bei diesen Molekülen erfolgt aus einem Zustand, der nicht der energetisch tiefste Zustand ist (z.B. Abbildung 5-11, Emission bei 2,50 eV, Absorption bei 2,08 eV und 1,76 eV). Es gibt noch tiefer gelegene Übergänge, die ein starkes Absorptionsverhalten aufweisen. Die Emissionsintensität ist bei den BQA-Komplexen bei denen Übergänge im Absorptionsspektrum mit dem Emissionsspektrum überlappen gering. (Diskussion in Kapitel 5.4.5, Abbildung 5-25). Dies könnte auf Reabsorptionsprozesse, aber auch auf schnelle interne Rekombinationsmöglichkeiten hinweisen (Kapitel 2.2.5).

Wenn Reabsorptionsprozesse stattfinden, können die Peakposition und die Stokes-Verschiebung nur bestimmt werden, wenn ein nicht durch Reabsorption beeinflusstes Emissionsspektrum vorliegt. Dieses muss aus den gemessenen Emissions- und Absorptionsspektren berechnet werden. Zur Berechnung der Reabsorption wurde wie in Kapitel 2.2.5 und der Literatur [35, 31] beschrieben vorgegangen. Es waren jedoch nicht alle Eigenschaften der Probe und nicht alle Parameter der Messgeometrie für eine exakte Berechnung bekannt. Diese konnten daher nicht berücksichtigt werden oder wurden entsprechend abgeschätzt.

Dies war für BQAH, $\text{Mn}(\text{BQA})_2$, $\text{Ni}(\text{BQA})_2$, $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ in Lösung sinnvoll möglich. Die berechnete Emission von BQAH bleibt gegenüber der gemessenen Emission nahezu unverändert. Lediglich an der energetisch höheren Flanke ist das Emissionsspektrum etwas breiter. Der Überlapp des Emissions- und Absorptionsspektrums ist bei BQAH gering. Das gemessene und berechnete Emissionsspektrum sowie das gemessene Absorptionsspektrum von BQAH ist in der nachfolgenden Abbildung 5-12 dargestellt.

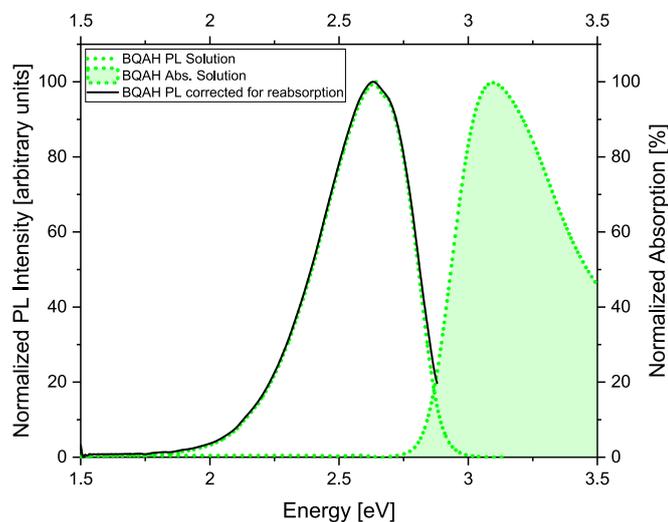


Abbildung 5-12: Für Reabsorption korrigiertes Emissionsspektrum von BQAH

Zu sehen ist das gemessene Emissions- und Absorptionsspektrum von BQAH sowie das für Reabsorption korrigierte, geglättete und normierte Emissionsspektrum.

Die berechnete Emission von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ ist in Abbildung 5-13 dargestellt. Die Position des dominanten Emissionspeaks bleibt unverändert. An der energetisch höheren Flanke ist das Emissionsspektrum etwas breiter. Der nur sehr schwach ausgeprägte Emissionspeak, der im Bereich um die Position der Emission von BQAH auftritt, wird im berechneten Spektrum deutlicher (Pfeil in Abbildung 5-13c). Dieser Emissionspeak liegt bei höherer Energie, als der niedrigste Absorptionspeak. Er wird daher, dem Franck-Condon-Prinzip folgend, aus einem anderen Zustand erfolgen, als der dominante Emissionspeak.

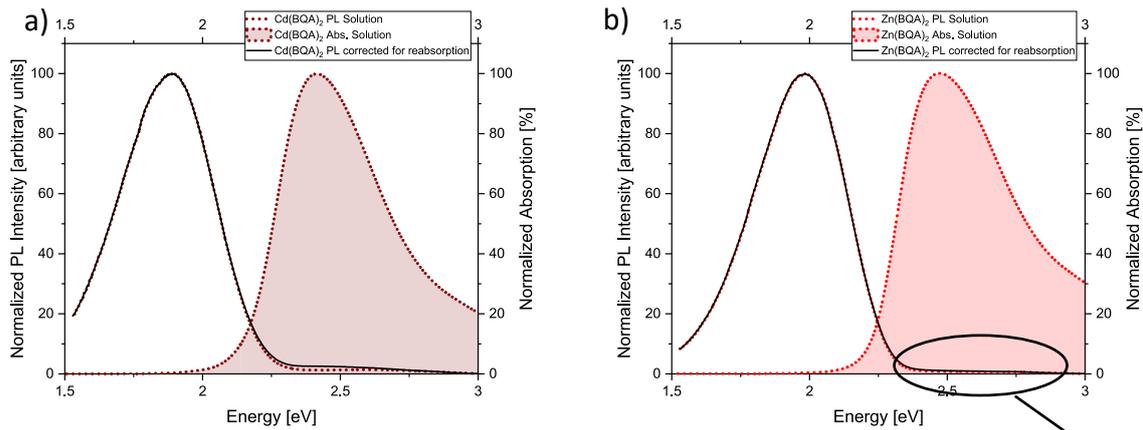
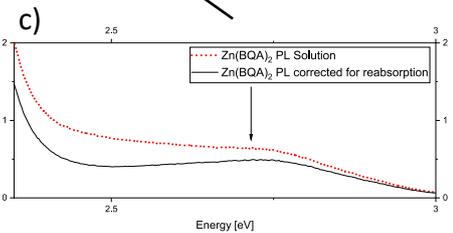


Abbildung 5-13: Für Reabsorption korrigiertes Emissionsspektrum von $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$

- Gemessene Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ sowie das für Reabsorption korrigierte, geglättete und normierte Emissionsspektrum.
- Gemessene Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ sowie das für Reabsorption korrigierte, geglättete und normierte Emissionsspektrum.
- Ausschnitt aus b).



Bei $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ weicht die berechnete Emission von der gemessenen Emission ab und verschiebt zu niedrigeren Energien. Sie ähnelt dann stark der Emission von BQAH. Eine Schulter bei niedrigerer Energie ist erkennbar. Bei $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ ist besonders deutlich zu erkennen (Abbildung 5-14a), dass der größte Peak der Emission energetisch höher liegt, als der nächstgelegene Absorptionspeak.

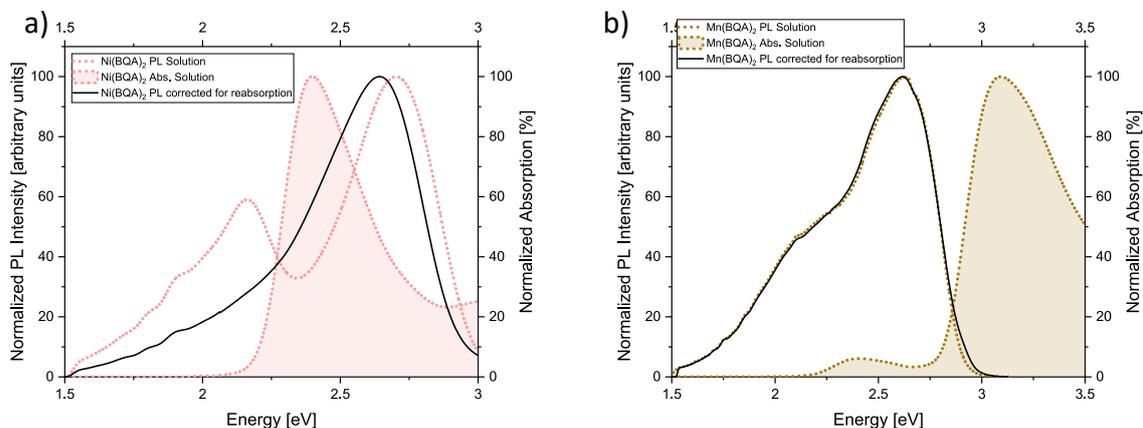


Abbildung 5-14: Reabsorption $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ und $\text{Mn}(\text{BQA})_2$

- Gemessene Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ sowie das für Reabsorption korrigierte, geglättete und normierte Emissionsspektrum.
- Gemessene Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ sowie das für Reabsorption korrigierte, geglättete und normierte Emissionsspektrum.

Bei $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ weicht die berechnete Emission leicht von der gemessenen Emission ab (Abbildung 5-14b). Die Emission scheint wie bei $\text{Ni}(\text{BQA})_2$ aus zwei verschiedenen Zuständen heraus zu erfolgen. Dies wird auch am Ende des Kapitels in Abbildung 5-28 deutlich (Emission bei 2.65

und 1.97 eV). Die Position des höheren Zustandes ist der von BQAH und die des tieferen Zustandes der von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ähnlich.

Bei den anderen Komplexen (Cr, Fe, Co) konnte keine sinnvollen Anpassungen gewählt werden. Dies liegt wahrscheinlich an der unterschiedlichen Auflösung der Messaufbauten oder daran, dass das Modell der Reabsorption nicht auf alle BQA-Komplexe sinnvoll angewendet werden kann. Eine Auswertung der Peakpositionen war nur bedingt möglich.

5.4.2 Zusammenfassung und vorläufige Interpretation der Emissions- und Absorptionsmessungen an BQAH und Metall-BQA-Komplexen in Lösung

Die gemessenen und berechneten Emissions- und Absorptionsspektren im vorangegangenen Unterkapitel zeigen, dass bei den verschiedenen Metall-BQA-Komplexen in Lösung Absorption und Emission in bzw. aus unterschiedlichen Zuständen möglich sein könnte.

In der Literatur [46, 53] wird die Ansicht vertreten, dass der Unterschied in der Peakposition der Emission und Absorption von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ durch die Koordination des Liganden um das Metallatom verursacht wird. Was sich jedoch genau ändert, bleibt unklar. In ähnlichen Systemen wird davon ausgegangen, dass die Absenkung der Energie des größten Absorptionspeaks durch einen Metall-Ligand-Ladungstransfer anstelle des Übergangs im Liganden ($d \rightarrow \pi^*$ statt $\pi \rightarrow \pi^*$) zu Stande kommt [19].

Dass der prominente $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang durch einen $d \rightarrow \pi^*$ -Übergang ersetzt wurde widerspricht die Tatsache der vollständig gefüllten d -Schale des Zink-Atoms. Außerdem wurde nicht nur der prominente Übergang verschoben, sondern auch Übergänge mit höherer Energie (Abbildung 5-6).

In anderer Literatur werden $d \rightarrow \pi^*$ -Übergänge nur bei deutlich niedrigeren Energien vermutet. Stattdessen werden $d \rightarrow d$ -Übergänge als Möglichkeit in Betracht gezogen [20, 46, 56]. Die angenommenen Übergangsenergien für einen $d \rightarrow d$ -Übergang passen zu den Absorptionsspektren von Fe- und $\text{Cr}(\text{BQA})_2$, in denen Übergänge bei niedrigerer Energie (Fe: 1.76 eV, Cr: 1.80 eV, Pfeile in Abbildung 5-8a) zu sehen sind. Eisen und Chrom sind im Gegensatz zu den anderen Metallen im Komplex noch nicht vollständig oxidiert was einen $d \rightarrow d$ -Übergang erleichtern könnte.

Bei vielen organischen Molekülen ist ein Übergang vom Grundzustand in den Triplett-Zustand direkt möglich ist [48]. Bei verschiedenen Metall-Organik-Komplexen wurden bereits starke Absorptionsbanden beobachtet, die den direkten Übergang in den Triplett-Zustand aus dem Grundzustand erlauben. Auch für Moleküle, die dem Ausgangsstoff des BQAH sehr ähnlich sind wurde dies bereits gezeigt [57]. Eine effiziente Rekombination mit hoher Quanteneffizienz der Phosphoreszenz (ca. 95 %) kann dann möglich sein [58]. Für große, schwere Moleküle werden die Auswahlregeln bezüglich der Spin- und Drehimpulsquantenzahl durch Spin-Orbit-Kopplung aufgeweicht [48]. Besonders dann, wenn in ein zuvor leichtes Molekül ein schweres Atom eingebaut wird, kann der direkte Übergang vom Grundzustand in den Triplett-Zustand erlaubt werden [59, 48, 60].

Möglicherweise erlaubt und priorisiert die Koordination des Liganden um das Metallatom den Triplettübergang für den Liganden. Wie allgemein bekannt, erfolgt die Emission und Absorption bei organischen Molekülen meist aus beziehungsweise in den Singulett-, bei Metall-Organik-Komplexen hingegen meist in bzw. aus dem Triplett-Zustand [17]. Aus diesem Grund kann das Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ gegenüber BQAH zu niedrigeren Energien hin verschoben sein (Pfeile in Abbildung 5-6). Diese Hypothese würde auch das möglicherweise hohe Maß an Reabsorption und die Tatsache, dass bei den Metall-BQA-Komplexen Emission auch bei einer Energie auftritt, die höher ist, als die des niedrigsten Absorptionspeaks, erklären.

Im Falle, dass Reabsorptionsprozesse beteiligt sind, würde die Emission bei den Übergangsmetallkomplexen in Lösung überwiegend aus dem Singulett-Zustand heraus erfolgen. Die Emission würde dann vom tiefer gelegenen Triplett-Zustand oder einem $d-d$ -Übergang absorbiert werden, die größtenteils durch interne Prozesse relaxieren. Dies könnte die Spektren in Abbildung 5-11 erklären. Emission bei niedrigerer Energie könnte dann auch aus einem triplettartigen Zustand erfolgen.

Auch das Franck-Condon-Prinzip passt zu der Annahme, dass es sich um Singulett- und Triplett-Zustände handeln könnte, die an den Absorptions- und Emissionsprozessen beteiligt sind. Die Emission mit höherer Energie würde dann bei Molekülen in Lösung aus dem Singulett-, die mit niedrigerer Energie aus dem Triplett-Zustand heraus erfolgen. Analog würde es sich mit den in den Absorptionsspektren zu beobachtenden, jeweils energetisch höher und niedriger liegenden Peaks verhalten.

Bei $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ sind aufgrund der vollständig gefüllten d -Schale keine tiefer liegenden $d-d$ -Übergänge zu erwarten. Solche Übergänge sind auch nicht zu beobachten. Der triplettartige Übergang, würde zum tiefsten, angeregten Energiezustand werden. Wenn der strahlende Übergang aus dem Triplett-System der Moleküle auf Grund von Spin-Bahn-Kopplung erlaubt ist, müsste die Emission dann hauptsächlich aus diesem erfolgen. Die Emission aus dem Singulett-System sollte dagegen sehr schwach sein. Dies würde das Verhalten des in Abbildung 5-13b zu sehenden Emissionsspektrums erklären.

Ausgehend von dieser Hypothese werden in Abbildung 5-15 die Peakpositionen der Absorptionsspektren und die der, sofern dies möglich war, errechneten Emissionsspektren aus dem vorangegangenen Unterkapitel dargestellt. Die Peaks, welche dem Spektrum von BQAH ähneln, werden in der Abbildung 5-15 als singulettartig, jene, die dem Spektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ähneln, vorläufig als triplettartig bezeichnet.

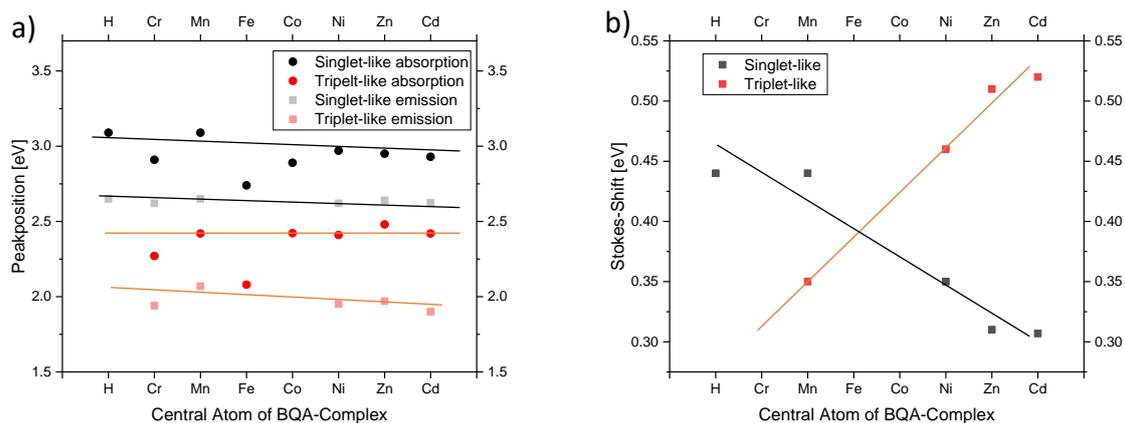


Abbildung 5-15: Peakposition und Stokes-Verschiebung

- Peakposition des Absorptions- und Emissionsspektrums verschiedener BQA-Komplexe in Lösung. Die Zuordnung zum Singulett- oder Triplett-System erfolgte anhand der Peakposition. Die Linien dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter.
- Zur Berechnung des Stokes-Verschiebung der Singulett- und Triplett-Übergänge wurden die gemessenen Daten der Emission und die berechneten Daten der Emission verwendet. Die Linien dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter.

Die Peakpositionen variieren leicht in Emission und Absorption (Abbildung 5-15a). Dies ist vom verwendeten Metall abhängig. Mit zunehmender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms sinkt die Energie des Absorptionspeaks der dem Singulett-Zustand zugeordnet werden könnte; die des triplettartigen Zustandes bleibt näherungsweise gleich. Auch die Energie des Emissionspeaks des singulettartigen Zustandes bleibt konstant; die des triplettartigen Zustandes sinkt mit steigender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms.

Analog zu den Werten aus Abbildung 5-15a nimmt die Stokes-Verschiebung für den Emissions- und Absorptionspeak, welcher der Emission und Absorption von BQAH ähnelt, mit steigender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms leicht ab; der für den Emissions- und Absorptionspeak, welcher $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ähnelt, hingegen leicht zu (Abbildung 5-15b).

Statt eines Triplett-Zustandes könnte die tiefer gelegene Emission auch durch systematische Verunreinigungen z.B. des Lösungsmittels erklärt werden. Dann würde aber keine Änderung abhängig vom zentralen Metallatom des BQA-Komplexes auftreten.

5.4.3 Emissions- und Absorptionsmessungen an BQAH und Metall-BQA-Komplexen als Festkörper

Eine konzentrationsabhängige Absorptionsmessung der Lösung von BQAH (Abbildung 5-16a) zeigt, dass sich mit zunehmender Konzentration das Absorptionsspektrum der Lösung dem des Festkörpers (Abbildung 5-16b) annähert und nahezu eine Sättigung eintritt. Für hohe Konzentrationen oberhalb von 2.70 eV sind Strukturen nur noch schwach zu erkennen. Das Spektrum der hoch konzentrierten Lösung ist dem des Festkörpers ähnlich. Es ist möglich, dass sich Mikrokristallite bilden, die für die tiefer liegenden Strukturen verantwortlich sind. Im Festkörper sind viele Moleküle mit einander gekoppelt, wodurch eine Bandstruktur entsteht. Durch Unordnung und Kristallisationseffekte werden die beobachtbaren Strukturen breiter.

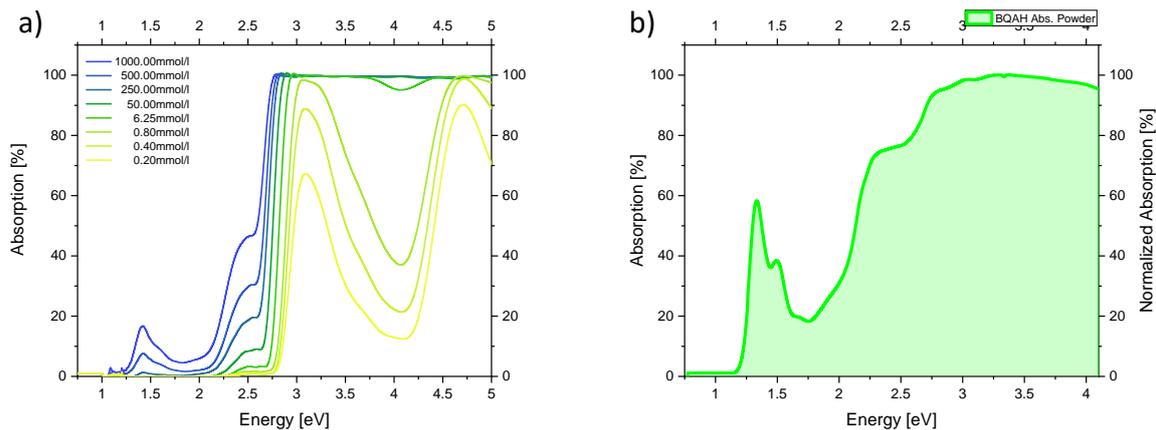


Abbildung 5-16: Konzentrationsabhängiges Spektrum von BQAH

- a) Konzentrationsabhängiges Absorptionsspektrum von BQAH gelöst in THF. Mit zunehmender Konzentration nähert sich das Spektrum der Lösung dem des Festkörpers an.
- b) Absorptionsspektrum des BQAH-Festkörpers (Pulver).

Absorptionsmessungen an Festkörpern erfolgten immer bei Raumtemperatur.

Unterhalb von 2.70 eV werden mit zunehmender Konzentration die im Lösungsspektrum kaum zu erkennenden Strukturen deutlicher. Im Festkörper ist die Materialdichte höher, als in der Lösung. Daher werden auch weniger wahrscheinliche Übergänge erkennbar. Auch jene Übergänge, die aufgrund von kleinen Verunreinigungen auftreten sowie kristallisationsbedingte Übergänge, Exzitonen im Festkörper, werden sichtbar.

In der vorausgegangenen Abbildung 5-16b werden beispielsweise zwei Übergänge bei etwa 1.4 eV mit einem Einsatzpunkt bei 1.17 eV im Absorptionsspektrum von BQAH deutlich, die in Lösung nicht zu sehen sind. Diese Übergänge werden auch in Absorptionsspektren, die an Festkörpern der anderen Metall-BQA-Komplexe gemessen wurden, sichtbar. Der Ursprung dieser Übergänge konnte nicht abschließend geklärt werden und könnte Bestandteil weiterer Forschung sein. Eine erste Vermutung, dass es sich um eine Zwei-Photonen-Absorption handeln könnte, wurde mit einer leistungsabhängigen Absorptionsmessung nicht bestätigt. Dazu wurde die Anregungsleistung durch die Verwendung von Neutraldichtefiltern (ND-Filter) stufenweise reduziert. Wie in der nachfolgenden Abbildung 5-17 zu sehen, ist jedoch keine Änderung des Absorptionsverhaltens erkennbar, wie es für einen nicht linearen Prozess, wie die Zwei-Photonen-Absorption, zu erwarten wäre.

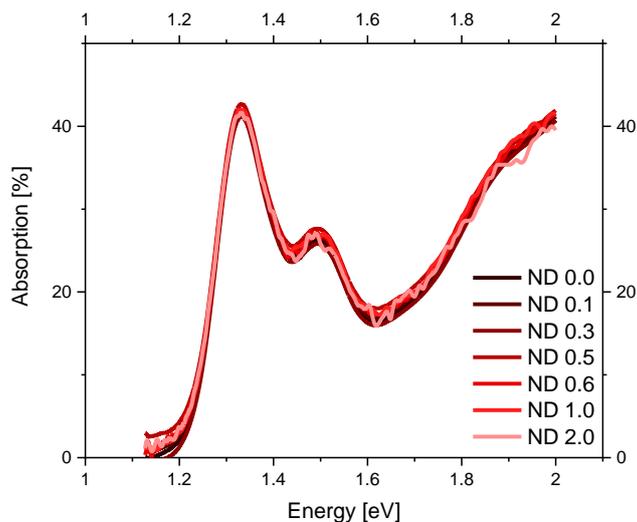


Abbildung 5-17: Leistungsabhängige Absorptionsmessung BQAH

Das Absorptionsverhalten der tief gelegenen Absorptionspeaks bleibt über mehrere Größenordnungen konstant.

Eine weitere Ursache für diesen Übergang könnten systematische Verunreinigungen beispielsweise durch die verwendeten Lösemittel bei der Synthese des BQAH oder Defekte die bei der Kristallisation entstehen sein. Auch Exzitonen unterhalb der HOMO-LUMO-Lücke und Festkörperzustände sind denkbar. Da durch Kristallisation Verunreinigungen in der Regel reduziert werden und der Grad der Absorption für Defekte sehr hoch ist, sind wahrscheinlich Excitonen für diesen Übergang verantwortlich.

In Abbildung 5-18 sind die Emissions- und Absorptionsspektren von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und BQAH gezeigt, die an Proben gemessen wurden, die als Festkörper (Pulver) vorlagen. Abhängig vom gewählten Messaufbau zur Messung der Emission (Kapitel 4.2; PL, μ -PL) ist die Intensität der vibronischen Repliken leicht unterschiedlich. Dies hat keinen Einfluss auf die Peakpositionen. Die Spektren sind dennoch einzeln im Anhang abgebildet.

Die der Emission zuzuordnende Absorptionskante von BQAH liegt bei 2.59 eV, der dazugehörige Emissionspeak bei 2.50 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.31 eV und einer vorgelagerten Schulter bei 2.66 eV (Abbildung 5-18a). Vibronische Repliken der Emission sind bei 2.81 eV sowie 2.32 eV, 2.13 eV und 1.98 eV zu beobachten (Abbildung 5-19). Zusätzlich ist im Absorptionsspektrum von BQAH ein Zustand mit einem Einsatzpunkt bei 1.88 eV und damit unterhalb der Emissionsenergie zu sehen. Der Zustand aus dem die Emission erfolgt und der Zustand dessen Einsatzpunkt der Absorption bei 1.88 eV liegt, können daher nicht der gleiche sein. Dieser Einsatzpunkt kommt dem Einsatzpunkt der Absorption von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ (1.82 eV) sehr nah. Es könnte sich, der Hypothese aus dem vorangegangenen Kapitel folgend, um einen tripletartigen Zustand handeln. Auch Festkörperzustände unterhalb der HOMO-LUMO-Lücke können in Betracht kommen. Da im BQAH-Molekül kein schweres Metallatom eingebaut ist, ist der Übergang in tripletartige Zustände wesentlich unwahrscheinlicher, als im Metall-BQA-Komplex. Im Absorptionsspektrum des Festkörpers werden jedoch weniger wahrscheinliche Übergänge sichtbar.

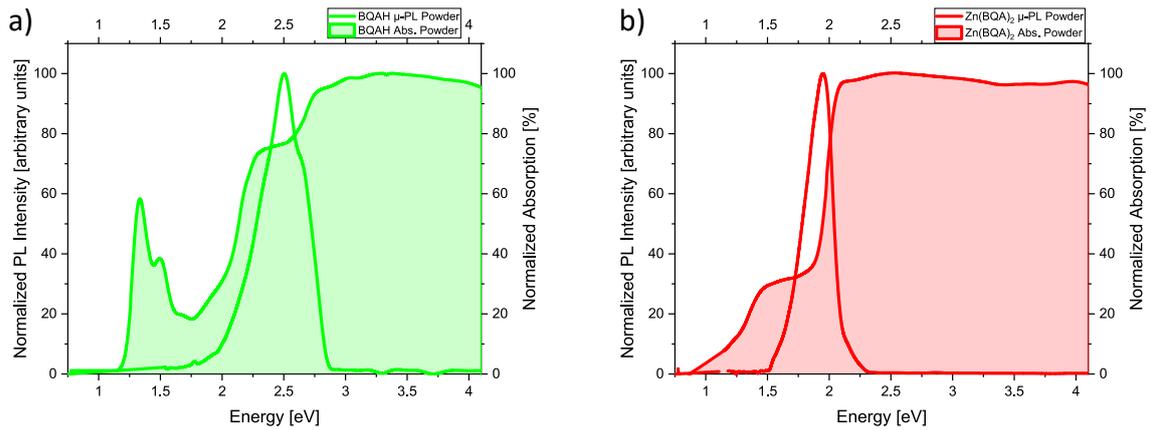


Abbildung 5-18: Emissions- und Absorptionsspektrum von BQAH und Zn(BQA)_2

- a) Emissions- (20 K) und Absorptionsspektrum (Raumtemperatur) des BQAH-Festkörpers.
- b) Emissions- (20 K) und Absorptionsspektrum (Raumtemperatur) des Zn(BQA)_2 -Festkörpers.

Bei Zn(BQA)_2 liegt der Einsatzpunkt der der Emission zuzuordnenden Absorptionskante (Abbildung 5-18b) bei 1.82 eV. Der dazugehörige Emissionspeak liegt bei 1.95 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.26 eV und vibronischen Repliken bei 2.27 eV, 2.17 eV, 1.85 eV, 1.78 eV, 1.68 eV und 1.55 eV (Abbildung 5-19). Ein weiterer Zustand mit einem Einsatzpunkt bei 1.17 eV ist im Absorptionsspektrum zu sehen. Dabei kann es sich um den noch nicht näher untersuchten Zustand handeln, der auch im Spektrum von BQAH sichtbar ist und wahrscheinlich durch die Kristallisation bedingt ist. Er könnte auch durch systematische Verunreinigungen z.B. während der Synthese, oder Defekte verursacht worden sein.

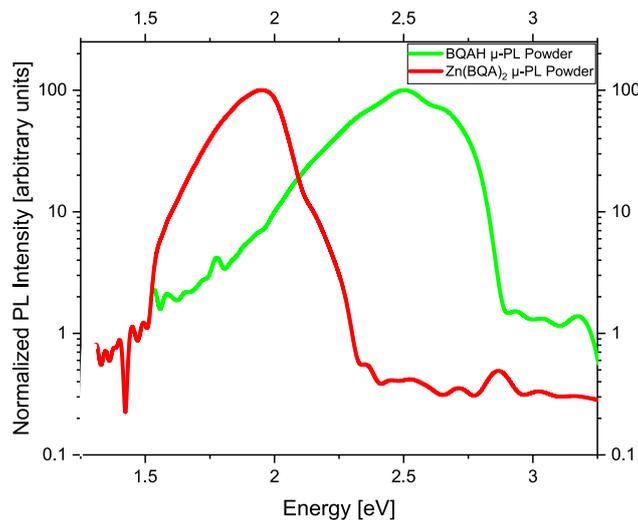


Abbildung 5-19: Emission von BQAH und Zn(BQA)_2 als Festkörper

Die dargestellten Spektren entsprechen denen in Abbildung 5-18. Durch die logarithmische Auftragung können vibronische Replika besser identifiziert werden.

Die Energie der Emissions- und Absorptionspeaks des BQAH-Festkörpers liegen etwa 0.64 eV höher, als die von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-18). Auch in Lösung liegen die dominanten Emissions- und Absorptionspeaks von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ etwa um diesen Wert auseinander. Gegenüber der Lösung sind die Emissions- und Absorptionsspektren leicht zu niedrigeren Energien hin verschoben (0.03-0.06 eV). Dies ist durch die Kristallisation und Oberflächeneffekte bedingt und bei organischen Halbleitern üblich (Kapitel 2.3). Das Verhalten ist auch aus der Literatur bekannt [61]. Die Halbwertsbreite der Emissionspeaks ist gegenüber der Lösung etwas geringer (BQAH: 100 meV geringer, $\text{Zn}(\text{BQA})_2$: 140 meV geringer).

Die geringere Halbwertsbreite könnte auf Reabsorptionseffekte zurückzuführen sein. Die niederenergetische Flanke der Absorption des Festkörpers verschiebt im Vergleich zur Lösung zu niedrigeren Energien (Abbildung 5-16). Wenn das Emissions- und Absorptionsspektrum überlappen, könnte die höher liegende Flanke der Emission durch Reabsorption leicht unterdrückt werden, wodurch die Halbwertsbreite abnehmen würde [33].

Es kann auch sein, dass in Lösung Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel auftreten, wodurch die Halbwertsbreite zunimmt. Im Festkörper wechselwirken die Moleküle abgesehen von Oberflächeneffekten nur mit gleichen Molekülen, wodurch die Halbwertsbreite wenig beeinflusst wird.

Die Absorptionsspektren der übrigen Metall-BQA-Komplexe zeichnen sich wie die von BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ durch eine breite, nahezu gesättigte Absorption mit wenig Struktur aus. Deren Einsatzpunkt energetisch unterhalb des im Lösungsspektrum zu sehenden, niedrigsten Absorptionspeaks. Auch bei den übrigen Metall-BQA-Komplexen werden weniger wahrscheinliche Übergänge besser sichtbar. Exemplarisch wird dies in der nachfolgenden Abbildung 5-20 an $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ gezeigt. Die Emissions- und Absorptionsspektren sind für jeden untersuchten Metall-BQA-Komplex einzeln im Anhang abgebildet und verhalten sich identisch.

In den Absorptionsspektren der Festkörper ist nur wenig Struktur sichtbar, was auf eine hohe Unordnung hinweist. Die auftretenden Strukturen im Absorptionsspektrum des Festkörpers sind in ähnlichen Bereichen zu beobachten, wie bei Molekülen in Lösung. Sie liegen jedoch bei etwas niedrigerer Energie. Im vorangegangenen Kapitel wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein singulettartiger, ein triplettartiger und ein $d \rightarrow d$ -Übergang in den Spektren der gelösten Moleküle sichtbar ist. Übergänge die in einem ähnlichen Bereich auch in den Festkörperspektren zu sehen sind, wurden in der nachfolgenden Abbildung 5-20a durch Pfeile gekennzeichnet. Diese kennzeichnen von niedriger zu hoher Energie folgende Übergänge:

1. Noch unbestimmter Übergang, der in einem ähnlichen Bereich auch im Festkörperspektrum von BQAH und in den Festkörperspektren der anderen BQA-Komplexe sichtbar wird und wahrscheinlich durch Festkörpereffekte hervorgerufen wird. Weniger wahrscheinlich sind auch systematische Verunreinigungen, oder Defekte.
2. $d \rightarrow d$ -Übergang, wie er in einem ähnlichen Bereich auch im Lösungsmittelspektrum von $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-8a) deutlich sichtbar ist. Im Lösungsmittelspektrum von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ ist er nur schwach ausgeprägt (Abbildung 5-20b).
3. Übergang, der im Bereich der Energie des triplettartigen Übergangs der Moleküle liegt.

4. Übergang, der im Bereich der Energie des singulettartigen Übergangs der Moleküle liegt.

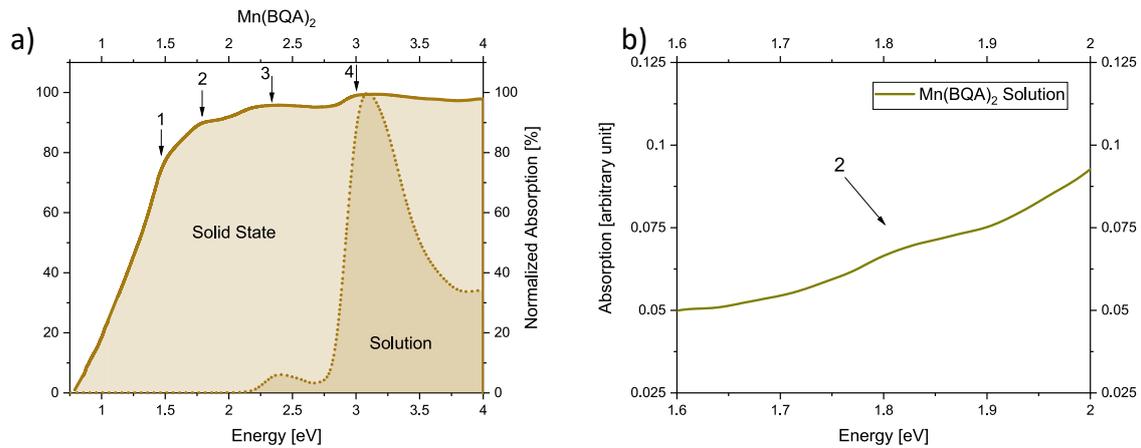


Abbildung 5-20: Absorption von $Mn(BQA)_2$

- a) Absorptionsspektrum des $Mn(BQA)_2$ Festkörpers (Pulver) und von $Mn(BQA)_2$ gelöst in THF.
- b) Ausschnitt aus a), Absorptionsspektrum von $Mn(BQA)_2$ gelöst in THF

Auch in den Emissionsspektren der Festkörper können Übergänge in ähnlichen Bereichen wie bei Molekülen in Lösung beobachtet werden. Dies ist wieder exemplarisch an $Mn(BQA)_2$ in Abbildung 5-21 gezeigt. Die Emissions- und Absorptionsspektren sind für jeden untersuchten Metall-BQA-Komplex einzeln im Anhang abgebildet. Emissionsspektren von $Cr(BQA)_2$ und $Co(BQA)_2$ konnten aufgrund der geringen Emissionsintensität nicht aufgenommen werden.

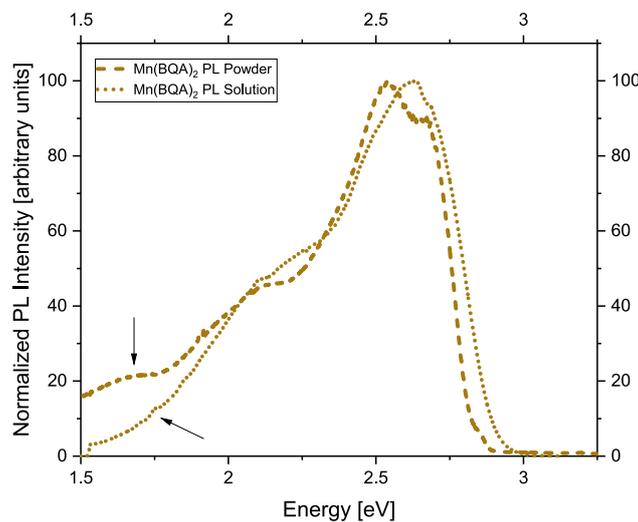


Abbildung 5-21: Emission von $Mn(BQA)_2$

Emissionsspektrum des $Mn(BQA)_2$ Festkörpers (Pulver) und von $Mn(BQA)_2$ gelöst in THF.

In Abbildung 5-21 ist, der Hypothese aus dem vorausgehenden Kapitel folgend, im Emissionsspektrum von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ in Lösung um 2.60 eV ein singulettartiger, um 2.05 eV ein triplettartiger und um 1.70 eV ein $d-d$ -Übergang (Pfeile) zu beobachten. Letzterer ist im Spektrum des Festkörpers bei etwas geringerer Energie etwas deutlicher zu sehen. Das Spektrum des Festkörpers ist gegenüber dem der Lösung leicht zu niedrigeren Energien verschoben. Dies ist bedingt durch die Kristallisation und Oberflächeneffekte.

5.4.4 Zusammenfassung und vorläufige Interpretation der Emissions- und Absorptionsmessungen an BQAH und Metall-BQA-Komplexen als Festkörper

In Kapitel 5.4.2 ist bereits aufgefallen, dass möglicher Weise unterschiedliche Zustände die beobachteten Übergänge verursachen. Die beobachtbare Emission der gelösten Moleküle könnte sowohl aus dem Singulett-, als auch aus dem Triplet-Zustand des Moleküls möglich sein. Es folgten weiterführende Untersuchungen an Festkörpern der verschiedenen Komplexe.

Die Positionen der Übergänge in den Emissions- und Absorptionsspektren der Festkörper sind denen der gelösten Moleküle ähnlich. In den Absorptionsspektren der Festkörper werden auch Übergänge sichtbar, deren Übergangswahrscheinlichkeit gering ist (Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21).

Die Hypothese, dass sowohl ein Singulett- als auch ein Triplet-Zustand an der Emission und Absorption der Moleküle beteiligt ist, konnte nicht weiterführend bestätigt werden. Die im vorangegangenen Kapitel gezeigten Spektren sind aber mit dieser Hypothese vereinbar. Die Emission könnte im Festkörper auch aus einem singulettartigen und einem triplettartigen Zustand heraus erfolgen.

Systematische Verunreinigungen oder Reste aus der Synthese sind wahrscheinlich nicht für die tiefer liegende Emission verantwortlich. Diese sollten sich mit der Änderung des zentralen Metallatoms nicht verändern, da für die Synthese immer gleiche Precursoren (Metall(II)-Chlor-Salze) verwendet wurden [61]. Auch Defektemissionen kommen eher nicht in Frage, da die Effekte sowohl in Lösung, als auch im Festkörper auftreten, in Festkörper jedoch bei niedrigerer Energie auf Grund der Kristallisation. Weitere Unterschiede zwischen Festkörper und Lösung sind durch Kristallisations- und Oberflächeneffekte zu erklären.

Zur Stärkung der Hypothese, dass es sich um einen triplettartigen Zustand handelt, wurden zeitaufgelöste und temperaturabhängige Emissionsmessungen durchgeführt. Die zeitaufgelösten Emissionsmessungen geben einen Hinweis darauf, ob die Emission aus einem singulettartigen oder triplettartigen Zustand erfolgt. Im Falle eines triplettartigen Zustands müsste die Emissionslebensdauer deutlich länger sein, als die Lebensdauer der Emission aus einem singulettartigen Zustand. Durch temperaturabhängige Emissionsmessungen können Aktivierungsenergien bestimmt werden. Diese erlauben die Aussagen über die Übergänge zwischen den angeregten Zuständen. Außerdem werden durch Interpretation der Emissionsintensität weitere Rückschlüsse gezogen. Die Darstellung und Interpretation der Messergebnisse erfolgt in den nachfolgenden Unterkapiteln.

5.4.5 Zeitaufgelöste und Temperaturabhängige Emissionsmessungen, Quanteneffizienz

Um die Hypothese eines an den strahlenden Prozessen beteiligten, triplettartigen Zustandes zu überprüfen, wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt.

Im Spektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist im Bereich der Energie der Emission von BQAH ein kleiner Emissionspeak zu sehen (Kapitel 5.4.1, Abbildung 5-4). Dieser liegt mit einer Lebensdauer von 45 ps auch in der Größenordnung der Lebensdauer von BQAH. Die nachfolgende Abbildung 5-22 zeigt das Emissionsspektrum von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ abhängig von der Zeit nach einem Laserpuls. Es wird davon ausgegangen, dass die Emission mit höherer Energie und kurzer Lebensdauer aus einem singulettartigen und die Emission mit niedrigerer Energie und langer Lebensdauer aus einem triplettartigen Zustand erfolgt. Die Abbildung zeigt die Intensität der Emission in Falschfarben abhängig von der Emissionsenergie und der Zeit nach der Anregung. Die Aufnahme erfolgte mit einer Streak-Kamera (Kapitel 4.4). Deutlich zu erkennen ist die deutlich längere Lebensdauer der Emission bei niedrigerer Energie.

Ein solches Bild würde man für die schnelle Rekombination von einem höherenergetischen Ensemble in ein niederenergetisches Ensemble erwarten. Diese Ensembles könnten singulettartige und triplettartige Zustände repräsentieren, sofern der triplettartige Übergang durch Spin-Bahn-Wechselwirkung erlaubt ist.

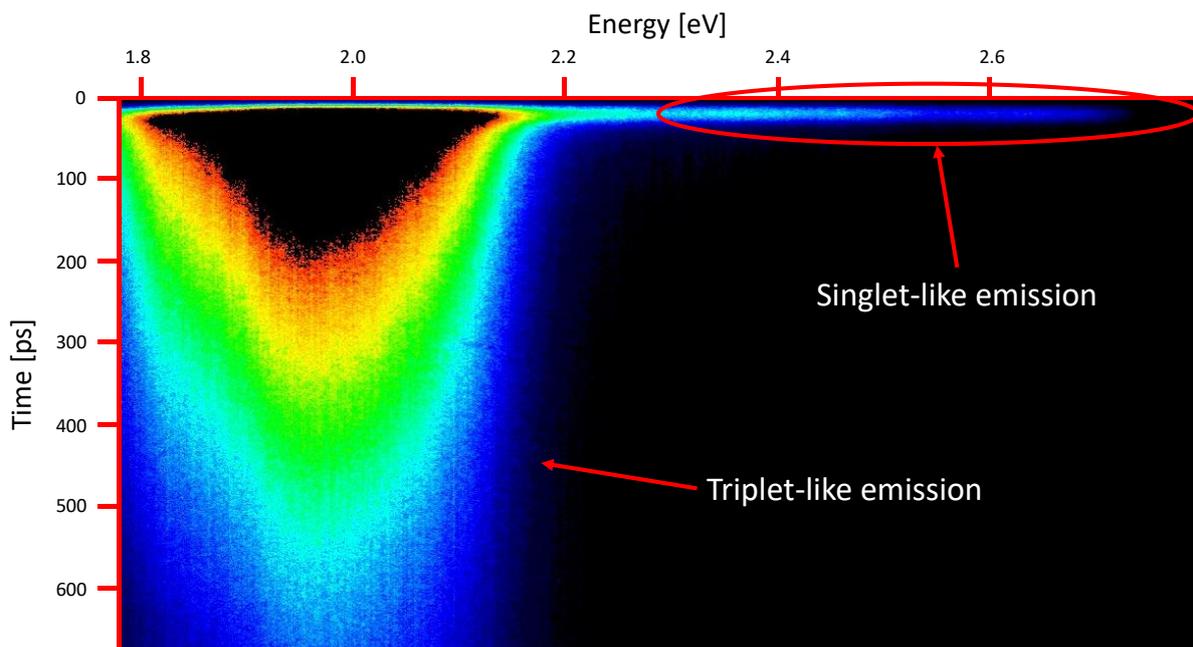


Abbildung 5-22: Streak-Kamera Aufnahme der Emission des Festkörpers von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$

Singlet-like Emission: Kurzlebige Emission des $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplexes mit geringer Intensität, die vermutlich aus einem singulettartigen Zustand des Moleküls hervorgeht.

Triplet-like Emission: Langlebige Emission des $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplexes mit hoher Intensität bei 1.95 eV und einer Schulter bei 1.84 eV. Die Emission geht vermutlich aus einem triplettartigen Zustand des Moleküls hervor.

Die zeitaufgelösten Emissionsmessungen an BQA-Komplexen erfolgten bei Raumtemperatur und einer Anregungswellenlänge von 400nm.

Die Lebensdauer der Emission des $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplexes als Festkörper (835 ps) ist gegenüber der von BQAH als Festkörper (43 ps) um eine Größenordnung verlängert. In Lösung ist die Lebensdauer der Emission des $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Moleküls (1.2 ns) gegenüber der des BQAH (35 ps) um zwei Größenordnungen verlängert. Es ist also ein erheblicher Unterschied die Lebensdauer betreffend festzustellen. Die unterschiedliche Lebensdauer der Emission der Moleküle in Lösung und als Festkörper kann durch die Kristallisation oder schnelle Rekombinationen durch Defekte verursacht sein. Abbildung 5-23 zeigt die Lebensdauer der Emission der untersuchten Komplexe.

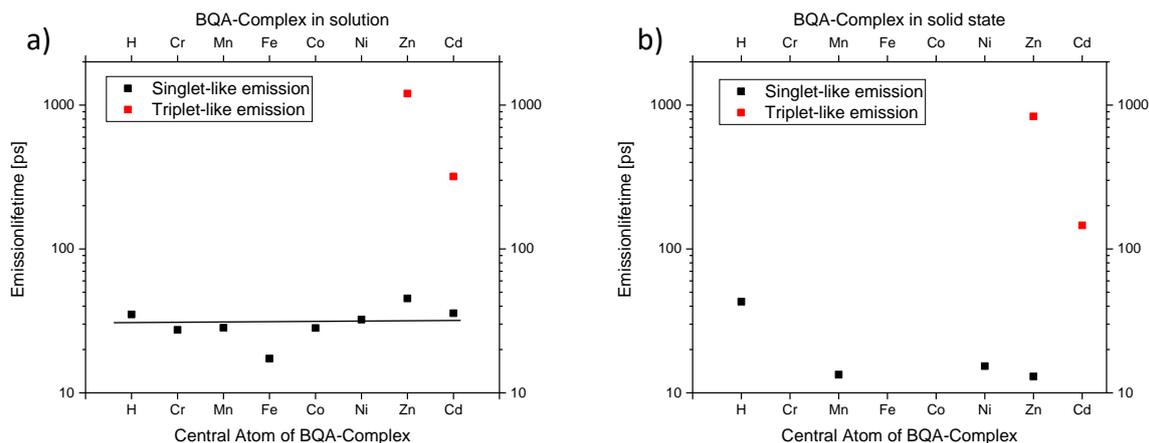


Abbildung 5-23: Lebensdauer der Emission verschiedener BQA-Komplexe

- Lebensdauer der Emission von BQA-Komplexen in Lösung. Die Linie dient der Orientierung und hat keinen Messwertcharakter.
- Lebensdauer der Emission von BQA-Komplexen als Festkörper.

Die langlebige Emission erscheint triplettartig (rot), die kurzlebige Emission singulettartig (schwarz). Diese wurden entsprechend gekennzeichnet.

Die Lebensdauer der Emission mit höherer Energie ist bei allen untersuchten Proben in Lösung ähnlich (Linie). Die Lebensdauer der Emission mit niedrigerer Energie, wie sie insbesondere bei $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ auftritt, ist hingegen eine bis zwei Größenordnungen länger (Abbildung 5-23a). Abbildung 5-23b zeigt die Emissionslebensdauer der Proben, die als Festkörper vorlagen. Diese entspricht in etwa der Lebensdauer der Moleküle in Lösung, und ist lediglich ein wenig kürzer. An $\text{Cr}(\text{BQA})_2$, $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ und $\text{Co}(\text{BQA})_2$ konnten aufgrund der geringen Emissionsintensität keine Messung der Emissionslebensdauer am Festkörper vorgenommen werden.

Das Absorptions- und Emissionsverhalten der Moleküle lässt darauf schließen, dass unterschiedliche angeregte Zustände an den Prozessen beteiligt sind. Temperaturabhängige Emissionsmessungen wurden durchgeführt, um Übergänge zwischen den angeregten Zuständen zu untersuchen. Die Emissionsintensität wird gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Spektren und Arrheniusauftragungen sind exemplarisch für BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in der nachfolgenden Abbildung 5-24 dargestellt. Die Messungen erfolgten an Proben, die in Form von Pulver vorlagen. Bei BQAH ist eine besonders deutliche vibronische Struktur zu sehen, da die Messungen an einem Aufbau ohne Mikroskop erfolgten (Kapitel 4.2).

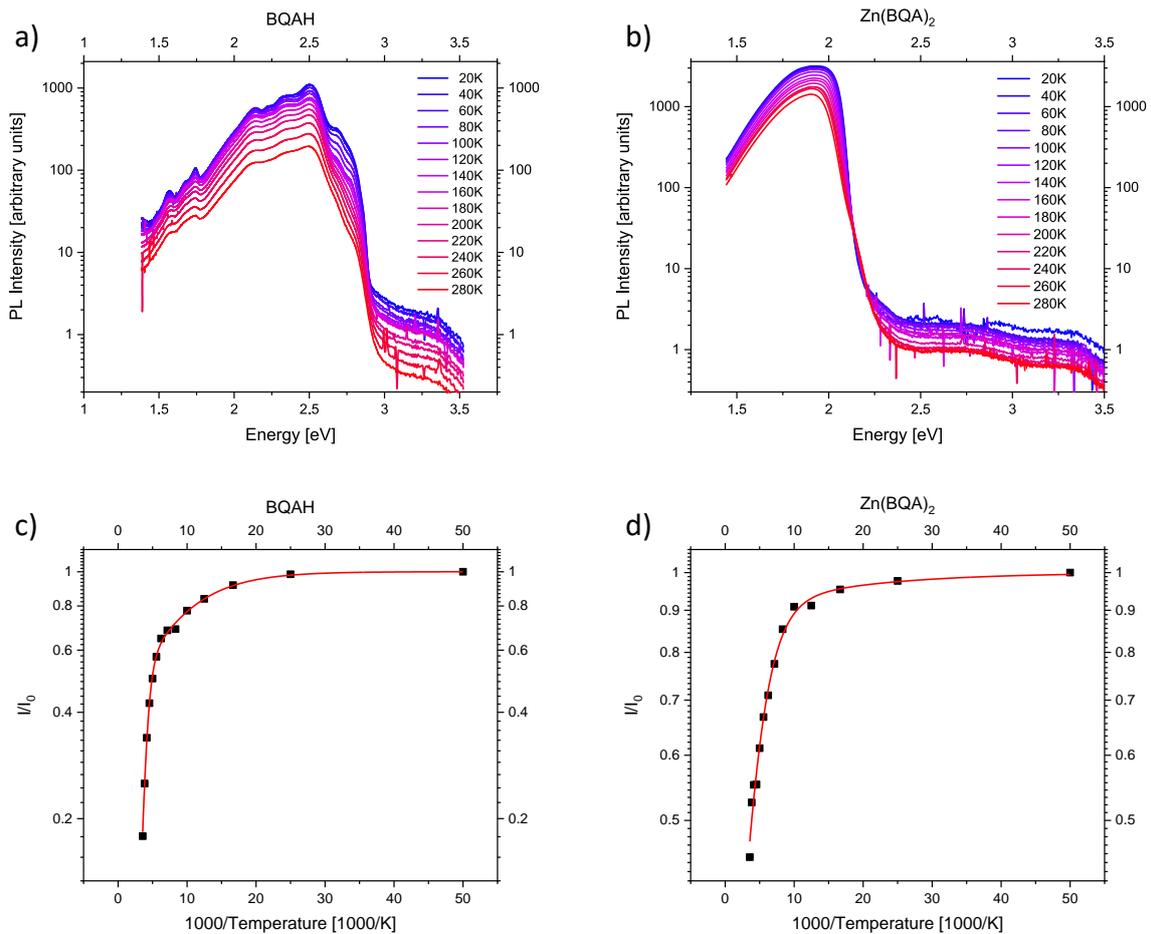


Abbildung 5-24: Arrheniusauftragungen und temperaturabhängige Emission von BQAH und Zn(BQA)₂

- Temperaturabhängige Emission von BQAH als Festkörper.
- Temperaturabhängige Emission von Zn(BQA)₂ als Festkörper.
- Arrheniusauftragung der temperaturabhängigen Photolumineszenzintensität von BQAH. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien wurde eine Kurve wie aus der Literatur [25, 27] bekannt angepasst.
- Arrheniusauftragung der temperaturabhängigen Photolumineszenzintensität von Zn(BQA)₂. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien wurde eine Kurve wie aus der Literatur [25, 27] bekannt angepasst.

BQAH und die BQA-Komplexe weisen eine hohe und eine niedrige Aktivierungsenergie auf. Die hohe Aktivierungsenergie von BQAH beträgt 156,7 meV und die niedrige 14,7 meV. Für die Komplexe liegt die hohe Aktivierungsenergie um 45 meV und die niedrige um 8 meV. Sie nimmt mit steigender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms ab (Abbildung 5-26).

Strahlende und nicht-strahlende Rekombinationsraten und strahlende und nicht-strahlende Lebensdauern können berechnet werden, wenn die Lebensdauer einer Emission und die dazugehörige Quanteneffizienz bekannt sind. Mit diesen können leichter Aussagen über den Zustand getroffen werden, aus dem die Emission erfolgt. Aufgrund der Probengeometrie und den Anforderungen an die Umweltbedingungen während der Messungen (Präparation der Probe, Aufbewahrung, Transport und Experiment unter Schutzgasatmosphäre) waren keine Quanteneffizienzmessungen möglich. Die Intensitäten der Emission können jedoch verglichen

werden. Dazu werden diese unter gleichen Bedingungen (Laserleistung, Monochromatoreinstellung, Fokussieroptik, etc.) aufgenommen. Die Emissionsintensität von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist etwa 2.75mal größer, als die von BQAH (Abbildung 5-25).

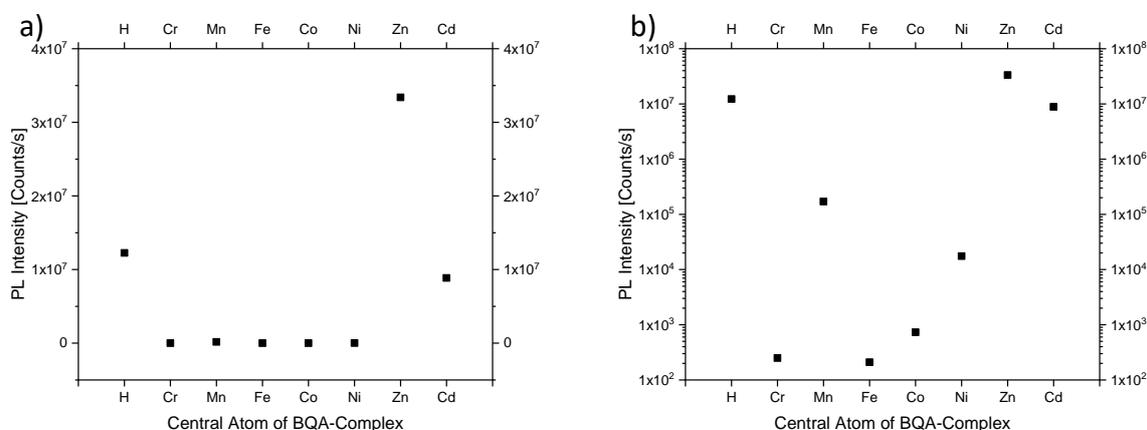


Abbildung 5-25: Vergleich der Emissionsintensität verschiedener Metall-BQA-Komplexe als Festkörper

- Emissionsintensität linear aufgetragen. Die Emissionsintensität von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist etwa 2.75mal größer, als die von BQAH.
- Emissionsintensität logarithmisch aufgetragen. Die Emissionsintensität von BQA-Komplexen mit nicht vollständig gefüllter d -Schale ist gering.

Bei den übrigen Metall-BQA-Komplexen mit nicht vollständig gefüllter d -Schale ist die Quantenausbeute gegenüber der von BQAH einige Größenordnungen geringer.

5.4.6 Interpretation der Ergebnisse

In Kapitel 5.4.2 und 5.4.4 wurde die Hypothese aufgestellt, dass die unterschiedlichen Energien der Emission verschiedener BQA-Komplexe von verschiedenen Zuständen herrühren könnten. Der energetisch tiefer gelegene Zustand, aus dem auch die dominante Emission von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ (1.95 eV) hervorgeht, weist Triplet-Charakteristika auf. Diese Hypothese wird durch die zeitaufgelösten Emissionsmessungen gestärkt. Die zeitaufgelösten Emissionsspektren zeigen einen deutlicher Unterschied der Emissionslebensdauer zwischen BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-23) sowohl in Lösung, als auch als Festkörper. Würde die veränderte Peakposition nur aufgrund der Koordination um das Metallatom verursacht werden und die Auswahlregeln erhalten bleiben, so müsste die Lebensdauer der Emission des Komplexes in der gleichen Größenordnung liegen wie die des BQAH. Wie bei den meisten organischen Molekülen [16] geht auch bei den BQA-Komplexen die Emission wahrscheinlich hauptsächlich vom delokalisierten π -Elektronensystem des Liganden aus [19, 62]. Dieses wird durch das Metallatom beeinflusst [62]. Durch Spin-Bahn-Kopplung können Triplet-Übergänge bei isolierten Molekülen erlaubt werden [21, 16].

Die Lebensdauer der Emission des $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplexes in Lösung ist eine bis zwei Größenordnungen länger als die von BQAH. Die Energie der Emission von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist deutlich niedriger. Für $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ sind keine Metall-Ligand-Übergänge zu erwarten, da Zink über eine vollständig

gefüllte d -Schale verfügt. Dies legt nahe, dass die Emission beim $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplex wahrscheinlich nicht von einem singulettartigen, sondern von einem triplettartigen Übergang herrührt.

Die Emission von $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ ist der von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ sehr ähnlich. Die Lebensdauer der triplettartigen Emission ist gegenüber der von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ etwas verkürzt (Abbildung 5-23). Auch dies passt zu der Annahme, dass es sich um eine Emission aus einem triplettartigen Zustand handelt. Das Cadmium Atom ist wesentlich größer und schwerer als das Zink-Atom. Daher ist von einer größeren Spin-Bahn-Wechselwirkung auszugehen. Der Übergang von einem triplettartigen Zustand in den Grundzustand wird dadurch wahrscheinlicher, wodurch die Lebensdauer sinkt [60].

Die gemessenen Lebensdauern der energetisch höherliegenden Emission der übrigen BQA-Komplexe mit nicht vollständig gefüllter d -Schale und die energetisch höherliegende Emission von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cd}(\text{BQA})_2$ sind kurz (Abbildung 5-23). Sie liegen in der Größenordnung der Emissionslebensdauer von BQAH. Dies lässt auf einen singulettartigen Zustand als Ausgangspunkt für die strahlende Rekombination schließen. Die energetisch tiefer liegende Emission der BQA-Komplexe mit nicht vollständig gefüllter d -Schale kann auf eine Rekombination aus einem triplettartigen Zustand schließen lassen. Die Peakposition der energetisch tiefer liegenden Emission der BQA-Komplexe mit nicht vollständig gefüllter d -Schale liegt in der Nähe der dominanten Emission von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$.

Die Lebensdauer der Emission des Festkörpers ist im Vergleich zur Lösung verkürzt (Abbildung 5-23). Dies wird wahrscheinlich durch internen Übergänge aufgrund der Kristallisation oder beispielsweise Defekte verursacht. Die deutlich verlängerte Lebensdauer und niedrigere Energie der Emission weisen auch im Festkörper darauf hin, dass die Emission beim $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Komplex nicht von einem singulettartigen, sondern von einem triplettartigen Übergang herrührt. Es könnte sich auch um eine langlebige Defektemission oder eine Emission bedingt durch die Kristallisation handeln. Dass eine ähnliche Emission aber auch in Lösung erfolgt, widerspricht dieser Annahme.

Die Durchführung der Quanteneffizienzmessungen war aufgrund der Probengeometrie und der Empfindlichkeit der Proben gegenüber Umwelteinflüssen nicht möglich. Messungen unter gleichen Bedingungen konnten jedoch durchgeführt werden. So kann die Emissionsintensität der Proben relativ zueinander verglichen werden.

Wird der strahlende Übergang aus dem Triplett-Zustand eines Moleküls in den Grundzustand erlaubt, ist die Emissionsintensität dieses Übergangs aufgrund der höheren Anzahl an möglichen Spin-Kombinationen etwa dreimal höher als die eines ähnlichen Moleküls, das nur den Übergang aus dem Singulett-Zustand erlaubt (Kapitel 2.2) [17, 16]. Die Quanteneffizienz von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist im Vergleich zu BQAH etwa 2.75mal größer. Dies entspricht in guter Näherung dem angenommenen Faktor 3 für einen triplettartigen Übergang. Die kleine Abweichung vom Faktor 3 ist dadurch zu erklären, dass ein kleiner Teil der Emission aufgrund von möglichen

Reabsorptionsprozessen und/oder internen Übergängen auf Grund der Kristallisation wie Defekten des $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ -Festkörpers nicht gemessen werden kann. Dies und die höhere Spin-Bahn-Kopplung aufgrund des in das Molekül eingebauten Metall-Atoms passen zu der Hypothese, dass die Emission bei $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ aus einem tripletartigen Zustand heraus erfolgt und dieser Übergang aufgrund des zentralen Metallatoms erlaubt und bevorzugt ist.

Die Quanteneffizienz der anderen Metall-BQA-Komplexe liegt einige Größenordnungen niedriger. Dies ist vermutlich auf schnelle, interne Rekombinationen und $d-d$ -Übergänge und möglicherweise auch auf einen hohen Grad an Reabsorption zurückzuführen. Dafür spricht auch die geringe Lebensdauer der Emission, die gegenüber BQAH nochmals verkürzt ist. Besonders $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ zeigen nur eine sehr schwache Emission. Verursacht wird das vermutlich dadurch, dass die Metalle im Komplex noch nicht vollständig oxidiert sind, wodurch interne Übergänge erleichtert werden könnten. Für diese Komplexe war eine zeitaufgelöste Messung am Festkörper nicht möglich.

Abbildung 5-24 im vorangegangenen Kapitel zeigt temperaturabhängige Messungen an BQAH und $\text{Zn}(\text{BQA})_2$. Diese Messungen wurden auch mit anderen BQA-Komplexen in dieser Arbeit durchgeführt. Die daraus erhaltenen Arrheniusauftragungen zeigen, dass zwei interne Prozesse die Intensität der Emission verändern (Kapitel 2.2.2 und 2.2.4). Für die Chrom- und Kobalt-Komplexe waren diese Messungen aufgrund der niedrigen Quanteneffizienz nicht möglich.

Ein Prozess weist eine höhere (1) und ein Prozess eine niedrigere (2) Aktivierungsenergie auf. BQAH hat eine hohe thermische Aktivierungsenergie von 157 meV und eine niedrige thermische Aktivierungsenergie von 15 meV. Bei $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ liegen diese bei 39 meV und 6 meV.

Übergänge zwischen den angeregten Zuständen im Metall-BQA-Komplex laufen schon bei niedrigeren Aktivierungsenergien ab, als im Ausgangsstoff BQAH (Abbildung 5-26). Die Übergänge finden im Metall-BQA-Komplex einfacher statt und die Parabeln, die die potentielle Energie des angeregten Zustands des Moleküls beschreiben, sind für den Metallkomplex flacher, als für den Liganden. Dies ist auch ein Indiz dafür, dass der tiefer liegende Zustand im $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ einfacher besetzt werden kann, als im BQAH. Mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls im Metall-BQA-Komplex nehmen die Aktivierungsenergien ab und nähern sich denen von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ an.

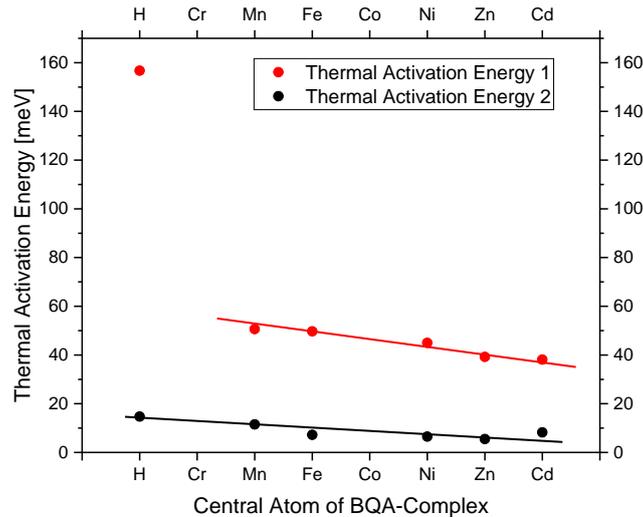


Abbildung 5-26: Aktivierungsenergie verschiedener Metall-BQA-Komplexe im Festkörper

Sowohl die hohe (1), als auch die niedrige (2) Aktivierungsenergie nimmt mit steigender Ordnungszahl des verwendeten zentralen Metallatoms ab. Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter. Aufgrund der niedrigen Emissionsintensität von $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ und $\text{Co}(\text{BQA})_2$ war keine temperaturabhängige Messung möglich.

Die in Kapitel 2.2.2 zur Berechnung der Aktivierungsenergie verwendeten Konstanten A und B bilden die Dichte der nicht-strahlenden Rekombinationskanäle ab. Diese mit den beiden Aktivierungsenergien verbundenen Konstanten sind abhängig vom verwendeten zentralen Metallatom des Metall-BQA-Komplexes. In der nachfolgenden Abbildung 5-27 sind diese Konstanten dargestellt.

Die Dichte nicht-strahlender Rekombinationskanäle nimmt mit zunehmender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms ab. Dies passt zu der Annahme, dass an der Emission vor allem ein singulettartiger Zustand und ein triplettartiger Zustand beteiligt sind und im Metall-BQA-Komplex die Emission aus einem triplettartigen Zustand erlaubt wird. In BQAH, ist der Übergang aus einem triplettartigen Zustand verboten, dem die thermische Aktivierungsenergie 1 zugeordnet werden könnte. Dies entspricht einem großen Wert an nicht-strahlenden Rekombinationskanälen. Wird nun ein Metall-BQA-Komplex gebildet, nimmt der Wert der Konstante rapide ab.

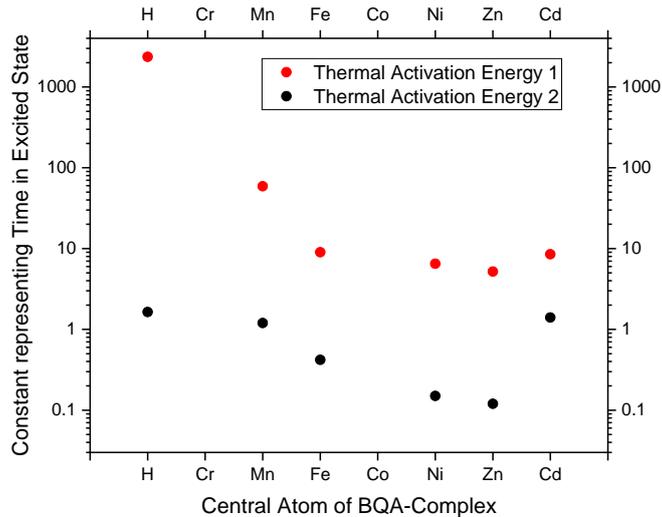


Abbildung 5-27: Lebensdauer und Abklingzeit angeregter Zustände

Die Konstanten repräsentieren die Dichte der nicht strahlenden Rekombinationskanäle eines angeregten Zustandes. Mit zunehmender Ordnungszahl nehmen diese Konstanten sowohl für den ersten, als auch für den zweiten an der Emissionsintensität beteiligten Zustand ab.

Deutlich wird die thermische Aktivierung der tiefer gelegenen Zustände an $\text{Mn}(\text{BQA})_2$ (Abbildung 5-28a). Dargestellt ist das auf den Peak mit höchster Emissionsintensität normierte, temperaturabhängigen Emissionsspektrum von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$. Bei niedriger Temperatur erfolgt die Emission aus dem Zustand mit höherer Energie. Bei steigender Temperatur ändert sich die Verteilung und die Emission erfolgt überwiegend aus den Zuständen mit niedrigerer Energie. Außerdem nimmt die Energie der Emission mit steigender Temperatur ab (Abbildung 5-28b) und auch der Übergang aus energetisch tieferliegenden vibronischen Zuständen wird wahrscheinlicher (Peak bei 1.925 eV, 280 K in Abbildung 5-28b).

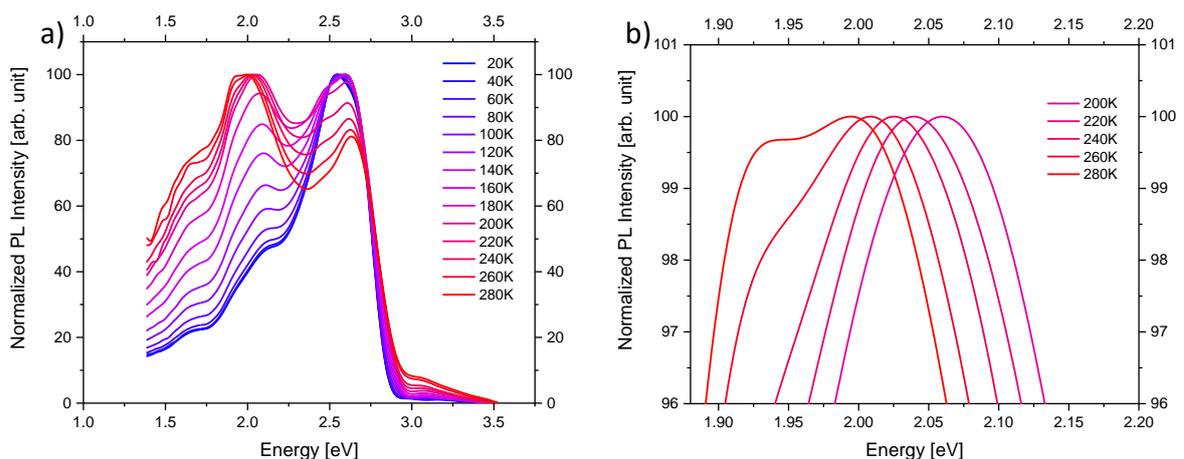


Abbildung 5-28: Temperaturabhängige Emission von $\text{Mn}(\text{BQA})_2$

- a) Mit zunehmender Temperatur wird die Emission aus dem Zustand mit niedrigerer Energie um 2.0eV dominant.
- b) Ausschnitt aus a). Mit zunehmender Temperatur verschiebt die Emission zu niedrigeren Energien.

Die strahlende Rekombination erfolgt bei Metall-BQA-Komplexen mit nicht vollständig gefüllter d -Schale bei tiefen Temperaturen überwiegend über einen singulettartigen Zustand. Aufgrund der nicht vollständig gefüllten d -Schale sind aber auch $d-d$ -Übergänge zu erwarten. Ein solcher ist wahrscheinlich für den Emissionspeak um 1.70 eV in Abbildung 5-28 verantwortlich.

Diese Übergänge sind vermutlich jene, die bei $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ deutlich in Absorption zu sehen sind und unterhalb der Übergänge in den potentiell triplettartigen Zustand liegen [53] (Abbildung 5-29). Die im Gegensatz zu den anderen BQA-Komplexen starke Ausprägung liegt vermutlich daran, dass Chrom und Eisen im BQA-Komplex noch nicht vollständig oxidiert sind. Dies ist vermutlich auch der Grund dafür, dass die Emissions- und Absorptionspeaks von $\text{Fe}(\text{BQA})_2$ und $\text{Cr}(\text{BQA})_2$ energetisch etwas tiefer liegt, als die der restlichen BQA-Komplexe.

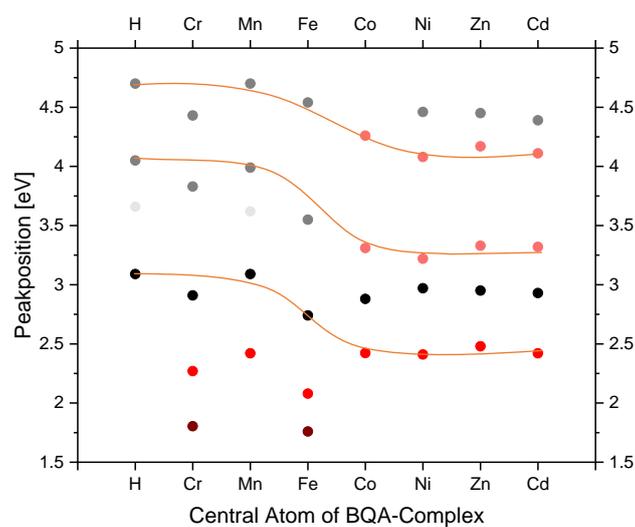


Abbildung 5-29: Peakpositionen der Absorption verschiedener Metall-BQA-Komplexe in Lösung

Rot: Anregung in den tiefsten triplettartigen Zustand. Schwarz: Anregung in den tiefsten singulettartigen Zustand. Hellrot: Anregung eventuell in höhere, triplettartige Zustände. Graue: Anregung in höhere singulettartige Zustände. Hellgrau: Vibronische Repliken. Braun: $d-d$ -Übergänge.

Die Linien kennzeichnen dominante Übergänge des Spektrums und visualisieren die Änderung der Oszillatorstärke. Sie haben keinen Messwertcharakter.

In Abbildung 5-29 erfolgt die Zuordnung der Peaks in den Absorptionsspektren der verschiedenen BQA-Komplexe in Lösung anhand der bisher gewonnenen Erkenntnisse und der Annahme, dass es sich bei dem tief liegenden, lang lebenden Zustand um einen triplettartigen Zustand handelt. Bei BQAH-Molekülen in Lösung wird wahrscheinlich nur das Singulett-System besetzt. Wird jedoch ein Metall-BQA-Komplex gebildet, ist nach der aufgestellten Hypothese ein Übergang in triplettartige Zustände möglich. Dies gilt jedoch wahrscheinlich zunächst nur für den Zustand mit der niedrigsten Energie. In höhere Zustände kann zunächst nur über singulettartige Übergänge angeregt werden. Mit zunehmender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms und damit steigender Spin-Bahn-Kopplung werden jedoch möglicher Weise auch die höher liegenden triplettartigen Zustände erreichbar. Diese Hypothese muss noch geprüft werden.

Das Verhalten der Lösung ist der des Festkörpers ähnlich. Rekombinationen und Strukturen in den Absorptionsspektren treten in ähnlichen Bereichen auf wie bei Molekülen in Lösung. Die Absorption ist stark und flach bei hohen Energien. Dieses Verhalten setzt sich fort bis hinunter zum beobachtbaren Einsatzpunkt der Absorption in Lösung. Dann fällt die Kurve der Absorption bei allen BQA-Komplexen stark ab. Zwei getrennte Zustände können in der Emission beobachtet werden. Deren Position liegt immer im Bereich von der von BQAH oder Zn(BQA)_2 . Wobei aufgrund der Lebensdauer davon ausgegangen werden kann, dass die Emission, die BQAH ähnelt, aus einem singulettartigen Zustand und die, die Zn(BQA)_2 ähnelt, aus einem triplettartigen Zustand heraus erfolgt.

5.5 Analyse im Jabłońskidiagramm

In der nachfolgenden Abbildung 5-30 wird exemplarisch ein Jabłoński-Diagramm gezeigt. Die in BQA-Komplexen auftretenden Übergänge zwischen Zuständen werden verdeutlicht. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass die Emission, die BQAH ähnelt, aus einem singulettartigen Zustand und die, die Zn(BQA)_2 ähnelt, aus einem triplettartigen Zustand heraus erfolgt.

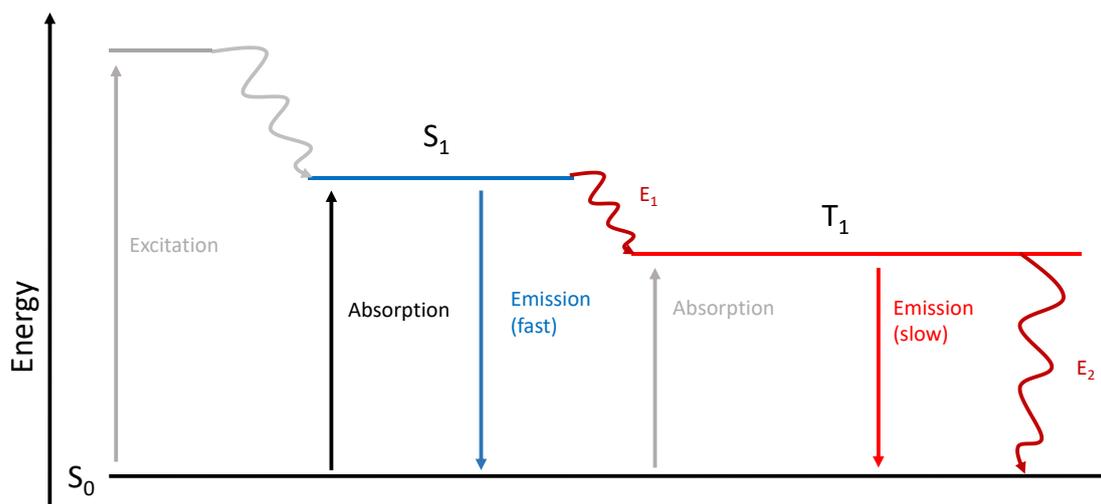


Abbildung 5-30: Jabłoński-Diagramm BQA-Komplexe

Dargestellt ist symbolisch ein Jabłoński-Diagramm zur Beschreibung der Übergänge in BQA-Komplexen. Dabei wird folgende Kennzeichnung verwendet:

- S_0 : Grundzustand
- S_1 : singulettartiger Zustand
- T_1 : triplettartiger Zustand
- E_1 : Übergang von S_1 nach T_1 mit niedriger Aktivierungsenergie
- E_2 Übergang von T_1 nach S_0 mit hoher Aktivierungsenergie

Um die Emission eines Moleküls messen zu können, muss dieses angeregt werden. In den beschriebenen Experimenten geschieht dies mit einem Laser. Dieser Prozess ist mit Excitation in der vorausgehenden Abbildung bezeichnet. Das Molekül relaxiert dann durch schnelle, nicht-strahlende Prozesse in Zustände, aus denen Emissionen beobachtet werden können.

Die im Spektrum von BQAH zu sehende Emission und Absorption entspricht Übergängen von einem singulettartigen Zustand S_1 in den Grundzustand und andersherum. In der Vorangegangenen Abbildung sind diese als Absorption in den Zustand S_1 und als schnelle Emission gekennzeichnet.

Das Emissionsspektrum von $Zn(BQA)_2$ hingegen zeigt eine Emission mit langer Lebensdauer bei kleinerer Energie als die Emission von BQAH. Nach den vorliegenden Messdaten handelt es sich vermutlich um eine Emission mit langer Lebensdauer aus einem triplettartigen Zustand T_1 in den Grundzustand. Andersherum ist auch eine Absorption von S_0 nach T_1 möglich. Dieser Übergang wird auch als verbotene Absorption bezeichnet, da, sofern es sich um einen triplettartigen Zustand handelt, eine Umkehr des Spins erforderlich ist. Durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen kann dieser Übergang jedoch erlaubt werden. Außerdem ist im Spektrum von $Zn(BQA)_2$ auch die Absorption in S_1 und Emission aus S_1 zu sehen. Da die Intensität dieser Emission gering ist, scheint es effiziente Übergangsmöglichkeiten von S_1 nach T_1 zu geben, sogenannte ISC-Übergänge. Damit diese Übergänge erfolgen können, ist eine Aktivierungsenergie (E_1) erforderlich.

Bei den übrigen BQA-Komplexen wird überwiegend die Absorption von S_0 nach S_1 beobachtet. Es kann aber auch die Absorption von S_0 nach T_1 und die umgekehrte Emission beobachtet werden. Mit steigender Ordnungszahl überwiegt der Übergang von S_0 nach T_1 . Die Emission passiert überwiegend aus dem S_1 -Zustand. Da wahrscheinlich der Übergang von S_0 nach T_1 erlaubt ist, könnte ein Teil der Emission wieder absorbiert werden. Es werden auch tiefer liegende Übergänge beobachtet, die wahrscheinlich im d -Orbital des Metallatoms ihren Ursprung haben. Diese werden aber im obenstehenden Jabłoński-Diagramm nicht berücksichtigt.

Bei dem Eisen- und Chromkomplex ist das Spektrum etwas zu niedrigeren Energien verschoben. Der Abstand von S_0 und S_1/T_1 ist daher etwas geringer.

In Abbildung 5-26 sind die Aktivierungsenergien der untersuchten BQA-Komplexe aufgetragen. Im Vergleich zum BQAH sind die Aktivierungsenergien der Metall-BQA-Komplexe deutlich geringer. Die Aktivierungsenergien nehmen mit steigender Kernladungszahl ab. Das bedeutet, dass die mit E_1 und E_2 bezeichneten Übergänge mit steigender Kernladungszahl wahrscheinlicher werden. Die abnehmende Aktivierungsenergie entspricht einer Verbreiterung der Parabeln der angeregten Zustände. Der deutliche Unterschied in der hohen Aktivierungsenergie von BQAH und den Metall-BQA-Komplexen zeigt, dass der Übergang von S_1 nach T_1 bei den Komplexen vereinfacht wird, wohingegen der Übergang von T_1 nach S_0 wesentlich weniger beeinflusst wird.

5.6 Mögliche Anwendungen von BQA-Komplexen

Häufig werden blaue oder UV-LEDs beispielsweise auf der Basis von Indiumgalliumnitrid verwendet, um Leuchtdioden in verschiedenen Farben herzustellen. Diese werden anschließend mit verschiedenen Konvertermaterialien beschichtet. So wird ein breitbandiges Spektrum erzeugt oder eine bestimmte Farbe wiedergegeben.

Die Emission von $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ erfolgt wahrscheinlich aus einem triplettartigen Zustand des Moleküls. Aufgrund der höheren Anzahl von möglichen Spin-Ausrichtungen für die Rekombination in den Grundzustand ist eine hohe Quanteneffizienz zu erwarten. $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ ist daher ein möglicher Kandidat für die Beschichtung von LEDs mit organischen Materialien.

Um dies zu testen, wurde eine LED (OSA Opto OCU-400 UE400-X-T 1108SMD Tape cut) mittels Drop-Coating-Verfahren mit $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre beschichtet und das Spektrum der LED vermessen. Dazu wurde ein Mikroskop in einer Glovebox aufgebaut. Das emittierte Licht wurde mittels Glasfaser in ein Spektrometer des Typs UV-Vis USB2000+ des Herstellers OceanOptics Inc. geleitet.

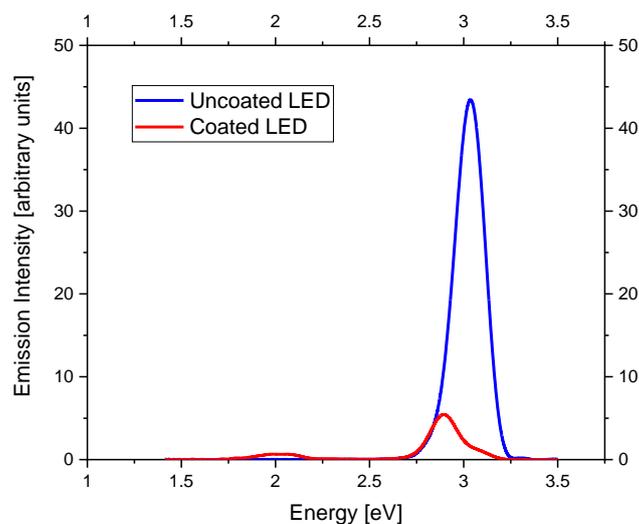


Abbildung 5-31: Emission einer mit $\text{Zn}(\text{BQA})_2$ beschichteten LED

Die Beschichtung der LED führt zu einer breiten Emission um 2.0eV.

Ein Großteil der von der LED ausgehenden Emission wird von der Beschichtung absorbiert. Von der Beschichtung selbst ist eine breite Emission um 2.0eV zu beobachten. Das Drop-Coating-Verfahren von Hand ist sehr ungenau und es entsteht keine gleichmäßige Schicht. Dadurch ist die geringe Emissionsintensität der Beschichtung zu erklären.

Neben der Anwendung zur Beschichtung von Leuchtdioden ist auch eine Anwendung in Form einer organischen Leuchtdiode oder Solarzelle denkbar. Wenn die Emission, wie vermutet, aus einem triplettartigen Zustand heraus erfolgt, ist mit einer hohen Quanteneffizienz zu rechnen. Die möglicher Weise auftretende Reabsorption der verschiedenen BQA-Komplexe macht sie außerdem zu einem potentiellen Kandidaten für organische Solarzellen [31].

6 Optische Eigenschaften fluoriertes Metall-Phthalocyanine und Einfluss der Fluorierung auf die Bildung von Singulett-Sauerstoff

6.1 Einführung

(Metall-)Phthalocyanine sind eine bereits intensiv erforschte Gruppe von Molekülen mit vielen Anwendungen. Beispielsweise wird CuPc seit den 1930er Jahren industriell hauptsächlich als Farbstoff zum Einfärben von Kunststoffen eingesetzt. Seitdem haben sich diverse Anwendungen etabliert. Dazu zählen neben Farbstoffen auch Anwendungen in der Optoelektronik, nichtlinearen Optik, optischen Datenspeicherung, organischen Solarzellen und vielen mehr [11, 12].

Auch in der Medizin gewinnen Phthalocyanine zunehmend an Bedeutung. Es wird davon ausgegangen, dass sich Metall-Phthalocyanine mit Übergangsmetallen, insbesondere Zink, für die Bekämpfung von Tumoren eignen. Sie gelten als mögliche Kandidaten für die Produktion von Singulett-Sauerstoff. Dies ermöglicht einen Energietransfer ihres Triplett-Zustands zum Sauerstoffmolekül [41, 12, 11]. Über die Triplett-Zustände verschiedener Metall-Phthalocyanine und den Energietransfer zu Sauerstoffmolekülen aus der Umgebung ist noch wenig bekannt.

In dieser Arbeit werden verschiedene Metall-Phthalocyanine mit Zink oder Kupfer als zentralem Metallatom spektroskopisch untersucht. Dazu kommen Methoden der zeitintegrierten und der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie sowie Absorptions- und Reflexionsmessungen zum Einsatz. Die Metall-Phthalocyanine liegen dabei in verschiedenen Fluorierungsstufen vor (CuPc und ZnPc, F₁₆CuPc und F₁₆ZnPc, F₄₀CuPc und F₄₀ZnPc, F₅₂CuPc und F₅₂ZnPc, F₆₄CuPc und F₆₄ZnPc). Ziel ist es, genauere Informationen über den Einfluss des zentralen Metallatoms auf die elektronischen Zustände zu bekommen. Außerdem wird der Einfluss der Fluorierung auf die elektronischen Zustände und die Bildung von Singulett-Sauerstoff untersucht. Dabei wird besonderes Augenmerk auf triplettartige Zustände gelegt. Es ist aus der Literatur bekannt, dass sich energetische Zustände, von Phthalocyaninen durch unterschiedlich starke Fluorierung verschieben lassen [38, 39].

Zink-Phthalocyanine scheinen sich nach den vorliegenden Messdaten nur bedingt für die Produktion von Singulett-Sauerstoff zu eignen. Dagegen scheinen Kupfer-Phthalocyanine, insbesondere F₆₄CuPc für die Produktion von Singulett-Sauerstoff besser geeignet zu sein. Die Besetzung eines triplettartigen Zustandes und die Produktion von Singulett-Sauerstoff ist aber wahrscheinlich nur möglich, wenn die Kupfer-Phthalocyanine als Festkörper, also beispielsweise in Form von Mikrokristallen, vorliegen.

6.2 Singulett-Sauerstoff – Erzeugung und Anwendung in der Krebstherapie

In unserer Atmosphäre liegt Sauerstoff in der Regel in seinem energetisch niedrigsten Zustand, dem Triplettzustand, vor. Triplett-Sauerstoff kann durch einen Energietransfer auf ein höheres Energieniveau, in den Singulett-Zustand, gebracht werden. Der dann entstandene Singulett-Sauerstoff ist wesentlich reaktiver als Triplett-Sauerstoff und gilt als Schlüsselement zur Bekämpfung verschiedener Krebsarten. Dazu muss die Tumorzelle ein Molekül aufnehmen, das

nach Anregung mit Licht Triplett-Sauerstoff aus seiner Umgebung in Singulett-Sauerstoff überführt. Anschließend wird die Zellmembran der Tumorzelle durch den Singulett-Sauerstoff zerstört [11]. Der Verlauf dieser Krebstherapie ist in der nachfolgenden Abbildung 6-1 schematisch dargestellt.

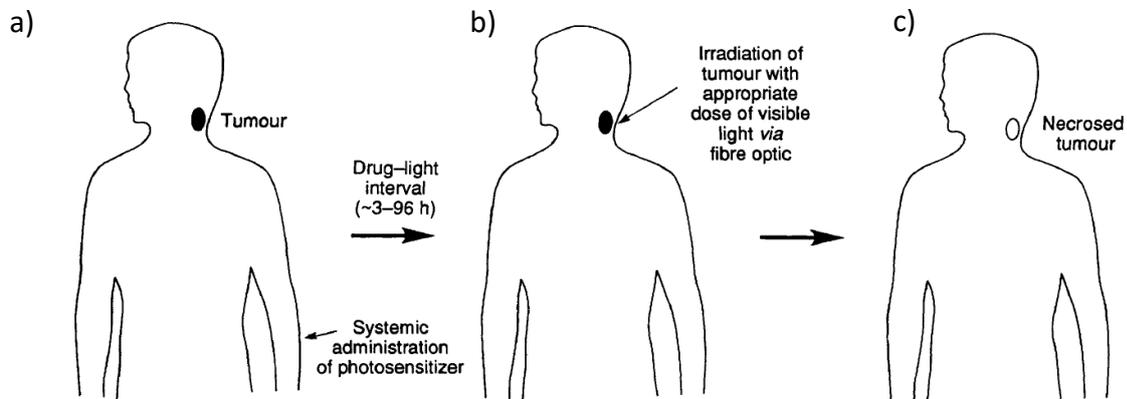


Abbildung 6-1: Singulett-Sauerstoff Therapie

- Das Farbstoffmolekül wird so verabreicht, dass es sich im Tumor anreichern kann.
- Nach einiger Zeit wird der Tumor mit Licht bestrahlt, wodurch das Farbstoffmolekül angeregt wird. Die Energie geht auf den in der Umgebung des Moleküls befindlichen Sauerstoff über, wodurch Singulett-Sauerstoff entsteht.
- Der Singulett-Sauerstoff zerstört die Tumorzellen. Das Gewebe, in der Umgebung wird nicht angegriffen. [12]

Für diese Form der Krebstherapie sind Phthalocyanine vielversprechende Kandidaten. Das Licht der Anregungslichtquelle muss das Material, das den Übergang zum Triplett-Sauerstoff ermöglicht, erreichen, in dem die Haut über dem Tumor möglichst transparent ist.

Phthalocyanine sind dafür gute Ausgangsmaterialien. Eine tiefe Absorptionsbande liegt typischerweise um 1.82 eV (680 nm). In diesem Bereich ist Haut relativ transparent (Abbildung 6-2a).

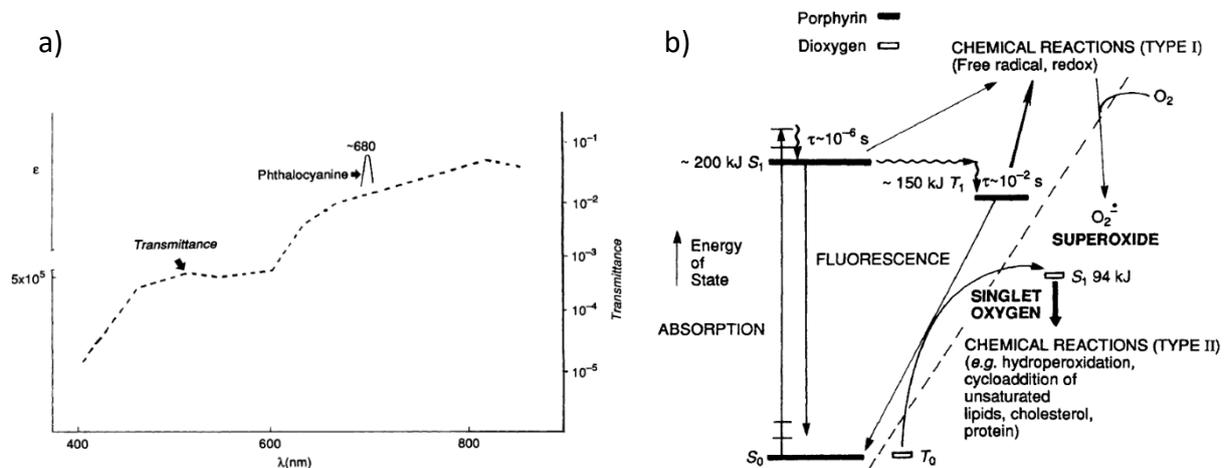


Abbildung 6-2: Energieübertrag und Eignung von Phthalocyaninen zur Singulett-Sauerstoff Produktion

- Transmissionsspektrum von Haut und typische Absorptionsbande von Phthalocyaninen [12].
- Energietransfer zur Produktion von Singulett-Sauerstoff [12].

Insbesondere auf Zink basierende Phthalocyanine sollen den Energietransfer zum Sauerstoff ermöglichen [63]. Es wird davon ausgegangen, dass Energie besonders effizient vom Triplettzustand des Phthalocyanins ausgehend zum Sauerstoff übertragen werden kann. Liegt das Phthalocyanin im Triplett-Zustand vor, dann bleibt der Gesamtspin des Energietransfers erhalten [41, 12, 63]. Dieser Energietransfer ist in der vorausgegangenen Abbildung 6-2b schematisch dargestellt. Durch Anregung mit Licht wird das Phthalocyaninmolekül in den Zustand S_1 überführt. Mittels ISC fällt das Molekül anschließend in den Triplett-Zustand T_1 . Durch Energieaustausch mit einem benachbarten Sauerstoffmolekül kann das Phthalocyaninmolekül in den Grundzustand relaxieren und das benachbarte Sauerstoffmolekül, das im Triplett-Zustand vorliegt, in den Singulett-Zustand überführen [11].

Zur Prüfung, ob dieser Transfer stattfindet, kann die Emission des Singulett-Sauerstoffs beobachtet werden. Diese zeichnet sich durch eine charakteristische, schmale Emissionslinie bei 0.976 eV (1270 nm) aus (Abbildung 6-3) [11, 64, 63].

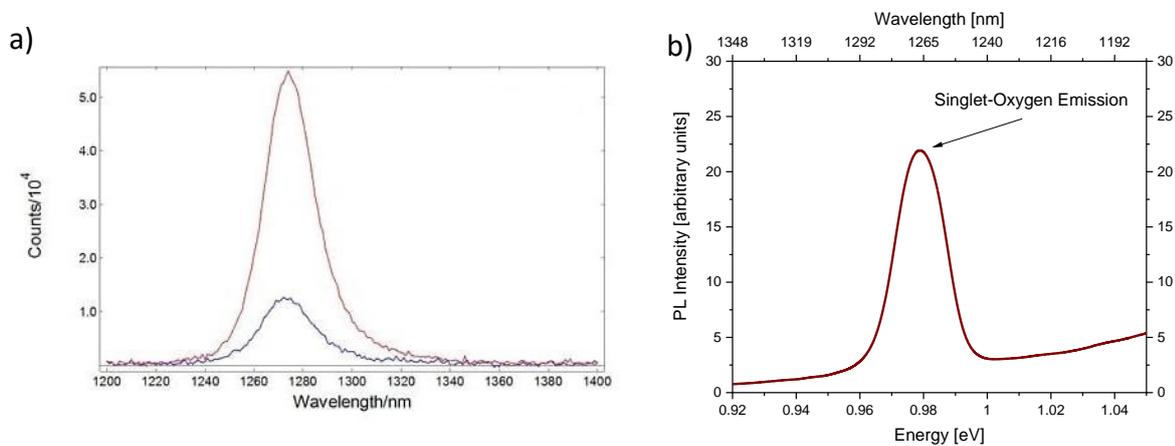


Abbildung 6-3: Singulett-Sauerstoff Emission

- a) Spektrum der Singulett-Sauerstoff Emission aus der Literatur (rot und blau) [91].
- b) Spektrum der Singulett-Sauerstoff Emission gemessen an einer Probe ($F_{40}ZnPc$ Festkörper) dieser Arbeit.

Ein weiteres Anwendungsfeld von Singulett-Sauerstoff neben der Krebstherapie (photodynamic therapy) ist auch die Blutsterilisation (photodynamic antimicrobial chemotherapy) [11, 63]. Der Singulett-Sauerstoff tötet dabei potentielle Krankheitserreger ab.

6.3 Aufbau und Eigenschaften von Metall-Phthalocyaninen

Metall-Phthalocyanine sind schwer lösliche, planare Moleküle mit einem zentralen Metallatom, das von einem Porphyrinring umgeben wird. Dieser Porphyrinring wird durch vier Benzolgruppen ergänzt, wodurch das delokalisierte π -Elektronensystem erweitert wird [11]. Die Molekülstruktur ist in der nachfolgenden Abbildung 6-4 gezeigt.

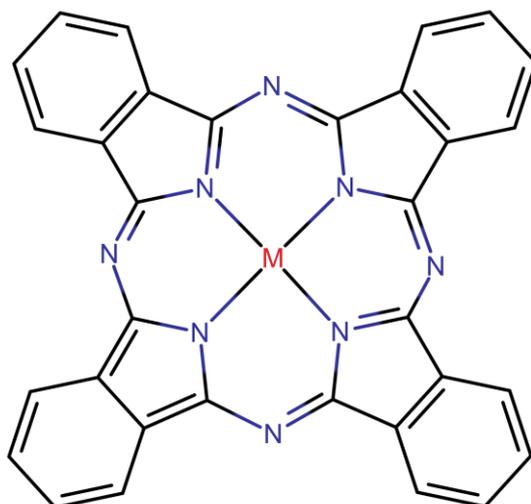


Abbildung 6-4: Molekülstruktur des Metall-Phthalocyaninmoleküls

Das zentrale Metallatom wird von einem Porphyrinring umgeben, der durch vier Benzolgruppen ergänzt wird.

Sichtbares Licht wird von Elektronen der äußeren Schalen absorbiert. Diese geschieht beispielsweise bei π -Orbitalen aromatischer Moleküle, aber auch in den d -Schalen von Übergangsmetallen in Metallkomplexen, wie Metall-Phthalocyaninen. Die optischen Prozesse werden bei Phthalocyaninen durch das delokalisierte π -Elektronensystem möglich. Dieses wird durch das zentrale Metallatom sowie durch mögliche weitere, periphere Gruppen beeinflusst. Bei Metall-Phthalocyaninen bei denen das Metall ausschließlich über vollständig gefüllte Schalen verfügt, sind nur π - π^* -Übergänge erlaubt. Ist die d -Schale nicht vollständig gefüllt, sind auch Übergänge von der d -Schale nach π^* oder vom π -Orbital zur d -Schale möglich (Kapitel 2.1.2) [11].

Das Absorptionsspektrum von typischen Metall-Phthalocyaninen in Lösung weist ein starkes Absorptionsband um 1.85 eV (670 nm) auf (Abbildung 6-8). Dieses, als Q-Band [11, 65] bezeichnete Band, wird begleitet von weniger starken Absorptionspeaks zwischen 1.9 eV und 2.1 eV. Um 3.5 eV tritt zudem eine breite Absorptionsbande auf, die als Soret- oder B-Band bezeichnet wird. Ansonsten sind Phthalocyanine überwiegend transparent (<1.6 eV). Die Halbwertsbreite der Absorptionspeaks der Q-Bande ist typischerweise schmal (50-60 meV) [11].

6.3.1 Einfluss verschiedener, zentraler Metallatome und peripherer Anhänge

Der Einbau von Metallen in das Phthalocyaninmolekül und periphere Anhänge verändern die elektronische Struktur [11]. Diese ist geprägt durch das delokalisierte π -Elektronensystem des Porphyrinrings, das durch Benzolringe erweitert wird.

Insbesondere Übergangsmetalle mit nicht vollständig gefüllter d -Schale können hier Einfluss nehmen, da sie Übergänge von der d -Schale in das π -Orbital erlauben und umgekehrt. Metalle beeinflussen auch das Matrixelement für Übergänge in andere Zustände und haben so direkt Einfluss auf die Quanteneffizienz und die Produktion von Singulett-Sauerstoff.

Metall-Phthalocyanine weisen üblicherweise nur geringe Quanteneffizienzen der Emission auf. Dies lässt auf schnelle, nicht-strahlende, interne Übergänge schließen [11]. Diese wiederum sind für die Produktion von Singulett-Sauerstoff nur interessant, wenn ein Transfer in den Triplett-Zustand stattfindet, der dann wiederum eine möglichst lange Lebensdauer aufweist.

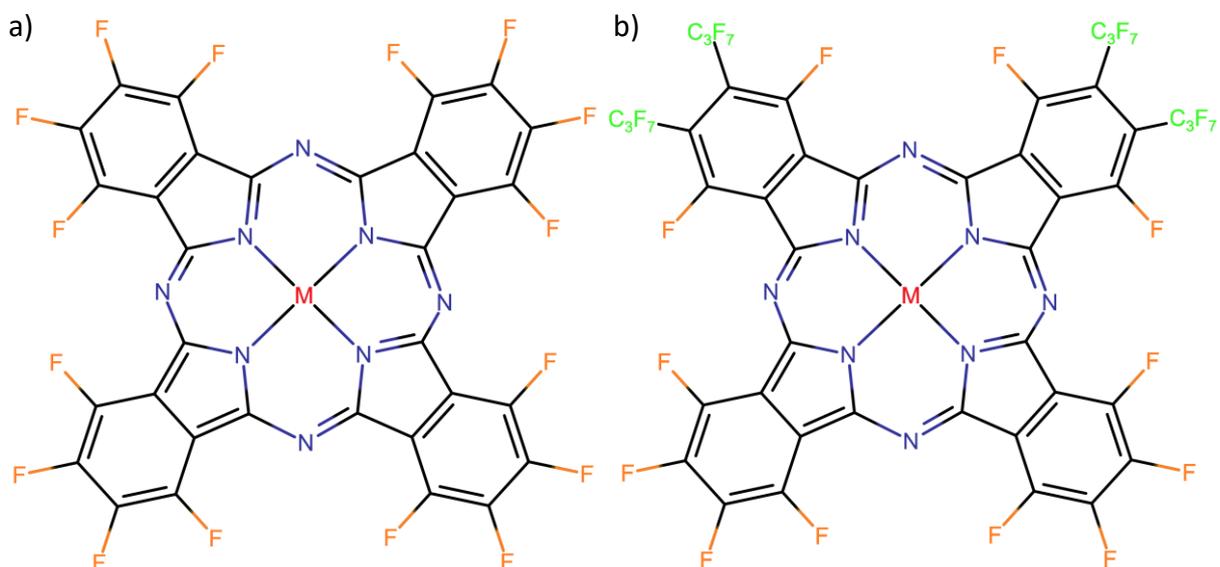
Auch periphere Anhänge verändern die Struktur des delokalisierten π -Elektronensystems. Durch unterschiedliche Elektronegativität wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in bestimmten Bereichen des Moleküls verändert. Halogenierung verschiebt die Singulett-Emission zu kleineren Energien. Gleichzeitig wird die Quantenausbeute reduziert und die Triplettausbeute erhöht. Auch die Lebensdauer wird durch Halogenieren verlängert [66]. Ähnliches gilt für erweiternde (Liganden-)Gruppen.

6.3.2 Ziele der Fluorierung von Metall-Phthalocyaninen

Unterschiedlich starke Fluorierung führt zu Veränderungen der Absorptions- und Emissionsspektren [38, 39, 11]. Phthalocyanine sind gut dafür geeignet, unterschiedliche Metalle in die Molekülstruktur aufzunehmen oder das π -Elektronensystem durch periphere Anhänge zu erweitern [11, 64, 63, 12]. Ziel ist es herauszufinden, ob durch Fluorierung die Eigenschaften der Phthalocyanine so angepasst werden können, dass Sie sich besonders gut für die Produktion von Singulett-Sauerstoff eignen.

6.4 Die Metall-Phthalocyanine in dieser Arbeit

Die Ausgangsmaterialien für die in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften von Metall-Phthalocyaninen bilden Kupfer-Phthalocyanin (CuPc von BASF) und Zink-Phthalocyanin (ZnPc von Sigma-Aldrich/Merck). Die Molekülstruktur der Ausgangsmaterialien wurde bereits in Abbildung 6-4 gezeigt. $F_{16}CuPc$ und $F_{16}ZnPc$ wurden von Sigma-Aldrich/Merck zugekauft. Die stärker fluorierten Metall-Phthalocyanine (F_{40} , F_{52} , F_{64}) wurden von der Arbeitsgruppe um Professor Sergiu M. Gorun vom Department of Chemistry and Biochemistry der Seton Hall University synthetisiert [67]. Die nachfolgende Abbildung 6-5a-d zeigt die Molekülstruktur der fluorierten Metall-Phthalocyanine.



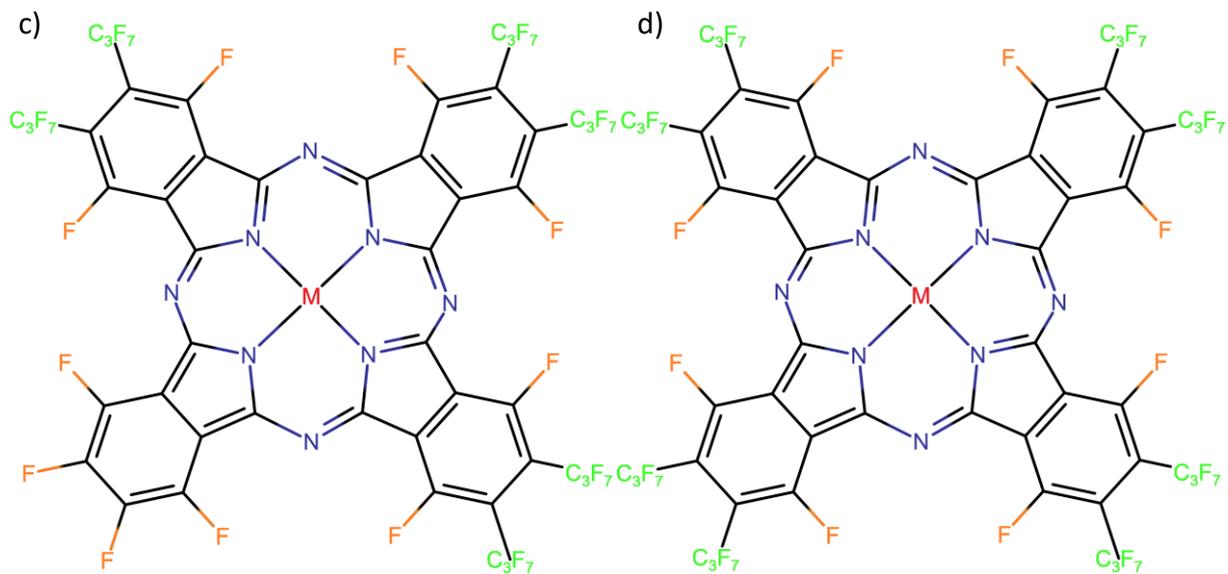
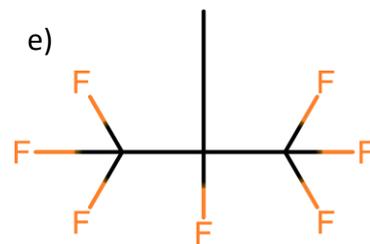


Abbildung 6-5: Molekülstruktur fluorierte Metall-Phthalocyaninmoleküle

- a) F_{16} -Metall-Phthalocyanin.
- b) F_{40} -Metall-Phthalocyanin.
- c) F_{52} -Metall-Phthalocyanin.
- d) F_{64} -Metall-Phthalocyanin.
- e) C_3F_7 -Gruppe.



Durch Fluorierung wurden bei F_{16} -Metall-Phthalocyaninen die äußeren Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt. Bei stärkerer Fluorierung wurden einzelne Fluoratome durch eine periphere Gruppe ersetzt, die mehrere Fluoratome beinhaltet. Diese Gruppe ist in Abbildung 6-5e abgebildet.

6.4.1 Festkörper

Die gezeigten Proben (Abbildung 6-6) von Phthalocyaninen in Pulverformen, beziehungsweise als Kristall, wurden wie in Kapitel 3 beschrieben hergestellt.

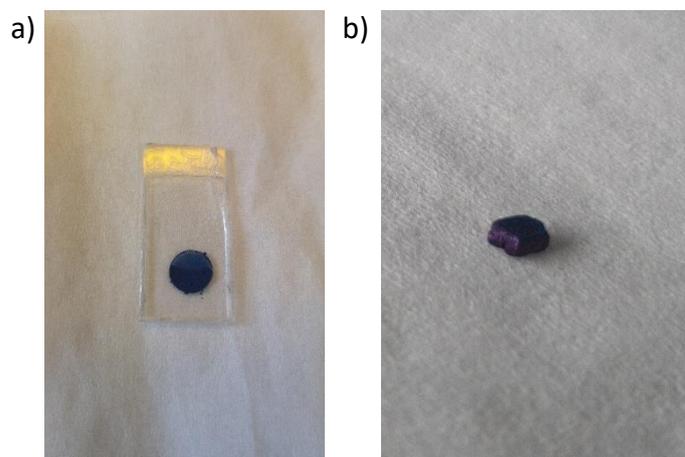


Abbildung 6-6: Verschiedene Phthalocyanine als Festkörper

- a) $F_{52}CuPc$ Probe in Pulverform zwischen zwei Quarzglasscheiben.
- b) $F_{64}CuPc$ Kristall.

6.4.2 Lösungen

Die Herstellung von Phthalocyaninen in Lösung wurde in Kapitel 3 beschrieben. Phthalocyanine lösen sich sehr schlecht in diversen Lösungsmitteln. Es bilden sich bereits nach kurzer Zeit (wenige Sekunden bis Minuten) Mikrokristalle, die Emissions- und Absorptionsmessungen beeinflussen können [68]. Die in dieser Arbeit verwendeten Lösungen wurden als übersättigte Lösung hergestellt und anschließend gegebenenfalls filtriert. Die erneute Bildung von Mikrokristalliten ist auch nach der Filtrierung oder der Herstellung einer nicht gesättigten Lösung nicht auszuschließen.

Die Lösungen wurden auf Basis von Chlor-Benzol hergestellt. Auch andere Lösungsmittel (α,α,α -Trifluortoluol, Essigsäureethylester) wurden zur Probenherstellung getestet. Letztlich ist Chlor-Benzol, wie bereits publiziert [69], für alle verwendeten Phthalocyanine die beste Wahl.



Abbildung 6-7: Bildung von Mikrokristalliten

Übersättigte Lösung von CuPc in Cl-Benzol. Deutlich zu erkennen ist die Bildung von Mikrokristalliten. Diese setzen sich im Laufe der Zeit am Boden der Probe ab.

Verwendet wurde Chlorbenzol $\geq 99.5\%$ des Herstellers Carl Roth GmbH + Co. KG. Da sich in Lösung immer wieder, auch bei unterschiedlicher Konzentration, Mikrokristallite und Aggregate bilden, erfolgte keine Bestimmung der Konzentration. Die Lösungen sind gesättigt beziehungsweise, aufgrund der Aggregatbildung, leicht übersättigt.

6.5 Ergebnisse und Diskussion

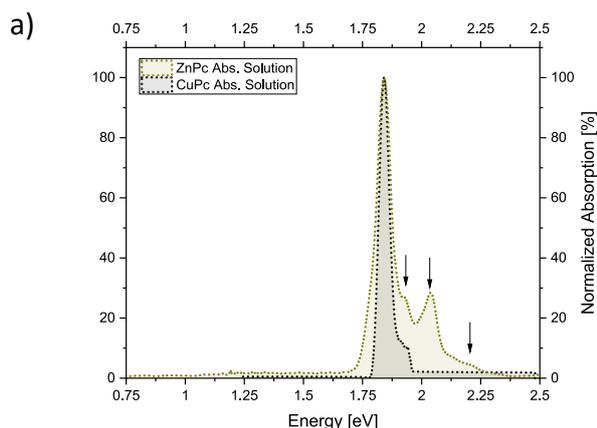
Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert. Zunächst werden dazu die Spektren von CuPc und ZnPc in Lösung miteinander und mit der Literatur verglichen. Anschließend werden die Spektren der Lösungen mit denen der jeweiligen Festkörper verglichen und interpretiert. Zudem wird eine Hypothese zum Ursprung der Emission des (fluorierten) ZnPc-Festkörpers aufgestellt und der Unterschied zu den Emissionen von Kupfer-Phthalocyaninen erläutert.

Danach wird der Einfluss der Fluorierung auf die optischen Eigenschaften der untersuchten Phthalocyanine dargestellt und interpretiert. Der Einfluss der Fluorierung auf die Produktion von Singulett-Sauerstoff wird anschließend anhand von Quanteneffizienzmessungen und Messungen der Emissionslebensdauer diskutiert. So wird $F_{64}CuPc$ als ein geeigneter Kandidat für die Produktion von Singulett-Sauerstoff identifiziert.

6.5.1 CuPc und ZnPc in Lösung, Literaturvergleich

In der Literatur sind Absorptionsdaten von Zink- und Kupfer-Phthalocyanin in Lösung zu finden. Diese stimmen, unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten (Kapitel 2.3.5), in guter Näherung mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Die nachfolgende Abbildung 6-8a zeigt das Absorptionsspektrum von ZnPc und CuPc in Lösung aufgenommen an Proben dieser Arbeit. Zu sehen ist die typische Absorption der Soret-Bande bei 1.84 eV und vibronische Übergänge bei höherer Energie (1.93 eV, 2.04 eV, 2.22 eV; Pfeile in Abbildung 6-8a). Ein Vergleich der Messwerte mit Angaben aus der Literatur erfolgt in Abbildung 6-8b, Tabelle 1. Die Messung erfolgte wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Insbesondere CuPc weist eine sehr schlechte Löslichkeit auf, was vermutlich der Grund ist, weshalb nur wenige Literaturangaben hierzu vorliegen.



	Peakposition [eV]	
	Diese Arbeit	Literatur
CuPc	1.841 in Chlorbenzol	1.821 in CLN [40] 1.856 in DMF [11]
	ZnPc	1.843 in Chlorbenzol

Abbildung 6-8: Absorptionsspektrum von ZnPc und CuPc in Lösung

Tabelle 1: Absorptionsbande von CuPc und ZnPc

- Absorptionsspektrum von ZnPc und CuPc gelöst in Chlorbenzol. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte nur der dominante Absorptionspeak und der erste vibronische Übergang von CuPc dargestellt werden.
- Energie des niedrigsten Absorptionspeaks von ZnPc und CuPc in Lösung. Vergleich der Energie der Absorptionspeaks der Proben dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur. Das verwendete Lösungsmittel ist angegeben.

Selten werden auch Emissionsspektren von Zink- und Kupfer-Phthalocyanin in Lösung publiziert. Die gemessenen Daten in dieser Arbeit stimmen auch hier in erster Näherung mit der Literatur überein. Dies wird in Tabelle 2 in der nachfolgenden Abbildung 6-9b dargestellt. Auch hier finden sich, aufgrund verschiedener Lösungsmittel, leicht unterschiedliche Angaben in der Literatur. Die Messung erfolgte wie in Kapitel 4.2 beschrieben.

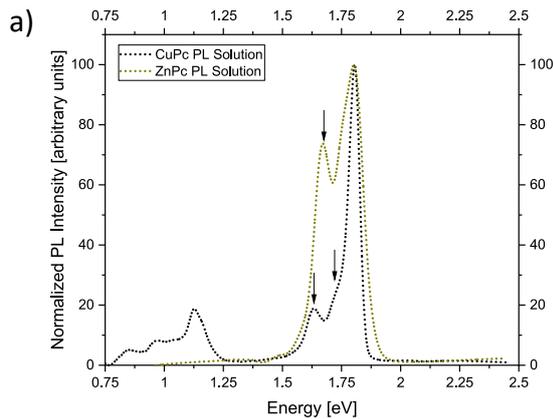


Abbildung 6-9: Emission von ZnPc und CuPc in Lösung

	Peakposition [eV]	
	Diese Arbeit	Literatur
CuPc	1.806; 1.128 in Chlorbenzol	1.150 in CLN [68]
ZnPc	1.801 in Chlorbenzol	1.792 in CLN [40] 1.817 in CLN [68] 1.818 in DSMO [66] 1.820 in DPPC [41] 1.844 [72]

Tabelle 2: Emissionsbanden CuPc und ZnPc

- Emissionsspektrum von ZnPc und CuPc gelöst in Chlorbenzol. Aufgrund der schlechten Löslichkeit sind die Lösungen leicht übersättigt.
- Vergleich der Peakpositionen der gemessenen Emissionsspektren mit Angaben aus der Literatur.

Die Abbildung 6-9a zeigt die Emission von CuPc und ZnPc in Lösung. Deutlich wird eine Emissionsbande bei 1.806 eV bzw. 1.801 eV und zwei vibronische Übergänge bei niedrigerer Energie (1.734 eV, 1.629 eV bzw. 1.671 eV; Pfeile). Im Spektrum von CuPc ist außerdem noch eine tiefer liegende Emissionsbande bei 1.128 eV zu sehen, die auch zwei tiefer gelegene vibronische Übergänge aufweist. Diese ist im Spektrum von ZnPc nicht zu sehen. Dies wird später anhand von Abbildung 6-17 näher diskutiert.

6.5.2 ZnPc, CuPc: Vergleich der Emissionsspektren der Lösung mit denen des Festkörpers, Literaturvergleich

Die Emissionsbande des CuPc-Festkörpers bei 1.13 eV ist stark ausgeprägt, im Gegensatz zur in der Lösung nur schwach ausgeprägten Emissionsbande bei 1.13 eV (mit niederenergetischen Beiträgen, die vibronischen Repliken bei 1.03 eV und 0.95 eV zugeordnet werden). Die energetisch höher liegende Emissionsbande verschwindet bei Festkörpermessungen nahezu vollständig (Abbildung 6-10a). Die von CuPc aus der Literatur bekannte Emission des Festkörpers wird einem Übergang ähnlich dem aus dem Triplett-Zustand des Moleküls [68, 70] mit einer Lebenszeit von unter 3 μ s (Auflösung des Messgeräts) [68] bzw. unter 50 ns [71] zugeordnet. Genauere Literaturangaben waren nicht zu finden. Für die Lebensdauer des singulettartigen Übergangs fehlen bislang Literaturangaben. An den Festkörper-Proben dieser Arbeit wurde bei einer Energie von 1.13 eV eine Lebensdauer von 39.64 ns gemessen (Abbildung 6-10b, Punkte). Die Messung der Lebensdauer erfolgte mit einer Streak-Kamera wie in Kapitel 4.4 beschrieben.

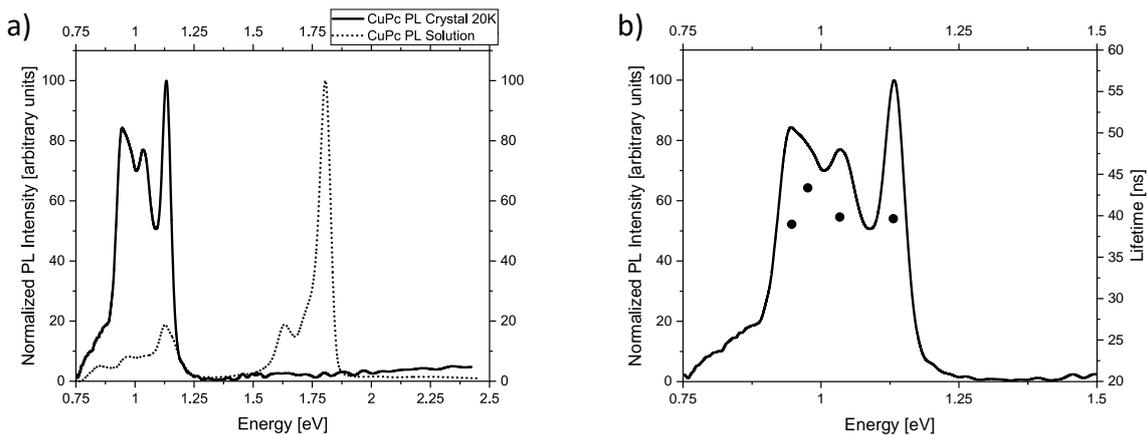


Abbildung 6-10: Emission von CuPc in Lösung und als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer

- a) Emission eines CuPc-Kristalls und Emission von CuPc in Lösung.
- b) Emission von CuPc mit Angabe der Lebensdauer der einzelnen Peaks (Punkte).

Die breite, strukturlose Emission des ZnPc-Festkörpers (Abbildung 6-11a) bei 1.31 eV, 0.3 eV Halbwertsbreite, wird mit abweichenden Angaben publiziert (1.25 eV [72], 1.3 eV [73] oder 1.35 eV [74] bzw. zwischen 1.12 eV und 1.65 eV [75]) und ist noch wenig untersucht. Es wird in der Literatur diskutiert, ob es sich um eine Emission aus einem tripletartigen [68], einem singulettartigen Zustand [72] oder um eine Excimeremission [75, 74] handelt. Auch eine breite Emission aufgrund eines Kristallisationseffekts wird angenommen [74]. Die Emission des ZnPc-Festkörpers weicht stark von der Emission von ZnPc in Lösung ab. Eine Emission mit gleicher Energie wie in Lösung ist nur schwach ausgeprägt. An den Proben dieser Arbeit wurde bei einer Energie von 1.31 eV eine Lebensdauer von 0.211 ns gemessen. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 6-11b dargestellt.

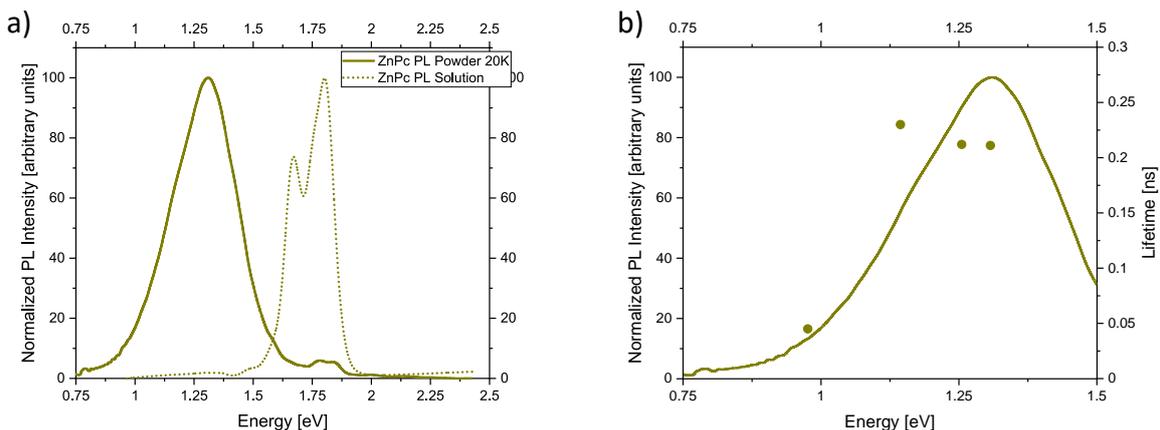


Abbildung 6-11: Emission von ZnPc in Lösung und als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer

- a) Festkörperemission von ZnPc (20 K) und Emission von ZnPc in Lösung (Raumtemperatur).
- b) Festkörperemission von ZnPc (20K) mit Angabe der Lebensdauer (Raumtemperatur) an bestimmten Positionen (Punkte).

Die Emission zwischen 1.60-1.85 eV tritt sowohl bei CuPc, als auch bei ZnPc, vornehmlich in Lösung auf und verschwindet nahezu vollständig für Messungen am Festkörper. Dafür treten im Festkörper Emissionen im Bereich um 1.31 eV für ZnPc und 1.13 eV und niedriger für CuPc

auf, die in Lösung kaum zu erkennen sind. Bei CuPc sind im Emissionsspektrum des Festkörpers drei charakteristische Emissionspeaks deutlich zu erkennen. ZnPc weist dagegen eine breite, strukturlose Emission auf, die im nächsten Unterkapitel genauer diskutiert wird. Diese unterschiedlichen Emissionen von CuPc und ZnPc sind auch bereits aus der Literatur bekannt [68, 75, 23], wurden jedoch weit weniger gut untersucht, als die Emissionen in Lösung. Ähnliche Emissionen treten bei allen untersuchten Metall-Phthalocyaninen auf, wobei sich die niederenergetische Emission im Festkörper von (fluorierten) Kupfer-Komplexen stark von der Emission der (fluorierten) Zink-Komplexe unterscheidet. Es fällt auf, dass die Emission von ZnPc gegenüber CuPc eine höhere Energie aufweist und wesentlich weniger strukturiert ist. Dies wird später in Kapitel 6.5.5 näher beschrieben, in dem der Einfluss der Fluorierung näher dargestellt wird.

6.5.3 Vorläufige Interpretation der Emissions- und Absorptionsspektren von ZnPc und CuPc

Die Emissionsspektren der gelösten Moleküle unterscheiden sich stark von den Emissionsspektren der Festkörper von CuPc und ZnPc. In Lösung sind die Phthalocyaninmoleküle relativ weit voneinander entfernt, weshalb hier davon ausgegangen werden kann, dass die Emission des Monomers beobachtet wird (Aggregationsbedingte Effekte aufgrund der schlechten Löslichkeit werden in Kapitel 6.5.5.1 diskutiert). Dieses wechselwirkt nahezu ausschließlich mit dem Lösungsmittel. Im Festkörper sind die Moleküle dicht gepackt und können direkt miteinander wechselwirken. Aus diesem Grund werden wie in Kapitel 2.3 beschrieben verschiedene Übergänge erlaubt oder verboten.

Die Emission um 1.75 eV, die nahezu ausschließlich in Lösung auftritt, wird allgemein dem Singulettzustand des Moleküls oder einem singulettartigen Zustand des Festkörpers zugeordnet [11]. Emissionen, die bei niedrigerer Energie stattfinden, werden dagegen einem triplettartigen Zustand, einem Excimerzustand oder anderen, tiefer gelegenen Zuständen des Kristalls oder Defekten zugeordnet [11, 75, 68, 40, 72, 23]. Die Strukturierung der Emissionen des singulettartigen und triplettartigen Zustands ist auf Phononen zurückzuführen [11]. Die Phononenenergie liegt für CuPc bei 80-90 meV.

Die Emission des CuPc-Kristalls lässt, wie bereits publiziert [68, 23, 71, 11], auf einen triplettartigen Zustand schließen. Die Emission des Kristalls ist gegenüber der Lösung stark zu niedrigeren Energien verschoben und deutlich strukturiert. Die Lebensdauer der Emission des Kristalls (39.64ns) ist relativ lang. Auch dies weist auf einen triplettartigen Zustand hin. Durch den Einbau eines schweren Metallatoms in das Phthalocyaninmolekül kann der Übergang aus einem triplettartigen Zustand in den Grundzustand und umgekehrt erlaubt werden [23, 21, 11]. An ähnlichen Molekülen bei denen ein triplettartiger Übergang beobachtet wurde, wurden ähnliche Lebensdauern gemessen [18, 71].

Die Emission des ZnPc-Festkörpers ist in der Literatur noch nicht hinreichend geklärt, weshalb weitere Untersuchungen vorgenommen wurden. Diese und deren Ergebnisse werden im nachfolgenden Unterkapitel erläutert.

6.5.4 Ursprung der Emission des Zink-Phthalocyanin-Festkörpers

Zink-Phthalocyanin kommen in unterschiedlichen Kristallisationsformen vor. Insbesondere für die α -Phase ist die beobachtete Emission bei 1.31 eV bekannt [74]. Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen ließen zunächst darauf schließen, dass es sich wie von Katsumi Yoshino [75] und Hammer [74] angenommen um eine Exzimeremission handelt, da sie typische Eigenschaften einer Exzimeremission aufweist. Die Emission des Festkörpers ist gegenüber der Emission der Lösung stark zu niedrigeren Energien verschoben. Sie weist kaum Struktur auf und die gemessene Lebensdauer ist mit 0.211 ns überaus kurz. Sie entspricht damit nicht den Charakteristika eines Triplets, sondern eher einer sehr kurzlebigen Emission aus dem Singulett-Zustand oder einer Exzimeremission.

In der Literatur [76] ist außerdem bekannt, dass in ähnlichen Zink-Phthalocyaninen je nach Kristallisation Exzimer auftreten. Außerdem treten auch in metallfreien Phthalocyaninen Excimere auf. Diese weisen im Festkörper ähnliche Lebensdauern auf wie die hier gemessenen Zink-Phthalocyanine [77]. Das Zink im Zink-Phthalocyanin liegt in zweifach oxidiert Form vor [11]. Alle Schalen sind vollständig gefüllt. Es sind daher keine $d-\pi$ - oder $d-d$ -Übergänge zu erwarten.

Die Emission, wie sie auch in der Lösung zu beobachten ist, ist nur schwach ausgeprägt, aber immer noch zu erkennen. Diese hat ihren Ursprung vermutlich in Molekülen, die nicht in das Kristallgitter des Festkörpers eingebunden sind.

Um zu prüfen, ob es sich tatsächlich um eine Emission aus einem Excimerzustand handelt, wurden die Emissionsintensität abhängig von der Anregungsleistung aufgenommen. Die Emissionsintensität folgt über mehrere Größenordnungen der Anregungsleistung linear (Abbildung 6-12). Excimere existieren nur im angeregten Zustand.

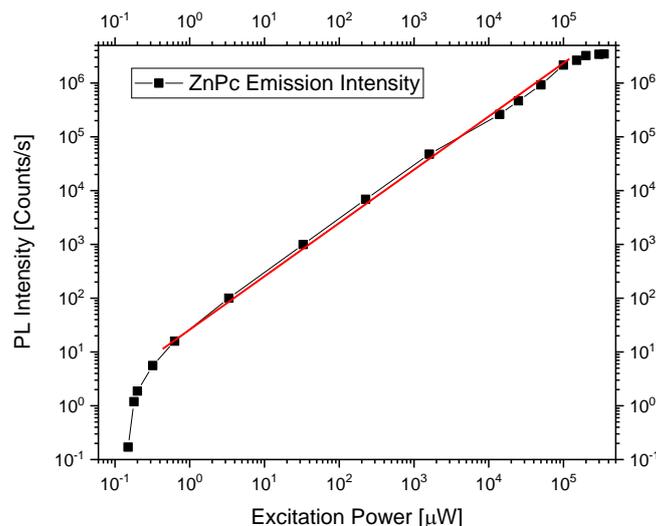


Abbildung 6-12: Leistungsabhängigkeit der Emission des ZnPc-Festkörpers

Die Emissionsintensität folgt der Anregungsleistung über mehrere Größenordnungen linear. Die rote Linie dient der Orientierung und hat keinen Messwertcharakter. Bei kleinen Anregungsleistungen ist zunächst ein rapider Anstieg der Emissionsintensität durch Defekte zu beobachten. Bei großer Anregungsleistung tritt eine Sättigung ein.

Aus der Leistungsabhängigkeit der Festkörperemission wird außerdem deutlich, dass es sich nicht um eine breite, uncharakteristische Emission handelt, sondern dass durchaus eine vibronische Struktur (Abbildung 6-13) vorhanden ist. Die vibronischen Zustände werden mit zunehmender Anregungsleistung aufgefüllt (Abbildung 6-13b). Die vibronischen Zustände können auch Zuständen in der Absorption des Festkörpers zugeordnet werden (Abbildung 6-13a).

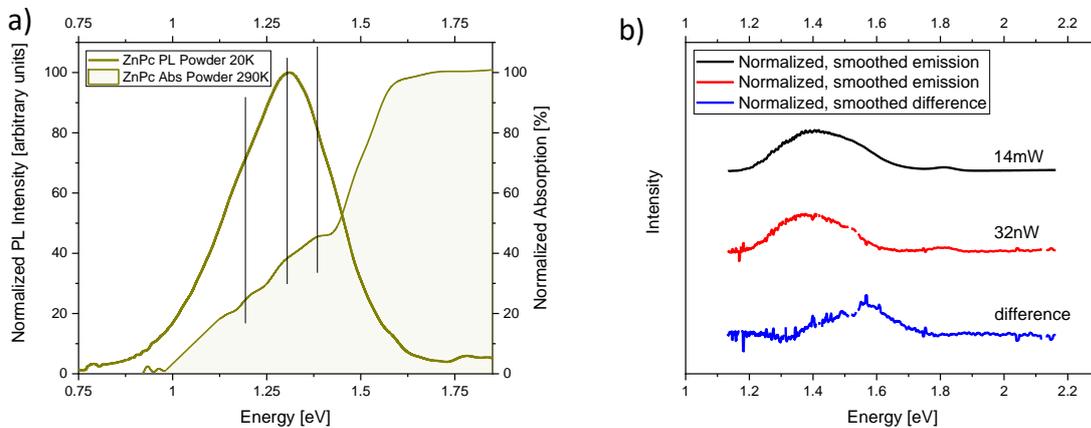


Abbildung 6-13: Emission und Absorption des ZnPc Festkörpers

- Emission und Absorption des ZnPc-Festkörpers. Vibronischen Repliken innerhalb des Emissionsspektrums und die dazugehörigen Peaks im Absorptionsspektrum sind mit senkrechten Linien gekennzeichnet. Diese dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter.
- Normiertes Emissionsspektrum des ZnPc-Festkörpers bei hoher und niedriger Anregungsleistung. Die Differenz der normierten Spektren zeigt das Auffüllen der vibronischen Zustände. Zunächst werden niederenergetische, dann höherenergetische Zustände aufgefüllt.

Diese Zustände liegen energetisch unterhalb der dominanten Absorptionskante, sind aber dennoch deutlich erkennbar. Die starke Verschiebung der Emission im Festkörper zu niedrigeren Energien gegenüber der Emission von gelösten Molekülen ist nicht durch die Bildung von Excimeren zu erklären. Auch die verkürzte Lebensdauer der Emission des Festkörpers (0,211ns) gegenüber der Lösung (4,123ns) passt nicht in dieses Bild. Im Falle einer Excimeremission wäre eine leicht verlängerte Lebensdauer zu erwarten. Eine Möglichkeit wäre eine Energieabsenkung aufgrund der Kristallisation (Kapitel 2.4). Da es sich um H-Aggregate handelt [74], ist eine solch große Verschiebung allerdings nicht direkt zu erwarten (Kapitel 2.3.1). Es könnte sich dennoch um eine Energieabsenkung aufgrund eines Festkörpereffekts handeln. Durch Defekte, Verunreinigungen oder schlechte Kristallstruktur oder -qualität wird dies begünstigt. Die im Vergleich zur Lösung verkürzte Lebensdauer der Emission kann ebenfalls durch die Kristallisation, sowie dabei entstehende Defekte erklärt werden.

6.5.5 Einfluss der Fluorierung auf Spektren

Verschiedene fluorierte Metall-Phthalocyanine wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Bisher wurden jedoch nur unfluorierte Phthalocyanine behandelt. Nachfolgend wird der Einfluss der Fluorierung auf das Emissions- und Absorptionsverhalten von Phthalocyaninen untersucht. Dazu wurden neben Absorptionsmessungen an Festkörpern und gelösten

Molekülen auch zeitintegrierte und zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen sowie Quanteneffizienzmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden nachfolgend dargestellt und diskutiert. Zunächst werden Phthalocyanine in Lösung, dann Festkörper behandelt. Die einzelnen Spektren sind zusätzlich einzeln im Anhang abgebildet.

Durch Fluorierung verschiebt die Emission und Absorption aus bzw. in den Singulett-Zustand von den untersuchten Phthalocyaninen in Lösung zu niedrigeren Energien. Die Energie der Emission von Zink-Phthalocyaninen, die als Festkörper vorlagen stieg stark an. Die von Kupfer-Phthalocyaninen nur wenig.

6.5.5.1 Lösung

Die dominanten Absorptionspeaks von Zink-Phthalocyanin und fluorierten Zink-Phthalocyaninen finden sich im Bereich zwischen 1.783 eV für $F_{64}ZnPc$ und 1.843 eV für $ZnPc$. Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 75 meV für $ZnPc$ und 81 meV für $F_{64}ZnPc$ und ist bei allen untersuchten Proben ähnlich. Zwei weitere Absorptionspeaks (vibronische Repliken, Kapitel 2.2.1) treten im Abstand von etwa 0.1 eV bzw. 0.2 eV zum dominanten Absorptionspeak auf. Ein Dritter, weniger starker Peak ist etwa 0.37 eV gegenüber dem dominanten Peak verschoben. Dies ist in Abbildung 6-14a am Beispiel von $F_{64}ZnPc$ zu sehen. Mit zunehmender Fluorierung nimmt die Energie der Absorptionspeaks ab (Abbildung 6-14b). Der Verlauf des Spektrums ist bei allen untersuchten Zink-Phthalocyaninen ähnlich.

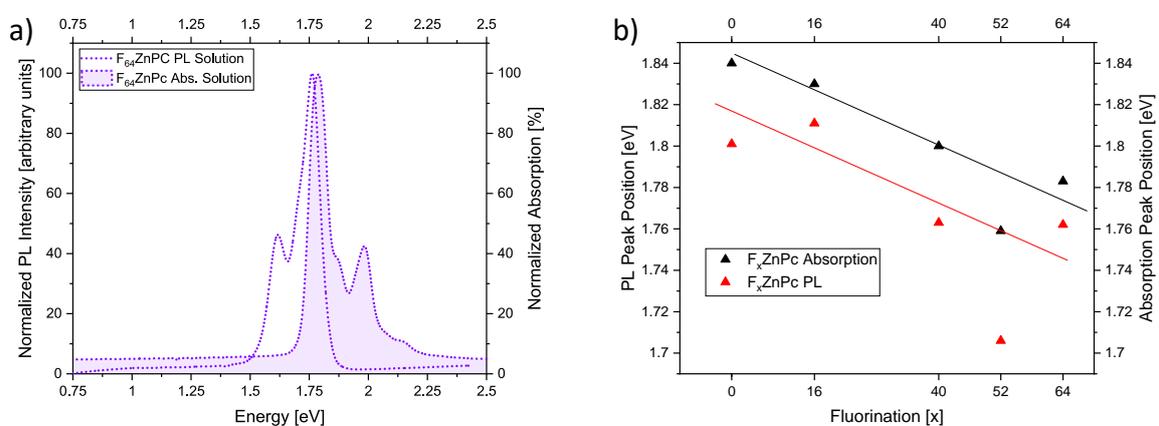


Abbildung 6-14: Peakpositionen der Absorption und Emission von fluorierten Zink-Phthalocyaninen in Lösung

- Emission- und Absorptionsspektrum von $F_{64}ZnPc$ in Lösung.
- Position der dominanten Emissions- und Absorptionspeaks abhängig von der Fluorierung. Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter. Deutlich zu erkennen ist die Abweichung von $F_{52}ZnPc$.

Exemplarisch ist in Abbildung 6-14a das Emissionsspektrum von $F_{64}ZnPc$ in Lösung zu sehen. Die Emissionsspektren verschieben wie die Absorptionsspektren mit zunehmender Fluorierung zu niedrigeren Energien (Abbildung 6-14b). Die dominanten Emissionspeaks liegen zwischen 1.762 eV für $F_{64}ZnPc$ und 1.811 eV für $F_{16}ZnPc$, wobei $ZnPc$ gegenüber $F_{16}ZnPc$ leicht niederenergetischer (1.801 eV) liegt. Die Halbwertsbreite liegt bei allen Proben zwischen 100 meV

und 110 meV und ist damit etwas breiter als in Absorption. Jede Emission weist eine gegenüber dem dominanten Emissionspeak energetisch niedriger gelegene Schulter und einen weiteren Emissionspeak mit einem Abstand von 135-185 meV auf (Abbildung 6-14a).

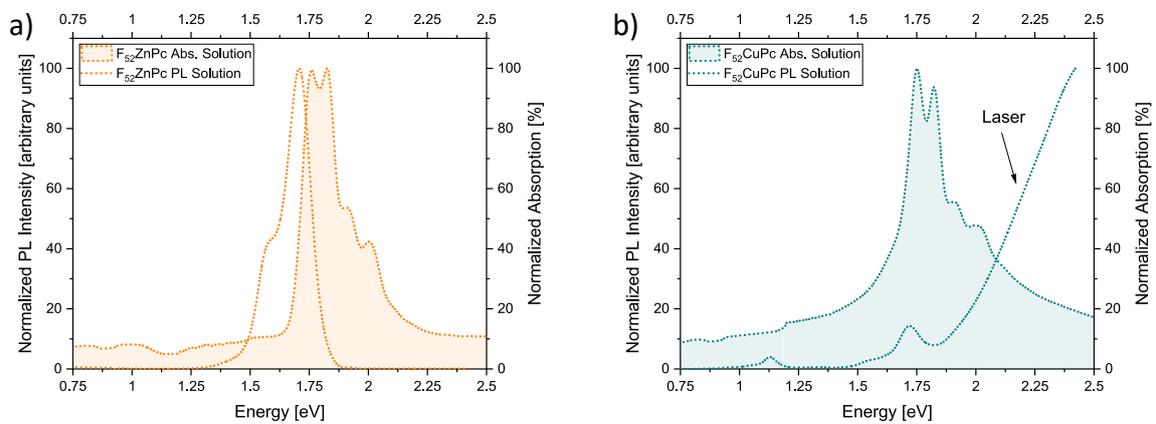


Abbildung 6-15: Emissions- und Absorptionsspektrum von $F_{52}ZnPc$ und $F_{52}CuPc$ in Lösung

- a) Emissions- und Absorptionsspektrum von $F_{52}ZnPc$.
- b) Emissions- und Absorptionsspektrum von $F_{52}CuPc$.

Eine Ausnahme bildet $F_{52}ZnPc$. Die Spektren sind zu niedrigeren Energien verschoben. $F_{52}ZnPc$ bildet zwei dominante Absorptionspeaks aus, in deren Mitte der dominante Absorptionspeak von $F_{64}ZnPc$ liegt. Der energetisch am tiefsten gelegene Peak liegt bei 1.759 eV. Zudem sind zwei weitere prägnante Absorptionspeaks zu erkennen und zwei weniger stark ausgeprägte Schultern. Der dominante Emissionspeak liegt bei 1.706 eV und damit deutlich energetisch niedriger als der Emissionspeak von $F_{64}ZnPc$ (Abbildung 6-15a).

Ähnlich zum Zink-Phthalocyanin bewegen sich die primären Absorptionspeaks von Kupfer-Phthalocyanin und fluorierten Kupfer-Phthalocyaninen im Bereich zwischen 1.783 eV für $F_{64}CuPc$ und 1.841 eV für $CuPc$. Die Halbwertsbreite liegt zwischen 48 meV für $F_{16}CuPc$ und 60 meV für $F_{64}CuPc$. Damit sind sie etwas schmaler als bei den Zink-Phthalocyaninen, aber in einem für Phthalocyanine üblichen Bereich [11]. Für $F_{40}CuPc$ und $F_{64}CuPc$ sind wie bei den Zink-Phthalocyaninen jeweils noch zwei zusätzliche, prägnante Absorptionspeaks zu erkennen und ein dritter, weniger starker bei höherer Energie. Bei $CuPc$ und $F_{16}CuPc$ war die Löslichkeit so schlecht, dass nur der dominante Absorptionspeak hinreichend gut dargestellt werden konnte. Das Spektrum von $CuPc$ ist in Abbildung 6-16a als Beispiel dargestellt. Mit zunehmender Fluorierung nimmt auch hier die energetische Position der Absorptionspeaks ab (Abbildung 6-16b).

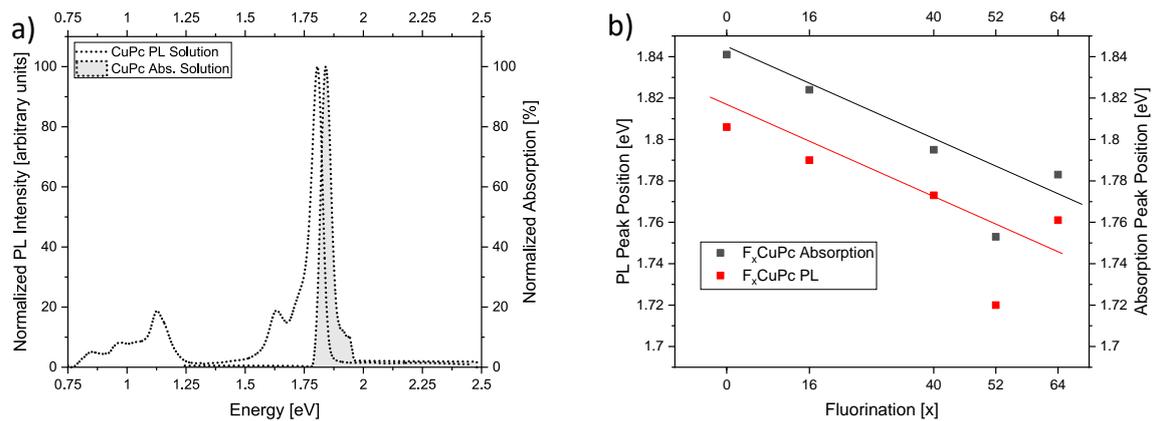


Abbildung 6-16: Peakpositionen der Absorption und Emission von fluorierten Kupfer-Phthalocyaninen in Lösung

- Emission- und Absorptionsspektrum von CuPc in Lösung.
- Position der dominanten Emissions- und Absorptionspeaks abhängig von der Fluorierung. Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter. Deutlich zu erkennen ist die Abweichung von F₅₂CuPc.

Die Emissionsspektren verhalten sich wie bei den Zink-Phthalocyaninen. In Abbildung 6-16a ist das Emissionsspektrum von CuPc in Lösung zu sehen. Die dominanten Emissionspeaks liegen zwischen 1,76 eV für F₆₄CuPc und 1,806 eV für CuPc (Abbildung 6-16b). Die Halbwertsbreite liegt zwischen 55 meV und 88 meV und ist damit auch etwas breiter als in Absorption jedoch schmäler als bei den Zink-Phthalocyaninen. Eine Ausnahme ist F₆₄CuPc mit einer Halbwertsbreite von 144 meV, wobei hier wahrscheinlich zwei Peaks überlappen. Jede Emission weist eine am dominanten Emissionspeak energetisch niedriger gelegene Schulter und einen weiteren Emissionspeak mit einem Abstand von 150-165 meV auf (Abbildung 6-16a), wobei dies für F₄₀CuPc und F₅₂CuPc nicht zu bestimmen ist. Mit zunehmender Fluorierung nimmt die Peakposition ab (Abbildung 6-16b).

F₅₂CuPc ist wie F₅₂ZnPc eine Ausnahme. Neben dem dominanten Absorptionspeak gibt es drei weitere prägnante Absorptionspeaks sowie einen vierten, weniger stark ausgeprägten Peak bei höherer Energie. Der dominante Absorptionspeak liegt deutlich niedriger als bei den übrigen Kupfer-Phthalocyaninen bei 1,753 eV, wie auch der dominante Emissionspeak bei 1,72 eV (Abbildung 6-15b).

Bei den gelösten Proben von Phthalocyaninen mit Kupfer als zentralem Metallatom treten Emissionen nur oberhalb von etwa 1,5 eV auf. Emissionen im infraroten Bereich, die sonst nur im Festkörper vorkommen, sind auf die schlechte Löslichkeit der Phthalocyanine zurückzuführen. Es bilden sich leicht Aggregate und Mikrokristallite [63]. Diese können durch filtrieren der Lösung entfernt werden. Dadurch verschwindet die Emission im infraroten Bereich (Abbildung 6-17). Nach kurzer Zeit bilden sich jedoch erneut schwer lösliche Mikrokristallite.

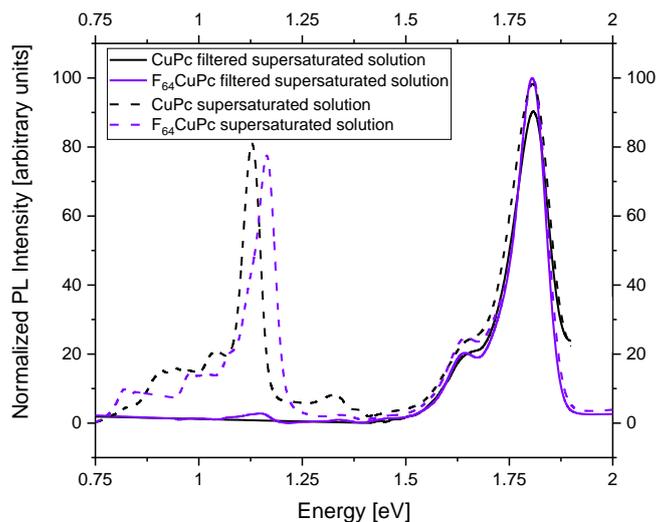


Abbildung 6-17: Emission gefilterte/ungefilterte Lösung von CuPc und $F_{64}CuPc$

Die Emission im der Kupfer-Phthalocyanine im infraroten Bereich nimmt durch Filtrieren der Lösung stark ab.

Für diese Arbeit wurden zum filtern Spritzenfilter ROTILABO® PTFE, 0.2 μm , 25 mm verwendet.

6.5.5.2 Festkörper

Im Festkörper gelten im Vergleich zur Lösung andere Auswahlregeln (Kapitel 2.4.3). Dies wird insbesondere bei den untersuchten Phthalocyaninen deutlich.

Der dominante Emissionspeak liegt für ZnPc, das als Festkörper vorliegt, nicht mehr bei 1.62 eV (Lösung), sondern bei 1.31 eV mit einer Halbwertsbreite von etwa 300 meV. Die Emission ist also stark zu niedrigeren Energien hin verschoben und spektral deutlich breiter (Abbildung 6-11). Mit zunehmender Fluorierung ändert sich diese Emission jedoch stark. Die Emission wird deutlich strukturierter und verschiebt energetisch wieder nahezu auf das Niveau der Emission in Lösung (Abbildung 6-18). Auch die Halbwertsbreite des dominanten Peaks geht auf 75 meV für $F_{64}ZnPc$ zurück.

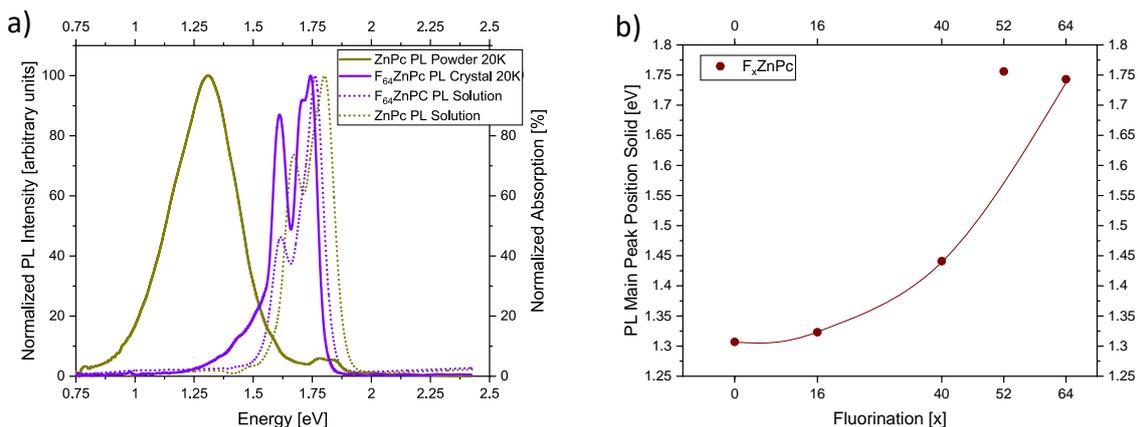


Abbildung 6-18: Emission von $F_x\text{ZnPc}$ als Festkörper

- Emissionspeaks von ZnPc und $F_{64}\text{ZnPc}$ Lösung (Raumtemperatur) und als Festkörper (20 K).
- Peakposition der Emission des Festkörpers von fluorierten Zink-Phthalocyaninen. Die durchgezogene Linie dient der Orientierung und hat keinen Messwertcharakter.

Eine Ausnahme bildet wieder $F_{52}\text{ZnPc}$. Die Position der Emission des Festkörpers ist gegenüber der Emission in Lösung leicht zu höheren Energien verschoben.

Die untersuchten Kupfer-Phthalocyanine verhalten sich in der Emission jedoch gänzlich anders als die Zink-Phthalocyanine. Der dominante Emissionspeak liegen für CuPc bei 1.131 eV und sinkt für $F_{16}\text{CuPc}$ zunächst auf 1.064 eV. Mit zunehmender Fluorierung steigt die Energie des Emissionspeaks auf 1.163 eV für $F_{64}\text{CuPc}$. Sie bleibt aber weit von der Energie der Emission des Moleküls in Lösung, entfernt (Abbildung 6-19a). Die Halbwertsbreite des dominanten Emissionspeaks liegt bei etwa 45 meV bei allen untersuchten Kupfer-Phthalocyaninen.

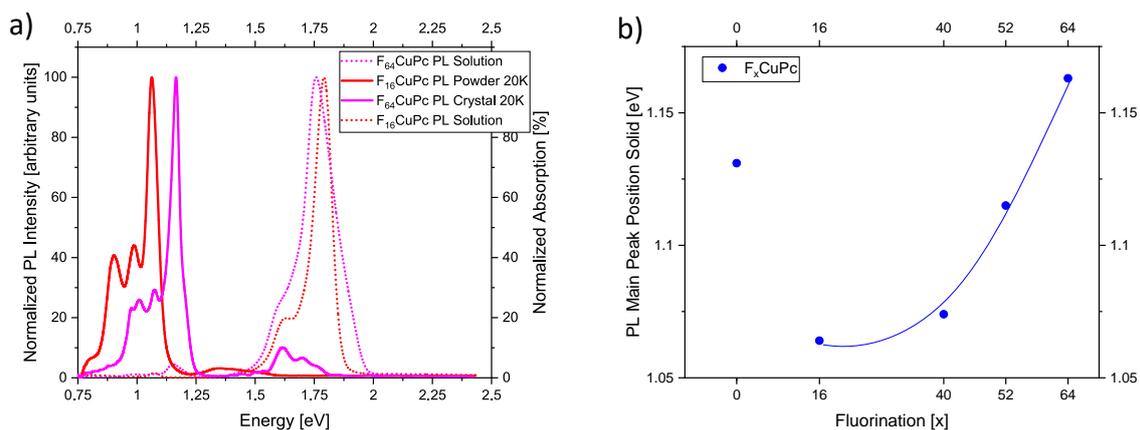


Abbildung 6-19: Emission von $F_x\text{CuPc}$ als Festkörper

- Emissionspeaks von $F_{16}\text{CuPc}$ und $F_{64}\text{CuPc}$ Lösung (Raumtemperatur) und als Festkörper (20 K).
- Peakposition der Emission des Festkörpers von fluorierten Kupfer-Phthalocyaninen. Die durchgezogene Linie dient der Orientierung und hat keinen Messwertcharakter.

6.5.6 Interpretation der Emissions- und Absorptionsspektren fluorierte Phthalocyanine

Die Emission von Phthalocyaninen in Lösung erfolgt aus einem höheren Energiezustand, als bei Phthalocyaninen die als Festkörper vorliegen. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 6-20 dargestellt.

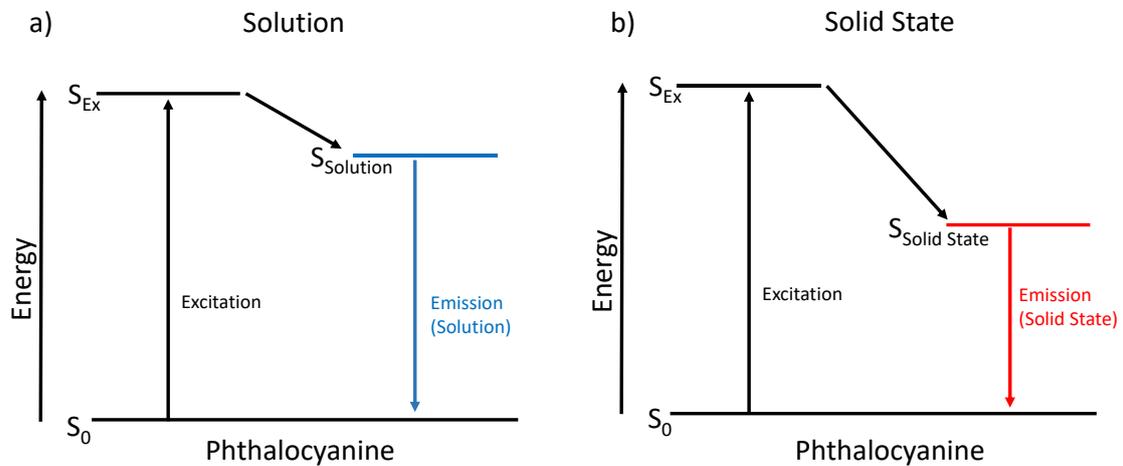


Abbildung 6-20: Energieschema der Emission von Phthalocyaninen in Lösung und als Festkörper

Die Anregung erfolgt mit einem Laser in einen hohen Energiezustand (S_{Ex}). Das Molekül relaxiert dann nichtstrahlend in einen Zustand aus dem die Rekombination erfolgen kann ($S_{Solution}/S_{Solid State}$). Dieser liegt bei Phthalocyaninen in Lösung (a) energetisch höher, als bei Phthalocyaninen als Festkörper (b).

Bei den Kupfer- als auch bei den Zink-Phthalocyaninen in Lösung wird beobachtet, dass mit zunehmender Fluorierung die Energie des niedrigsten Absorptionspeaks abnimmt, wie auch die Position des energetisch höchsten Fluoreszenzpeaks (Abbildung 6-21a). Die Breite der Stokes-Verschiebung bleibt dabei ähnlich (Abbildung 6-21b).

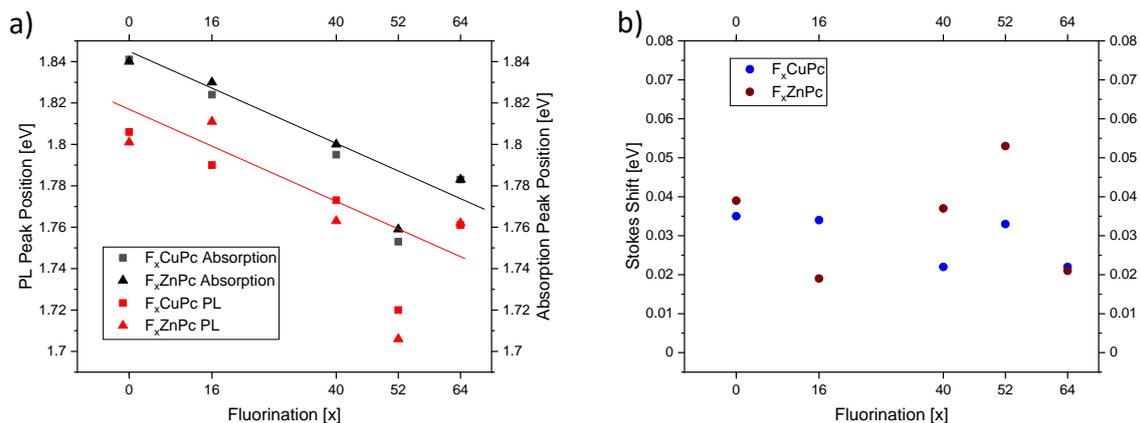


Abbildung 6-21: Peakpositionen und Stokes-Verschiebung von F_xZnPc und F_xCuPc in Lösung

- Position des Absorptionspeaks und des Emissionspeaks in Lösung bei Raumtemperatur nimmt mit zunehmender Fluorierung ab. Die durchgezogenen Linien dienen der Orientierung und haben keinen Messwertcharakter. Deutlich zu erkennen ist die Abweichung von $F_{52}CuPc$ und $F_{52}ZnPc$.
- Stokes-Verschiebung in Lösung bleibt relativ konstant.

Die Halogenierung verschiebt die Absorptions- und Emissionsspektren von Phthalocyaninen in Lösung zu niedrigeren Energien. Durch den Einbau von Halogenen in das Phthalocyaninmolekül wird die Spin-Bahn-Kopplung verstärkt und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an bestimmten Positionen ändert sich leicht. Dadurch werden mehr Übergänge erlaubt, bzw. Übergänge verschoben [66]. Die Verschiebung zu niedrigeren Energien konnte bestätigt werden (Abbildung 6-21a). Außerdem führt eine stärkere Fluorierung zu einer stärkeren Verschiebung als eine schwächere Fluorierung.

Sowohl bei den Kupfer- (Abbildung 6-19b), als auch bei den Zink-Phthalocyaninen (Abbildung 6-18b), die als Festkörper vorlagen, ist ein Anstieg der Peakposition der Emission und Absorption mit der Fluorierung erkennbar. Dieser Effekt basiert bei Zink-Phthalocyaninen vermutlich auf Störstellen und Defekten oder einer anderen Kristallstruktur oder Kristallqualität. Die Kristallisationsform oder Möglichkeit der Besetzung von Defektzuständen scheint sich mit zunehmender Fluorierung zu ändern. Der bei ZnPc noch mögliche Übergang bei 1.31 eV ist mit steigender Fluorierung nicht mehr möglich. Nur noch höher liegende Übergänge sind dann noch erlaubt. Insbesondere bei $F_{64}ZnPc$ ist die Emission des Festkörpers der der Lösung ähnlich (Abbildung 6-18a). Daher scheint die Emission ihren Ursprung in einem singulettartigen Zustand des Moleküls zu haben.

Bei Kupfer-Phthalocyaninen ist die Verschiebung zu höheren Energien mit steigender Fluorierung kleiner als bei den Zink-Phthalocyaninen und kommt der Emission von Kupfer-Phthalocyaninen in Lösung nicht nahe. Auch bei $F_{64}CuPc$ liegt die Energie der Emission des Festkörpers noch weit unterhalb der Energie der Emission des Moleküls in Lösung (Abbildung 6-19a). Die Emission könnte ihren Ursprung in einem Übergang haben, der dem Triplett-Zustand der Moleküle ähnelt, wie es bereits in der Literatur für CuPc beschrieben wurde [68, 70].

6.5.7 Einfluss der Fluorierung auf die Emissionslebensdauer und Quantenausbeute

Die Hypothese, dass die Emission des Festkörpers bei Kupfer-Phthalocyaninen triplettartig und bei Zink-Phthalocyaninen singulettartig ist, wird mit der Messung der Emissionslebensdauer und Quanteneffizienz der Emission geprüft. Eine Emission aus einem triplettartigen Zustand zeichnet sich durch eine erheblich längere Lebensdauer aus als eine Emission aus einem singulettartigen Zustand.

In der nachfolgenden Abbildung 6-22 ist die Lebensdauer der Emission von allen untersuchten Phthalocyaninen angegeben. Der Unterschied zwischen Zink- und Kupfer-Phthalocyaninen beträgt immer mehrere Größenordnungen. Dies ist unabhängig von der Fluorierung der Fall. Abhängig von der Fluorierung ist nur eine geringe Änderung der Emissionslebensdauer zu beobachten.

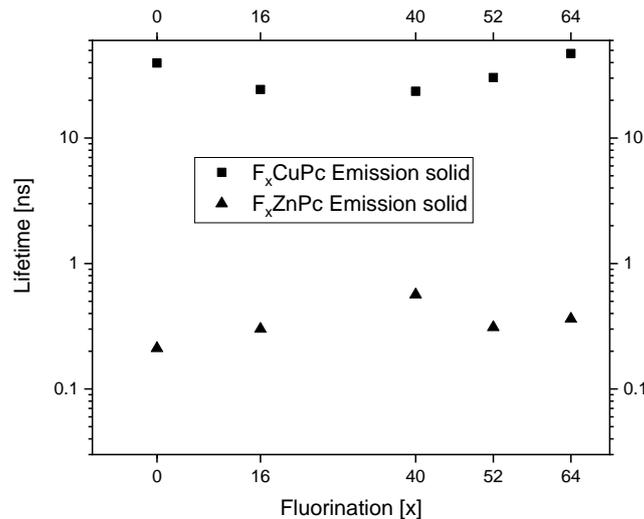


Abbildung 6-22: Lebensdauer der Emission von Metall-Phthalocyaninen

Bei den Kupfer-Phthalocyaninen ist die Lebensdauer der Emission wesentlich länger, als bei Zink-Phthalocyaninen.

Die Lebensdauer der Emission der Zink-Phthalocyanine ist mit etwa 0.2-0.6 ns überaus kurz und nimmt mit steigender Fluorierung leicht zu. Die gemessene, kurze Lebensdauer wurde für ZnPc auch in der Literatur bereits beobachtet [41] und entspricht auch dem Wert von metallfreien Phthalocyaninen [77].

Die Lebensdauer der Kupfer-Phthalocyanine ist dagegen mit ca. 50 ns deutlich länger. Sie nimmt mit steigender Fluorierung zunächst leicht ab, dann wieder zu. Auch in der Literatur existieren Messungen an CuPc, die mit 37 ns in der gleichen Größenordnung wie die in dieser Arbeit dargestellten Messungen liegen [63].

Um weitere Informationen aus der Emission der Phthalocyanin-Festkörper zu gewinnen, wurden auch Quanteneffizienzmessungen durchgeführt. Zusammen mit der gemessenen Lebensdauer kann dann die strahlende und nicht-strahlende Lebensdauer berechnet werden, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Die Quantenausbeute von fluorierten Zink-Phthalocyaninen ist mit unter 15% sehr gering. Die Quantenausbeute nimmt mit der Fluorierung leicht zu (Abbildung 6-23b). Die Lebensdauer wird durch schnelle, nicht-strahlende Prozesse bedingt. Dies wurde durch die Berechnung der Lebensdauern für strahlende und nicht-strahlende Prozesse deutlich (Kapitel 2.2.3). Der Einfluss der Fluorierung auf die strahlende und nicht-strahlende Lebensdauer ist, wie in Abbildung 6-23a zu sehen, gering.

Auch bei den fluorierten Kupfer-Phthalocyaninen ist die Quantenausbeute mit unter 20% sehr gering. Die Quantenausbeute der Kupfer-Phthalocyanine nimmt mit zunehmender Fluorierung zunächst leicht ab und anschließend stark zu. Sie liegt für CuPc bei 3.4% und für $F_{64}\text{CuPc}$ bei 17.3% (Abbildung 6-23b).

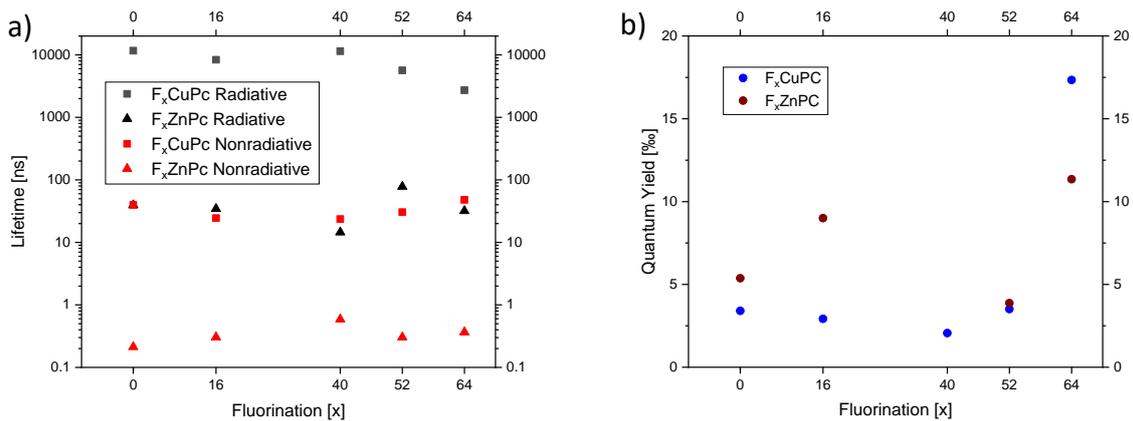


Abbildung 6-23: Strahlende und nicht strahlende Rekombination, Quantenausbeute

- Die Emissionslebensdauer wird maßgeblich durch die nicht strahlende Rekombination bedingt.
- Die Quantenausbeute nimmt mit zunehmender Fluorierung zu.

Nach der Berechnung, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, wird auch hier deutlich: Die Emissionslebensdauer von allen untersuchten Phthalocyaninen wird von schnellen, nicht-strahlenden Prozessen dominiert. Die nicht-strahlende Lebensdauer von Zink-Phthalocyaninen ist unabhängig von der Fluorierung unter einer Nanosekunde. Die strahlende Lebensdauer ist auch relativ kurz. Sie liegt zwischen 10-100 ns (Abbildung 6-23a).

Die nicht-strahlende Lebensdauer bleibt auch bei Kupfer-Phthalocyaninen unabhängig von der Fluorierung auf einem relativ ähnlichen Niveau. Sie liegt zwischen 10-100 ns. Die strahlende Lebensdauer ist um einiges länger und liegt im Bereich von 3 μs bis über 10 μs (Abbildung 6-23a). Die strahlende Lebensdauer nimmt mit zunehmender Fluorierung leicht ab.

6.5.8 Interpretation der Lebensdauer und Quanteneffizienz der Emission

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Lebensdauer des Triplett-Zustandes von Phthalocyaninen in Lösung und des triplettartigen Zustandes von Aggregaten durch einfache Halogenierung abnimmt [66]. Dies ist bei den untersuchten Kupfer-Phthalocyaninen für $F_{16}\text{CuPc}$ auch der Fall, was für einen triplettartigen Zustand als Ursprung der Emission spricht. Die Lebensdauer nimmt jedoch mit zunehmender Fluorierung (F_{40} , F_{52} , F_{64}) gegenüber $F_{16}\text{CuPc}$ wieder zu. Bei den Zink-Phthalocyaninen nimmt die Lebensdauer durch Fluorierung, auch einfache Fluorierung ($F_{16}\text{ZnPc}$), leicht zu. Dies widerspricht der Annahme, dass es sich um einen triplettartigen Zustand handelt.

Über die Quanteneffizienz von Phthalocyaninen, die als Festkörper vorliegen, ist noch wenig bekannt. Diese ist aber im allgemeinen sehr gering, da in der Regel schnelle, nicht-strahlende Übergänge in den Grundzustand möglich sind [11]. Daher ist die Emission oft nur schwach ausgeprägt. Dies zeigen auch die Messungen an den Proben aus dieser Arbeit. Die höchste gemessene Quanteneffizienz liegt bei 17,3% und wurde an $F_{64}\text{CuPc}$ gemessen.

Der Unterschied zwischen Zink- und Kupfer-Phthalocyaninen wird nach der Berechnung der strahlenden und nicht-strahlenden Lebensdauer noch deutlicher. Die strahlende und nicht-

strahlende Lebensdauer der Zink-Phthalocyanine ist überaus kurz. Die kurze Lebensdauer widerspricht der Hypothese, dass es sich um einen triplettartigen Zustand handeln könnte und lässt auf einen singulettartigen Zustand als Ursprung der Emission schließen (Abbildung 6-24).

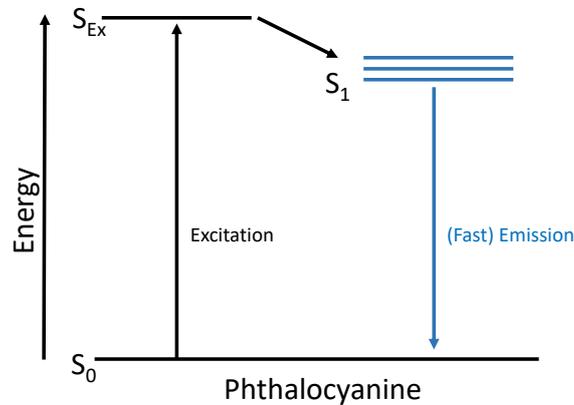


Abbildung 6-24: Energieschema (fluorierte) Zink-Phthalocyanine

Nach der Anregung in einen höheren Energiezustand (S_{Ex}) erfolgt die Emission von Zink-Phthalocyaninen, die als Festkörper vorliegen, wahrscheinlich aus einem singulettartigen Zustand (S_1).

Bei den untersuchten Kupfer-Phthalocyaninen macht wahrscheinlich eine Emission aus einem triplettartigen Zustand mit einer nicht-strahlenden Lebensdauer von 10-100ns und einer strahlenden Lebensdauer von 3 μ s bis über 10 μ s den wesentlichen Teil der Emission aus. Die längere Lebensdauer weist auf einen triplettartigen Zustand als Ursprung der Emission hin (Abbildung 6-25).

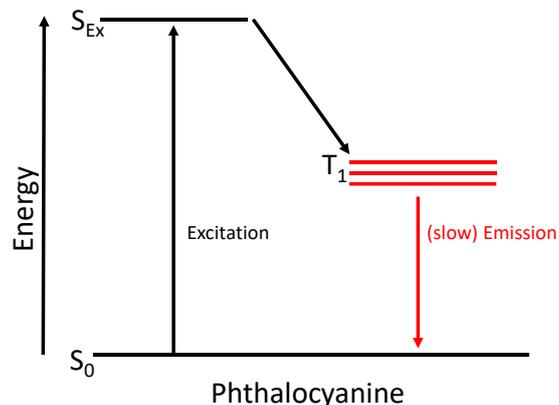


Abbildung 6-25: Energieschema (fluorierte) Kupfer-Phthalocyanine

Nach der Anregung in einen höheren Energiezustand (S_{Ex}) erfolgt die Emission von Kupfer-Phthalocyaninen, die als Festkörper vorliegen, wahrscheinlich aus einem triplettartigen Zustand (T_1).

6.5.9 Auswirkung der Fluorierung auf die Singulett-Sauerstoff-Produktion

Singulett-Sauerstoff gilt als Schlüsselement zur Therapie von Krebserkrankungen [12]. Seine strahlende Lebensdauer wird in der Literatur auf etwa 45 Minuten geschätzt [78]. Singulett-Sauerstoff ist jedoch hoch reaktiv und wechselwirkt sofort mit Molekülen in seiner Umgebung.

Daher ist die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff stark von seiner Umgebung abhängig [79] und wird in Lösung oft mit wenigen Mikrosekunden angegeben [78, 80], kann aber auch nur wenige oder auch weniger als eine Zehntel Nanosekunde betragen, insbesondere dann wenn das Sauerstoffmolekül an das anregende Molekül angelagert ist [81].

Insbesondere ZnPc soll laut der Literatur besonders gut geeignet für die Produktion von Singulett-Sauerstoff sein. Diamagnetische Metallionen wie Zn^{2+} sollen bei Metall-Phthalocyaninen zu einer langen Triplet-Lebensdauer und –Quanteneffizienz führen, wie es für Zink-Phthalocyanine-Tetrasulfonate beobachtet wurde. Komplexe mit paramagnetischen Übergangsmetallen wie Cu^{2+} sollen hingegen kürzere Triplet-Lebensdauern aufweisen [63]. Gleichzeitig wird davon ausgegangen, dass Energie besonders effizient vom Triplettzustand des Phthalocyanins ausgehend zum Sauerstoff übertragen werden kann [41, 12, 63, 11]. In den vorangehenden Kapiteln wurde jedoch deutlich, dass ZnPc wahrscheinlich den Triplett-Zustand nicht besetzt. Im Kristall rekombiniert ZnPc wahrscheinlich über tiefer gelegene, singulettartige Zustände des Kristalls. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit, dass ein Energieübertrag zum Sauerstoff hin passieren kann, da Singulett-Zustände typischerweise gegenüber Triplett-Zuständen kurze Lebensdauern aufweisen [16]. Es steht nur wenig Zeit für den Übergang zur Verfügung. Daher wird die Lebensdauer der Emission der verschiedenen Phthalocyanine und die Lebensdauer der Singulett-Sauerstoff-Emission gemessen und verglichen.

Für den Übergang vom Triplett- zum Singulett-Sauerstoff ist ein Umklappen des Spins erforderlich. Dieses Umklappen des Spins wird für das Gesamtsystem aus Sauerstoff- und Phthalocyaninmolekül kompensiert, wenn das Phthalocyaninmolekül ebenfalls im Triplettzustand vorliegt und in den Grundzustand fällt. Liegt das Phthalocyaninmolekül jedoch im Singulett-Zustand vor und fällt in den Grundzustand, findet keine Umkehr des Spins statt. Dann ist dieser für das Gesamtsystem nicht erhalten und der Übergang ist weniger wahrscheinlich.

Insbesondere bei $F_{40}ZnPc$ ist dennoch ein deutlicher Peak an der Stelle der Rekombination von Singulett-Sauerstoff zu sehen (Abbildung 6-26b). Dies ist vermutlich im Aufbau genau dieser Probe begründet. Aufgrund dessen, dass nur sehr wenig Material für diese Probe zur Verfügung stand, steht eine relativ große Oberfläche und damit viel Kontaktfläche zwischen Probe und Sauerstoff zur Verfügung.

Es liegt die Vermutung nahe, dass der Prozess des Energieübertrags auf den Sauerstoff nicht nur aus einem triplettartigen Zustand, sondern auch aus einem anderen Zustand heraus möglich ist. Zeitaufgelöste Spektren des Singulett-Sauerstoff-Peaks erlauben eine Beurteilung, ob dieser Übergang effizient funktioniert. Exemplarisch ist in der nachfolgenden Abbildung 6-26a die Aufnahme der Streak-Kamera zu sehen. Dargestellt ist die Emissionsintensität in Falschfarben abhängig von der Energie der Emission und der Zeit nach der Anregung.

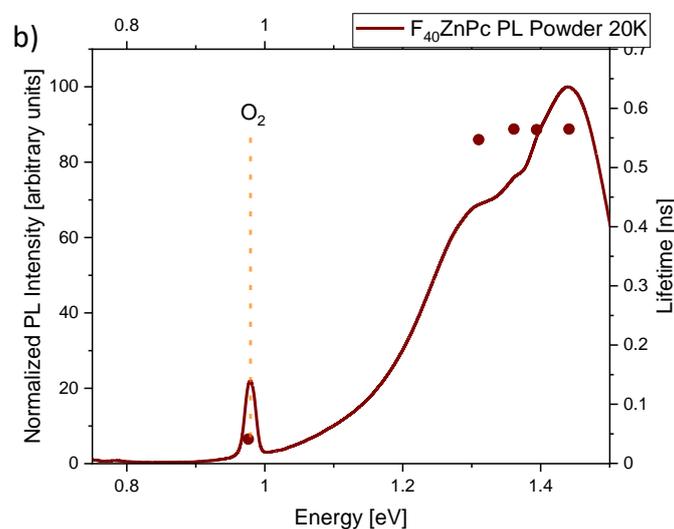
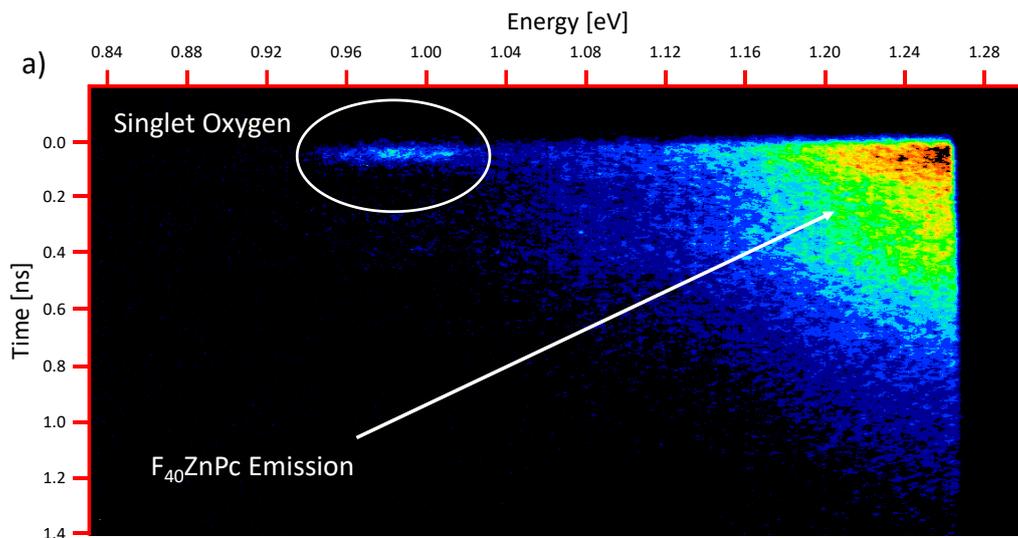


Abbildung 6-26: Emission von Singulett-Sauerstoff und $F_{40}ZnPc$ als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer

- Aufnahme der Streak-Kamera der Singulett-Sauerstoff-Emission und der Emission von $F_{40}ZnPc$ (Raumtemperatur). Dargestellt wird die Emissionsintensität abhängig von der Energie der Emission und der Zeit nach der Anregung.
- Emissionsspektrum (20 K) und Lebensdauer (Raumtemperatur) des $F_{40}ZnPc$ Festkörpers. Die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff-Peaks ist deutlich kürzer (an der Nachweisgrenze), als die der Emission von $F_{40}ZnPc$.

Die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs ist gegenüber der Emission des (fluorierten) Zink-Phthalocyaninmoleküls deutlich verkürzt. In Abbildung 6-26b ist die Lebensdauer der Emission an verschiedenen Stellen des Spektrums dargestellt. Die um etwa eine Größenordnung kürzere Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs gegenüber dem Phthalocyanin weist auf einen schlechten Übergang zwischen dem angeregten Zustand des Zink-Phthalocyaninmoleküls und dem Sauerstoffmolekül hin und zeigt zugleich, dass der Singulett-Sauerstoff sofort mit seiner Umgebung wechselwirkt und wieder zerfällt. Dies trifft genauso auf alle untersuchten, fluorierten Zink-Phthalocyanine zu. Die Spektren sind einzeln im Anhang abgebildet.

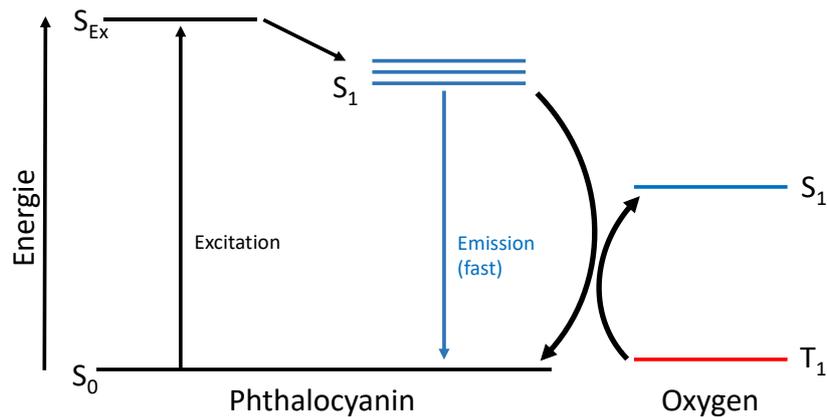


Abbildung 6-27: Energietransfer (fluorierter) Zink-Phthalocyanine

Nach der Anregung in einen höheren Energiezustand (S_{Ex}) erfolgt die Emission wahrscheinlich aus einem kurzlebigen singulettartigen Zustand (S_1). Die Energie ist deutlich höher, als für die Produktion von Singulett-Sauerstoff nötig. Der Spin ist für einen Energietransfer zum Singulett-Sauerstoff nicht erhalten. Die Bildung von Singulett-Sauerstoff ist dadurch nur schwer möglich.

Wie in Abbildung 6-27 zu sehen, ist die Energie des Zustandes aus dem die Emission bei Zink-Phthalocyaninen erfolgt deutlich höher, als die Energie, die zur Produktion von Singulett-Sauerstoff erforderlich ist. Zudem ist der Spin bei einem solchen Prozess nicht erhalten.

Kupferkomplexe sind in der Literatur weniger oft für die Produktion von Singulett-Sauerstoff herangezogen worden. Dies liegt vermutlich an der schlechten Löslichkeit des CuPc und daran, dass das Spektrum der triplettartigen Emission des CuPc und die Emission von Singulett-Sauerstoff überlappen.

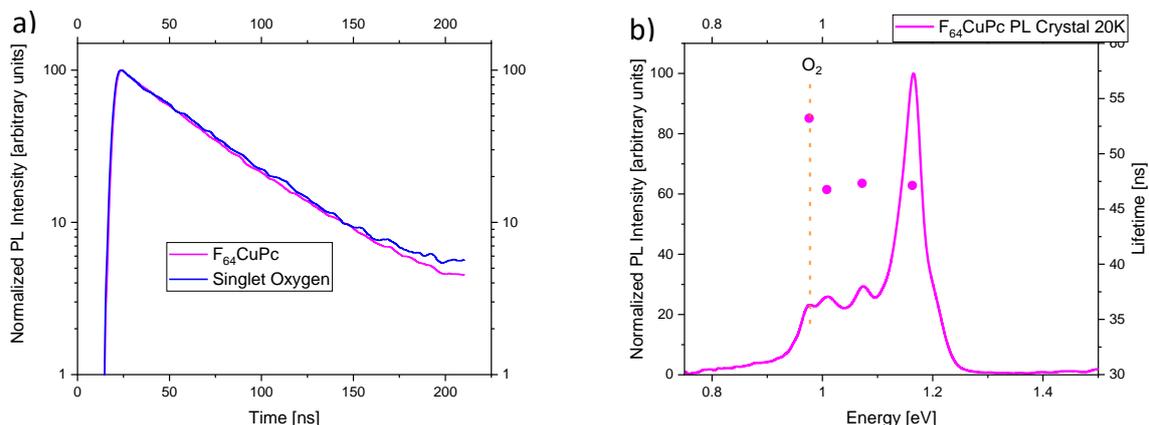


Abbildung 6-28: Emission von Singulett-Sauerstoff und $F_{64}CuPc$ als Festkörper mit Angabe der Lebensdauer

- Intensität der Emission des Singulett-Sauerstoffs und des $F_{64}CuPc$ Festkörpers abhängig von der Zeit bei Raumtemperatur. Die Lebensdauer der Singulett-Sauerstoff-Emission ist gegenüber der Emission des $F_{64}CuPc$ Festkörpers leicht verlängert.
- Lebenszeiten (Raumtemperatur der verschiedenen Peaks des PL-Spektrums (20 K) des $F_{64}CuPc$ Festkörpers. Die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff-Peaks ist etwas länger ist, als die der anderen Peaks.

Kupfer-Phthalocyanine können sich durchaus für die Produktion von Singulett-Sauerstoff eignen. Sie bilden einen triplettartigen Zustand aus, der für die effiziente Produktion von Singulett-Sauerstoff erforderlich ist [11, 64, 63]. Die Wahrscheinlichkeit, dass Sie sich für die Produktion von Singulett-Sauerstoff eignen, ist hoch. Insbesondere bei $F_{64}CuPc$ ist ein Peak im Emissionsspektrum zu beobachten (Abbildung 6-28b), der auf Singulett-Sauerstoff schließen lässt. Um die Effizienz des Übergangs zu untersuchen wurden auch zeitaufgelöste Messungen des Singulett-Sauerstoff-Peaks, der von Kupfer-Phthalocyaninen verursacht wird, durchgeführt.

In Abbildung 6-28a ist die normierte Intensität der Emission des Singulett-Sauerstoff-Peaks im Spektrum von $F_{64}CuPc$ und die Intensität des Emissionspeaks von $F_{64}CuPc$ mit der niedrigsten Energie abhängig von der Zeit dargestellt. Die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs ist gegenüber der Triplet-Emission des Phthalocyanins leicht verlängert (Abbildung 6-28b).

Im Gegensatz zu den Zink-Phthalocyaninen hängt bei den Kupfer-Phthalocyaninen die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs von der Lebensdauer der triplettartigen Emission des Festkörpers ab und ist gegenüber dieser leicht verlängert (Abbildung 6-29). Bei den untersuchten Zink-Phthalocyaninen scheint kein Zusammenhang zwischen der Emissionslebensdauer des Phthalocyanin-Festkörpers und der Emission des Singulett-Sauerstoffs zu bestehen.

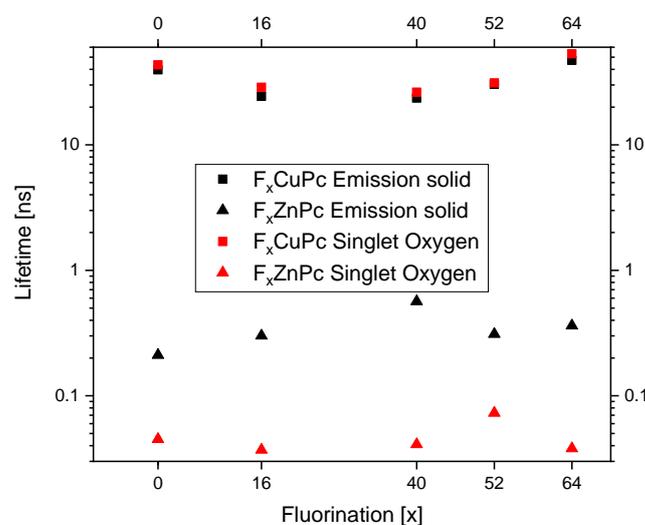


Abbildung 6-29: Emissionslebensdauer des Metall-Phthalocyanin Festkörpers und der Singulett-Sauerstoff-Emission

Bei Kupfer-Phthalocyaninen hängt die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs von der Lebensdauer der Triplet-Emission ab. Die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs ist gegenüber der Triplet-Emission leicht verlängert.

Bei Zink-Phthalocyaninen unterscheidet sich die Lebensdauer der Emission des Festkörpers und des Singulett-Sauerstoffs um eine Größenordnung.

Insbesondere $F_{64}CuPc$ scheint sich für die Produktion von Singulett-Sauerstoff zu eignen. Es gibt keine, gegenüber dem Sauerstoff, energetisch tiefer liegenden, optischen Rekombinationskanäle (Abbildung 6-28b) und die Lebensdauer der Emission ist von allen Kupfer-Phthalocyaninen am längsten (Abbildung 6-29). Bei den anderen Kupfer-Phthalocyaninen gibt es

energetisch tiefer liegenden, optischen Rekombinationskanäle. Die Lebensdauer des triplettartigen Zustandes ist bei allen Kupfer-Phthalocyaninen etwas kürzer, als die des Singulett-Sauerstoffs.

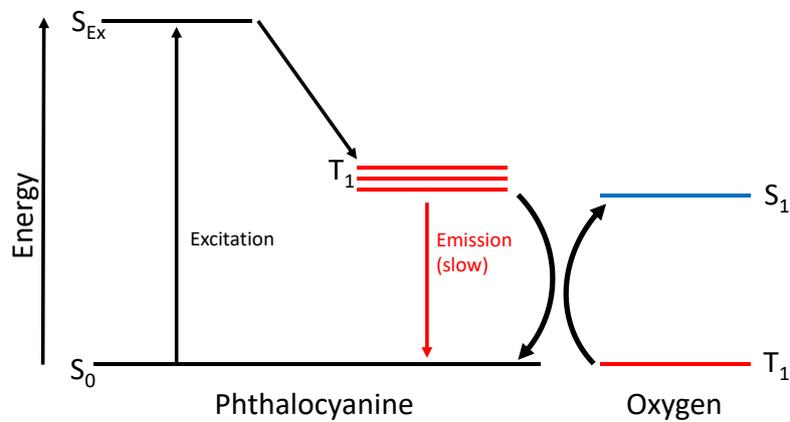


Abbildung 6-30: Energietransfer $F_{64}CuPc$

Nach der Anregung in einen höheren Energiezustand (S_{Ex}) erfolgt die Emission wahrscheinlich aus einem triplettartigen Zustand (T_1). Die Energie entspricht etwa der, die für den Energietransfer zur Bildung von Singulett-Sauerstoff erforderlich ist. Der Spin ist für den Energietransfer erhalten. Die Bildung von Singulett-Sauerstoff ist dadurch leichter möglich.

Wie in Abbildung 6-30 zu sehen, ist die Energie des Zustandes aus dem die Emission bei $F_{64}CuPc$ erfolgt etwa so hoch wie die Energie, die zur Produktion von Singulett-Sauerstoff erforderlich ist. Zudem ist der Spin bei einem solchen Prozess erhalten.

Emissionsmessungen im Vakuum und in mit Sauerstoff leicht angereicherter Atmosphäre wurden durchgeführt, um zu prüfen, ob das Molekül wirklich mit Sauerstoff aus der Umgebung wechselwirkt oder ob dies nur mit Sauerstoff möglich ist, der in irgendeiner Weise an das Molekül gebunden ist. Die Emission des Singulett-Sauerstoffs nimmt in mit Sauerstoff angereicherter Atmosphäre deutlich zu (Abbildung 6-31). Es wird also Sauerstoff aus der Umgebung angeregt. Dies ist insbesondere für eine Anwendung in der Krebstherapie wichtig, da der angeregte Sauerstoff nicht mit dem Phthalocyaninmolekül, sondern mit der Tumorzelle wechselwirken soll.

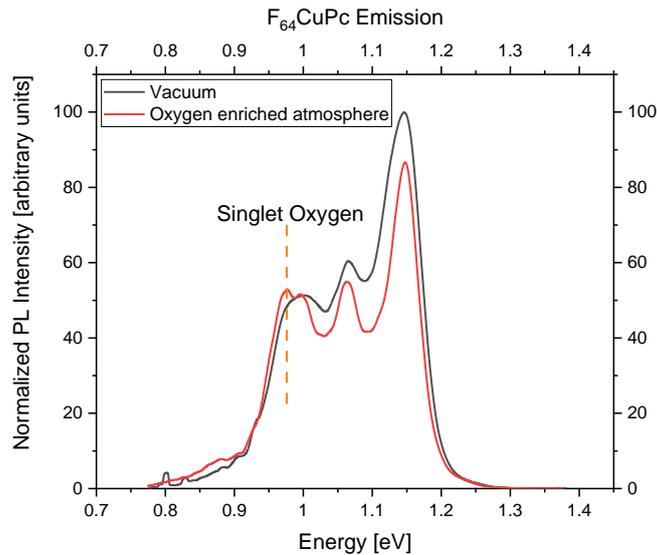


Abbildung 6-31: Sauerstoff aus der Umgebung wird angeregt.

Dargestellt ist die Emission von $F_{64}CuPc$ bei Raumtemperatur. Bei Anwesenheit von sauerstoffreicher Atmosphäre in der Umgebung des Phthalocyaninkristalls, nimmt dessen Emission ab. Dafür steigt die Intensität der Singulett-Sauerstoff-Emission.

Insgesamt lässt sich sagen, dass Kupfer-Phthalocyanine nach den vorliegenden Daten besser für die Produktion von Singulett-Sauerstoff geeignet sind als Zink-Phthalocyanine. Aufgrund der langen Lebensdauer des tripletartigen Zustandes und der energetisch günstigen Lage sind sie die bessere Wahl. Insbesondere $F_{64}CuPc$ scheint ein geeigneter Kandidat für weiterführende Untersuchungen, insbesondere für Anwendungen in der Krebstherapie zu sein.

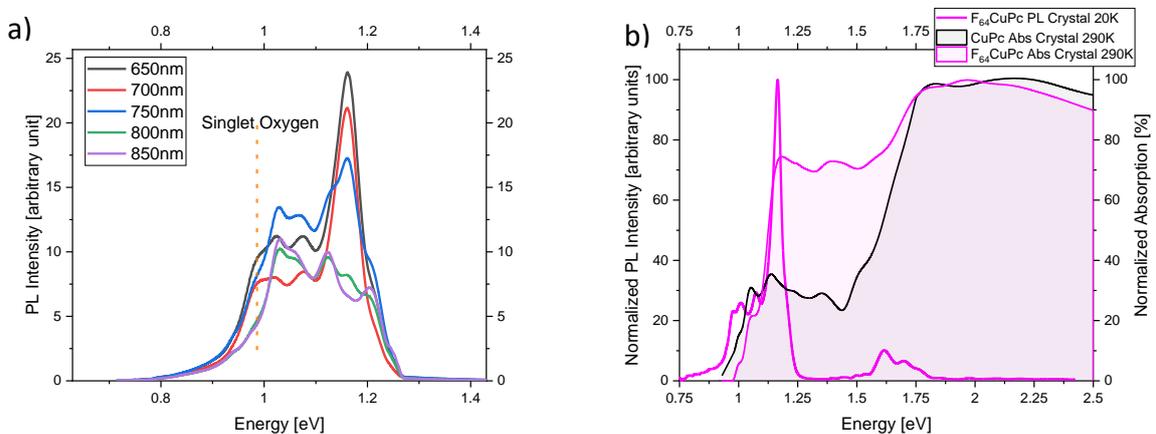


Abbildung 6-32: Emissionsspektrum von $F_{64}CuPc$ bei verschiedenen Anregungsenergien

- Die Emission von $F_{64}CuPc$ verändert sich, wenn die Anregungsenergie variiert wird. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit einem MHz-Lasersystem. Die Anregungsleistung war bei allen Messungen gleich groß und betrug 1 mW.
- Emissions- (20 K) und Absorptionsspektrum (Raumtemperatur) von $F_{64}CuPc$ als Festkörper. Deutlich zu sehen ist die gegenüber CuPc auch bei niedrigeren Energien deutlich stärker ausgeprägte Absorption.

Dazu muss das Material nicht nur Singulett-Sauerstoff produzieren. Auch die Anregung im Körper muss möglich sein. $F_{64}CuPc$ scheint daher ein guter Kandidat für die Krebstherapie zu sein.

Die Absorption des Festkörpers und dementsprechend auch die von kleinen Aggregaten verläuft sehr flach bis zur Energie des Triplettzustands (Abbildung 6-32b). Bei allen anderen Phthalocyaninen ist ein deutlicherer Abfall der Absorption bereits bei höherer Energie zu beobachten.

Die Anregungslichtquelle muss im Falle einer Therapie die Haut durchdringen. Daher muss die Absorption bis in den (infra-)roten Bereich stark sein. Menschliche Haut ist wie in Abbildung 6-2 gezeigt in diesem Bereich relativ transparent. Die Energie muss dennoch ausreichen um das Phthalocyanin anzuregen und den Energietransfer zum Sauerstoff zu ermöglichen. Das Emissionsspektrum von $F_{64}CuPc$ wurde bei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen (Abbildung 6-32a). Auch bei einer Anregung mit 750 nm Laserlicht wird noch Singulett-Sauerstoff produziert. $F_{64}CuPc$ präsentiert sich damit als ein guter, potentieller Kandidat für die Krebstherapie.

Bei 800 nm Laserlicht ist die Produktion von Singulett-Sauerstoff kaum noch möglich. Dann steht vermutlich nicht mehr genug Energie für den Transfer zum Sauerstoff zur Verfügung. Die Struktur der Emission von $F_{64}CuPc$ ist bei einer Anregung mit 800 nm Laserlicht zudem stark verändert.

7 Zusammenfassung

In Kapitel 5 wurden die optischen Eigenschaften verschiedener Metall-BQA-Komplexe diskutiert. Dabei wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Emission von BQAH aus dem Singulett- und von Zn(BQA)_2 aus dem Triplett-Zustand der Moleküle in Lösung erfolgt. Dazu wurden Methoden der zeitaufgelösten und zeitintegrierten Photolumineszenz- und Absorptionsspektroskopie im Bereich von 0.75-5.0 eV (225-1700 nm) verwendet. Die Untersuchungen wurden sowohl an Molekülen in Lösungsmitteln, als auch an Festkörpern (Pulvern, Mikrokristalle) durchgeführt.

Die optischen Eigenschaften von BQAH und Zn(BQA)_2 waren teilweise bereits literaturbekannt. Diese Eigenschaften konnten in guter Näherung reproduziert werden. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Energie der Übergänge und insbesondere deren Intensität vom zentralen Metallatom (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd) des Metall-BQA-Komplexes abhängt.

Die Lebensdauer der Emissionen lässt darauf schließen, dass die dominante Emission von BQAH aus einem singulettartigen und die dominante Emission von Zn(BQA)_2 aus einem triplettartigen Zustand des Moleküls erfolgt. Die Lebensdauer der Emission von Zn(BQA)_2 ist dabei eine bis zwei Größenordnungen länger, als die von BQAH. Die optischen Eigenschaften der Moleküle in Lösung und die des Festkörpers sind ähnlich.

Die Spektren der anderen BQA-Komplexe unterscheiden sich teils stark von den Spektren von BQAH und Zn(BQA)_2 . Mit zunehmender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms nähert sich der Verlauf des jeweiligen Absorptionsspektrums dem von Zn(BQA)_2 an.

Eine leichte Verschiebung der Übergangsenergien ist für Cr(BQA)_2 und Fe(BQA)_2 zu beobachten. Dies ist vermutlich dadurch bedingt, dass Chrom und Eisen im BQA-Komplex zweifach oxidiert und damit noch nicht vollständig oxidiert sind. Daher sind wahrscheinlich auch starke *d-d*-Übergänge bei diesen Molekülen zu beobachten.

Metall-BQA-Komplexe mit Metallen mit nicht vollständig gefüllter *d*-Schale weisen nur eine sehr geringe Quanteneffizienz auf. Dies könnte zum einen an Reabsorptionseffekten, zum anderen an möglichen *d-d*-Übergängen liegen. Diese reduzieren die Emissionsintensität. Die Emission kann bei diesen Komplexen hauptsächlich aus einem singulettartigen Zustand, beobachtet werden. Es sind aber auch Übergänge aus triplettartigen Zuständen zu beobachten. Übergänge treten bei den Übergangsmetallkomplexen bei den Energien von Zn(BQA)_2 und BQAH auf.

Mit zunehmender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms nimmt die thermische Aktivierungsenergie der angeregten Zustände ab. Gegenüber BQAH zeigen die Metallkomplexe eine wesentlich kleinere thermische Aktivierungsenergie für einen angeregten Zustand, der triplettartig erscheint. Dafür spricht auch die jeweilige Dichte der nicht-strahlenden Rekombinationskanäle.

Durch das Einbringen des zentralen Metallatoms wird die Spin-Bahn-Kopplung verstärkt. Dies erlaubt wahrscheinlich auch bei den untersuchten BQA-Komplexen den Übergang vom Triplett- in das Singulett-System der Moleküle und umgekehrt. Mit zunehmender Ordnungszahl des zentralen Metallatoms nimmt die Spin-Bahn-Kopplung zu.

Zn(BQA)₂ hat im Gegensatz zu den anderen verwendeten Metallen eine vollständig gefüllte *d*-Schale. Daher sind *d-π*- und *d-d*-Übergänge nicht möglich. Die Quanteneffizienz steigt dadurch signifikant an. Wenn der Übergang aus dem Triplett-Zustand durch Spin-Orbit-Kopplung erlaubt wird, steigt die Quanteneffizienz gegenüber einem ähnlichen Molekül um den Faktor 3 an. Dies wurde für Zn(BQA)₂ gegenüber BQAH in guter Näherung gezeigt.

BQA-Komplexe sind potenziell für viele Anwendungen geeignet. Insbesondere für Zn(BQA)₂ sind, aufgrund des möglicherweise erlaubten triplettartigen Übergangs, Anwendungen im Bereich der Beschichtung von LEDs oder als Ausgangsmaterial für organische Leuchtdioden denkbar. Auch im Bereich der organischen Solarzellen und optischen Sensoren könnten BQA-Komplexe geeignet sein. Aufgrund der möglicher Weise auftretenden Reabsorption können hier auch andere Metall-BQA-Komplexe zum Tragen kommen.

Verschiedene Metall-Phthalocyanine (Zn, Cu) mit jeweils verschiedenen Stufen der Fluorierung (F₀, F₁₆, F₄₀, F₅₂, F₆₄) wurden spektroskopisch hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Im Mittelpunkt stand die Frage, ob optisch angeregte Phthalocyanine durch Charge-Transfer-Prozesse Triplett-Sauerstoff in Singulett-Sauerstoff überführen können. Es kamen Methoden der zeitintegrierten und zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie, wie auch Absorptionsspektroskopie an gelösten Molekülen und an Festkörpern (Pulvern, Mikrokristalle) zum Einsatz. Untersucht wurde der spektrale Bereich von 0.75-2.5 eV.

Die Energie der beobachteten Übergänge und deren Intensität hängen stark vom zentralen Metallatom (Cu oder Zn) und der Fluorierung ab. Es bestehen deutliche Unterschiede zwischen Molekülen in Lösung und Festkörpern. Entgegen der verbreiteten Ansicht, dass sich besonderes Zink-Phthalocyanine für die Bildung von Singulett-Sauerstoff eignen, stellte sich insbesondere F₆₄CuPc als potentiell geeignetes Ausgangsmaterial heraus.

Phthalocyaninen lassen sich nur schlecht lösen und bilden schnell Aggregate und Mikrokristalle. Die für die Bildung von Singulett-Sauerstoff erforderlichen tiefliegenden Zustände konnten nur bei Festkörpern beobachtet werden. In Lösung sind diese nicht zu beobachten. Die in Lösungsspektren zu sehenden, tiefliegenden Zustände sind durch die Bildung von Mikrokristallen zu erklären. Sie lassen sich durch filtrieren entfernen.

Der energetisch tiefliegende Zustand der Zink-Phthalocyanine weist in der zeitaufgelösten Emissionsmessung an Festkörpern keine Triplettcharakteristika auf und erscheint mit kurzen Abklingzeiten (ca. 0.2-0.6ns) entgegen der Erwartung singulettartig. Auch die in der Literatur geäußerte Vermutung, dass es sich um eine Excimeremission handelt, konnte nicht bestätigt werden. Es könnte sich um Defektemissionen handeln. Die Emissionen der Kupfer-Phthalocyanine entsprechen dagegen mit mehreren Größenordnungen längere Abklingzeiten (ca. 23-48 ns) dem Bild eines triplettartigen Übergangs.

Die Kopplung der Phthalocyaninmoleküle an den Sauerstoff funktioniert bei den Kupfer-Komplexen besser als bei den Zink-Komplexen. Deutlich wird dies anhand der zeitaufgelösten Messungen. Die Abklingzeiten des Singulett-Sauerstoff-Peaks ist bei den Kupfer-Komplexen systematisch etwas länger als die Abklingzeit des jeweiligen Komplexes. Dies lässt auf eine gute Kopplung schließen. Die Abklingzeiten des Singulett-Sauerstoff-Peaks bei den Zink-Komplexen sind dagegen systematisch deutlich kürzer als die Abklingzeit des jeweiligen Komplexes. Es ist daher von einer schlechten Kopplung auszugehen.

Die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs hängt von der nicht-strahlenden Lebensdauer des angeregten Zustandes des Phthalocyanins ab. Interne Übergänge bestimmen maßgeblich das elektronische Verhalten und führen zu niedrigen Quanteneffizienzen. Die strahlende Lebensdauer ist gegenüber der nicht-strahlenden Lebensdauer lang und nimmt mit zunehmender Fluorierung ab. Analog steigt die Quanteneffizienz mit zunehmender Fluorierung leicht an.

Zur Bildung von Singulett-Sauerstoff muss sich der Sauerstoff in der Umgebung des angeregten Phthalocyanins befinden. Er muss dazu allerdings nicht an das Phthalocyanin gebunden sein. Die Messungen haben gezeigt, dass auch Sauerstoff aus der Umgebung des Phthalocyanins umgewandelt wird.

Durch Fluorierung kann die Energie der Emission und Absorption von Metall-Phthalocyaninen beeinflusst werden. Mit zunehmender Fluorierung nimmt die Energie der Emission zu. $F_{64}CuPc$ ist der am besten geeigneten Kandidat für die Singulett-Sauerstoff Produktion. Dies wurde durch die Verschiebung des tripletartigen Zustandes zu höheren Energien mittels Fluorierung erreicht. Durch die Verschiebung liegen im Gegensatz zu den anderen Kupfer-Komplexen keine strahlenden Übergänge mehr unter dem Niveau der Singulett-Sauerstoff-Emission. Die verhältnismäßig lange Lebensdauer des tripletartigen Zustandes von $F_{64}CuPc$ erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass ein Charge-Transfer-Prozess mit einem benachbarten Sauerstoffmolekül zu Stande kommt. Der Charge-Transfer-Prozess findet auch bei Anregung mit niederenergetischer Strahlung (750 nm) noch statt. Bei dieser Wellenlänge weist die menschliche Haut eine relativ gute Transparenz auf, was das Material für die Krebstherapie besonders interessant macht.

8 Ausblick

Das in Kapitel 5.6 gewählte Drop-Coating-Verfahren zum Beschichten einer LED hat gezeigt, dass Beschichtungen von LEDs mit BQA-Komplexen prinzipiell möglich sind. Die Konvertierung von blauem Licht in rotes funktioniert allerdings noch nicht hinreichend gut. Die Beschichtung ist sehr inhomogen. Außerdem liegt der Emissionspeak der LED bei etwa 3.0 eV. Dies entspricht nicht der Energie mit der direkt in den tripletartigen Zustand angeregt werden kann. Hier sollten weiterführende Experimente mit anderen LEDs und anderen Beschichtungsverfahren erfolgen um zu prüfen, inwiefern sich BQA-Komplexe zum Beschichten von LEDs eignen.

Nach dem Bestimmen der Energien von HOMO und LUMO (Teilweise bereits literaturbekannt [46]) gegenüber dem Vakuum kann eine OLED oder eine organische Solarzelle entwickelt werden. Das Absorptionsverhalten bis in den infraroten Bereich und die möglicher Weise auftretende Reabsorption machen die BQA-Komplexe zu potentiell geeigneten Kandidaten.

Der Absorptionspeak um 1.4 eV, der im Absorptionsspektrum aller untersuchten Metall-BQA-Komplexe, die als Festkörper vorlagen und BQAH vorkommt kann noch weitergehend untersucht werden.

Bei allen BQA-Komplexen bleibt zu klären, ob die niederenergetische Emission mit langer Lebensdauer wirklich einem tripletartigen-Zustand entspringt. Dazu sind weiterführende, polarisationsaufgelöste Untersuchungen [82] und Untersuchungen im Magnetfeld nötig [83].

Die breite, uncharakteristische Emission des ZnPc-Festkörpers konnte in Kapitel 6.5.4 weder einem tripletartigen noch einem Exzimer-Zustand zugeordnet werden. Die Emission erscheint viel mehr singulettartig und könnte z.B. durch Defekte und kristallisationsbedingte Effekte verursacht werden. Dies bleibt noch zu klären.

Die Emissionsspektren des tripletartigen Zustandes der fluorierten Phthalocyanine zeigen, dass die Energie der Emission mit steigender Fluorierung steigt. Vielleicht ist es möglich mit anderen peripheren Anhängen den Triplet-Zustand noch weiter zu verschieben oder anzupassen. Die Eignung zur Singulett-Sauerstoff Produktion könnte so noch weiter verbessert werden.

Wie viel Singulett-Sauerstoff tatsächlich von den verschiedenen Molekülen unter gleichen Bedingungen produziert wird, könnte Bestandteil weiterer Forschung sein. Die Struktur der verwendeten Proben (Pulver, Kristall) war sehr unterschiedlich und das Spektrum des Singulett-Sauerstoffs und des (fluorierten) Kupfer-Phthalocyanins überlappen. Eine konkrete Aussage über die produzierte Menge des Singulett-Sauerstoffs war daher nicht möglich. Experimente mit gleichmäßigen Schichten könnten dies ermöglichen. Zuletzt wären natürlich noch Experimente mit Phthalocyaninen an Zellen möglich. So könnte die Wirksamkeit einer Therapie nachgewiesen werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Lowe und P. Drummond, „Solar, wind and logistic substitution in global energy supply to 2050 – Barriers and implications,“ *Renewable and Sustainable Energy Review*, Nr. 153, 2021.
- [2] „BP Energy Outlook 2035, Country and regional insights - Global,“ BP p.l.c. 2015, 2015.
- [3] „BP Energy Outlook 2035- Energietrends und Daten - EU,“ BP p.l.c. 2015, 2015.
- [4] „Nationally Determined Contributions Registry,“ [Online]. Available: <https://unfccc.int/NDCREG>. [Zugriff am 06 10 2022].
- [5] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson und S. R. Forrest, „Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices,“ *Nature*, Nr. 440, pp. 908-912, 2006.
- [6] D. F. de Souza, P. P. F. da Silva, L. F. A. Fontenele, G. D. Barbosa und J. de Oliveira, „Efficiency, quality, and environmental impacts: A comparative study of residential artificial lighting,“ *Energy Reports*, Nr. 5, pp. 409-424, 2019.
- [7] T. Jüstel, „Optimale Leuchtstoffe für LED Applikationen,“ in *9. Tagung: LED in der Lichttechnik*, Essen, 2013.
- [8] H. G. Hilpert und A. Kröger, „Chinesisches Monopol bei Seltenen Erden: Risiko für die Hochtechnologie,“ *DIW Wochenbericht, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung*, Nr. 78, pp. 2-9, 2011.
- [9] C. C. Pavel, A. Marmier, E. Tzimas, T. Schleicher, D. Schüler, M. Buchert und D. Blagoeva, „Critical raw materials in lighting applications: Substitution opportunities and implication on their demand,“ *Phys. Status Solidi A*, pp. 1-10, 2016.
- [10] H. Elsner, „Quarzrohstoffe in Deutschland,“ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2016.
- [11] H. Isago, *Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds*, Tokyo Heidelberg New York Dordrecht London: Springer, 2015.
- [12] R. Bonnett, „Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy,“ *Chem. Soc. Rev.*, Nr. 24, pp. 19-33, 1995.
- [13] B. Barnes, K. Kraywinkel, E. Nowossadeck, I. Schönfeld, A. Starker, A. Wienecke und U. Wolf, „Bericht zum Krebsgeschehen in Deutschland 2016,“ Robert Koch-Institut, Zentrum für Krebsregisterdaten, Berlin, 2016.

- [14] D. T. Debela, S. G. Muzazu, K. D. Heraro, M. T. Ndalama, B. W. Mesele, D. C. Haile, S. K. Kitui und T. Manyazewal, „New approaches and procedures for cancer treatment: Current perspectives,“ *SAGE Open Medicine*, Nr. 9, pp. 1-10, 2021.
- [15] W. Dörr, „Spätfolgen nach Radiotherapie,“ *Der Onkologe*, Nr. 24, p. 797–801, 2018.
- [16] M. Schwörer und H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper - Einführung in die Physik von π -Systemen*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2005.
- [17] A. Köhler und H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [18] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou und J. J. Chruma, „Near-infrared phosphorescence: materials and applications,“ *The Royal Society of Chemistry: Chem Soc Rev*, 2013.
- [19] P. Mandapati, P. K. Giesbrecht, R. L. Davis und D. E. Herbert, „Phenanthridine-Containing Pincer-like Amido Complexes of Nickel, Palladium, and Platinum,“ *Inorg. Chem.*, Nr. 56, p. 3674–3685, 2017.
- [20] T. A. Betley, B. A. Qian und J. C. Peters, „Group VIII Coordination Chemistry of a Pincer-Type Bis(8-quinoliny)amido Ligand,“ *Inorg. Chem.*, Nr. 47, pp. 11570-11582, 2008.
- [21] J. Friedrich, G. Weinzierl und F. Dörr, „Untersuchung zur externen Spin-Bahn-Kopplung bei aromatischen Molekülen,“ *Z. Naturforsch.*, Nr. 34a, pp. 748-753, 1976.
- [22] M. Born und J. R. Oppenheimer, „Zur Quantentheorie der Molekeln,“ *Annalen der Physik*, Bd. 389, Nr. 20, p. 457–484, 1927.
- [23] V. L. Berkovits, A. V. Ziminov, A. G. Kazanskiœ, A. G. Kolos'ko, S. M. Ramsh, E. I. Terukov, A. V. Fenukhin, V. P. Ulin, T. A. Yurre und J. P. Kleider, „Influence of the Molecular Structure of Copper Phthalocyanines on Their Ordering in Thin Films and Photoluminescence and Absorption Spectra,“ *Physics of the Solid State*, Nr. 49, pp. 272-277, 2007.
- [24] H. Yersin, A. F. Rausch und R. Czerwieniec, „Organometallic Emitters for OLEDs: Triplet Harvesting, Singlet Harvesting, Case Structures, and Trends,“ *Physics of Organic*, Nr. 2, pp. 371-424, 2012.
- [25] P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*, 3rd Hrsg., Bd. 1, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2005.
- [26] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Bd. 3, New York: Springer Science+Business Media, 2006.

- [27] W. Bala, Z. Łukasiak, M. Rebarz, P. Dalasiński, A. Bratkowski, D. Bauman und R. Hertmanowski, „Photoluminescence characterization of vacuum deposited PTCDA thin films,“ *Opto-Electronics Review*, Nr. 12, pp. 445-448, 2004.
- [28] T. Lu, Z. Ma, C. Du, Y. Fang, H. Wu, Y. Jiang, L. Wang, L. Dai, H. Jia, W. Lui und H. Chen, „Temperature-dependent photoluminescence in light-emitting diodes,“ *SCIENTIFIC REPORTS*, Nr. 6131, 2014.
- [29] W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*, Oxford New York: Oxford University Press, 2005.
- [30] F. Staub, I. Anusca, D. C. Lupascu, U. Rau und T. Kirchartz, „Effect of reabsorption and photon recycling on photoluminescence spectra and transients in lead-halide perovskite crystals,“ *J. Phys.: Mater.*, Bd. 025003, Nr. 3, 2020.
- [31] N. M. Winch, G. J. Smith, R. D. Breukers, D. H. Bhuiyan, A. Kay, T. Smith, K. Ghiggino und S. G. Raymond, „The Photophysics of Phenylenevinylene Oligomers and Self-absorption of their Fluorescence in Polymer Films,“ *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2016.
- [32] L. R. Wilson und B. S. Richards, „Measurement method for photoluminescent quantum yields of fluorescent organic dyes in polymethyl methacrylate for luminescent solar concentrators,“ *APPLIED OPTICS*, Bd. 2, Nr. 48, 2009.
- [33] P. Fassel, V. Lami, F. J. Berger, L. M. Falk, J. Zaumseil, B. S. Richards, I. A. Howard, Y. Vaynzof und U. W. Paetzold, „Revealing the internal luminescence quantum efficiency of perovskite films via accurate quantification of photon recycling,“ *Matter*, Nr. 4, p. 1391–1412, 2021.
- [34] T.-S. Ahn, R. O. Al-Kaysi, A. M. Müller, K. M. Wentz und C. J. Bardeen, „Self-absorption correction for solid-state photoluminescence quantum yields obtained from integrating sphere measurements,“ *Review of Scientific Instruments*, Bd. 086105, Nr. 78, 2007.
- [35] J. B. Birks, „The Influence of Reabsorption and Defects on Anthracene Crystal Fluorescence,“ *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, Nr. 28, pp. 117-129, 1973.
- [36] L. R. Bradshaw, K. E. Knowles, S. McDowall und D. R. Gamelin, „Nanocrystals for Luminescent Solar Concentrators,“ *Nano Letters*, 2015.
- [37] A. Stiebeiner, O. Rehband, R. Garcia-Fernandez und A. Rauschenbeutel, „Ultra-sensitive fluorescence spectroscopy of isolated surface-adsorbed molecules using an optical nanofiber,“ *Optical Society of America*, Bd. 14, Nr. 24, 2009.
- [38] T. H. Q. Nguyen, M. Pelmus, C. Colomier, S. M. Gorun und D. Schlettwein, „The influence of intermolecular coupling on electron and ion transport in differently substituted phthalocyanine thin films as electrochromic materials: a chemistry application of the

- Goldilocks principle," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Nr. 22, p. 7653–8238, 21 April 2020.
- [39] J. Weissberger, A. Loas, S. Gorun und D. Schlettwein, „Switching of the Rate-limiting Step in the Electrochromic Reduction of Fluorinated Phthalocyanine Thin Films by Decreased Intermolecular Coupling," *Electrochimica Acta*, Nr. 157, p. 232–244, 2015.
- [40] D. Eastwood, L. Edwards, M. Gouterman und J. Steinfeld, „Spectra of Porphyrins Part VII. Vapor Absorption and Emission of Phthalocyanines," *Journal of molecular spectroscopy*, Nr. 20, pp. 381-390, 1966.
- [41] G. Valduga, E. Reddi, G. Jori, R. Cubeddu, P. Taroni und G. Valentini, „Steady state and time-resolved spectroscopic studies on zinc(II) phthalocyanine in liposomes," *J Photochem Photobiol B Biol.*, Nr. 16, pp. 331-340, 1992.
- [42] W. Brütting und C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, 2 Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co.KGaA, 2012.
- [43] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [44] G. Lanzani, *The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA,, 2012.
- [45] C. A. Hunter und J. K. Sanders, „The Nature of π - π Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, Nr. 112, pp. 5525-5534, 1990.
- [46] G. Albrecht , H. Locke, P. Schweitzer, J. Becker, L. Chen, P. R. Schreiner und D. Schlettwein, „New π -stacking motifs for molecular semiconducting materials: bis(bis(8-quinolinyl) amide)metal(II) complexes of Cr, Mn, Fe, and Zn," *Mater. Adv.*, p. 2347–2357, 2021.
- [47] Z.-F. Yao, J.-Y. Wang und J. Pei, „Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals," *Crystal Growth & Design*, 27 11 2017.
- [48] M. Schwoerer und H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006.
- [49] W. Z. Yuan, X. Y. Shen, H. Zhao, J. W. Lam, L. Tang, P. Lu, C. Wang, Y. Liu, Z. Wang, Q. Zheng, J. Z. Sun, Y. Ma und B. Z. Tang, „Crystallization-Induced Phosphorescence of Pure Organic Luminogens at Room Temperature," *J. Phys. Chem. C*, Nr. 114, p. 6090–6099, 2010.
- [50] Y. Gong, L. Zhao, Q. Peng, D. Fan, W. Z. Yuan, Y. Zhang und B. Z. Tang, „Crystallization-induced dual emission from metal-and heavy atom-free aromatic acids and esters," *Chem. Sci.*, Nr. 6, pp. 4438-4444, 2015.

- [51] J. N. Demas und G. A. Cosby, „The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields.,“ *The Journal of Physical Chemistry by the American Chemical Society*, Bd. 75, Nr. 8, 1971.
- [52] L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, C. Levi und P. Nikolov, „Luminescent complexes of the zinc triad with N-substituted 8-amino-quinoline ligands: Synthesis and comparative study on the stability constants and related photophysical properties,“ *Inorganica Chimica Acta*, Nr. 362, p. 3925–3933, 2009.
- [53] G. Albrecht, Imidazo[1,5-a]chinoline und Metall bis(bis(8-chinlinyl)amid) Komplexe als neue Komponenten für organische Halbleiterbauteile, Gießen, 2019.
- [54] H. Tschamler und H. Krischaj, „Chinolin - m-Kresol, ein stark negatives System Über binäre, flüssige Mischungen XV,“ *Trans. chem. Soc.*, Bd. 496, Nr. 109, pp. 259-270, 1950.
- [55] J. A. Joule und K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, Bd. 5, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2010.
- [56] D. Maiti, H. Paul, N. Chanda, S. Chakraborty, B. Mondal, V. G. Puranik und G. K. Lahiri, „Synthesis, structure, spectral and electron-transfer properties of octahedral-[CoIII(L)2]p/[ZnII(L)2] and square planar-[CuII(L){OC(@O)CH3}] complexes incorporating anionic form of tridentate bis(8-quinolinyl)amine [N1C9H6–N2–C9H6N3, L] ligand,“ *Polyhedron*, Bd. 23, Nr. 5, pp. 831-840, 2004.
- [57] J. Chavez, L. Ceresa, E. Kitchner, J. Kimball, T. Shtoyko, R. Fudala, J. Borejdo, Z. Gryczynski und I. Gryczynski, „On the possibility of direct triplet state excitation of indole,“ *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Bd. 111897, Nr. 208, 2020.
- [58] Y. Zhang, Y. Wang, J. Song, J. Qu, B. Li, W. Zhu und W.-Y. Wong, „Near-Infrared Emitting Materials via Harvesting Triplet Excitons: Molecular Design, Properties, and Application in Organic Light Emitting Diodes,“ *Advanced Optical Materials*, Bd. 6, Nr. 18, p. 1800466, 2018.
- [59] J. Yuan, R. Chen, X. Tang, Y. Tao, S. Xu, L. Jin, C. Chen, X. Zhou, C. Zheng und W. Huang, „Direct population of triplet excited states through singlet–triplet transition for visible-light excitable organic afterglow,“ *Chem. Sci.*, Nr. 10, pp. 5031-5038, 2019.
- [60] X. Zhang, Y. Hou, X. Xiao, X. Chen, M. Hu, X. Geng, Z. Wang und J. Zao, „Recent development of the transition metal complexes showing strong absorption of visible light and long-lived triplet excited state: From molecular structure design to photophysical properties and applications,“ *Coordination Chemistry Reviews*, Nr. 417, 2020.

- [61] H. Locke, Bis(bis(8-quinoloyl)amide)metal(II) complexes for organic electronics, Gießen, 2020.
- [62] G. Kinunda und D. Jaganyi, „Understanding the electronic and p-conjugation roles of quinoline on ligand substitution reactions of platinum(II) complexes,“ *Transition Met Chem*, 2014.
- [63] M. C. DeRosa und R. J. Crutchley, „Photosensitized singlet oxygen and its applications,“ *Coordination Chemistry Reviews*, Nr. 233-234, pp. 351-371, 2002.
- [64] C. Schweitzer und R. Schmidt, „Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen,“ *Chem. Rev*, Nr. 103, p. 1685–1758, 2003.
- [65] K. Wilma, T. Unger, S. Tuncel Kostakoğlu, M. Hollfelder, C. Hunger, A. Lang, A. Gürek, M. Thelakkat, J. Köhler, A. Köhler, S. Gekle und R. Hildner, „Supporting Information for Excited State Dynamics and Conformations of a Cu(II)-Phthalocyanine-Perylenebisimide Dyad,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Nr. 19, pp. 22169-22176, 2017.
- [66] X.-F. Zhang und H.-J. Xu, „Influence of halogenation and aggregation on photosensitizing properties of zinc phthalocyanine (ZnPC),“ *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Nr. 89, pp. 3347-3351, 1993.
- [67] H. Moons, Ł. Łapok, A. Loas, S. Van Doorslaer und S. M. Gorun, „Synthesis, X-ray Structure, Magnetic Resonance, and DFT Analysis of a Soluble Copper(II) Phthalocyanine Lacking C-H Bonds,“ *Inorg. Chem.*, Nr. 49, p. 8779–8789, 2010.
- [68] P. Vincett, E. Voigt und K. Rieckhoff, „Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines,“ *J. Chem. Phys.*, Nr. 55, pp. 4131-4140, 1971.
- [69] T. H. Q. Nguyen, M. Schäfer, M. Pelmus, S. M. Gorun und D. Schlettwein, „Electron and Ion Transport in Mixed Electrochromic Thin Films of Perfluorinated Phthalocyanines,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 377, Nr. 138065, 2021.
- [70] F. Abbasi, S. M. B. Ghorashi, P. Eskandarian und H. Zabolian, „Investigating the effect of copper phthalocyanine-emitting dopant on production of near-infrared organic light-emitting diodes,“ *J Mater Sci: Mater Electron*, Nr. 33, pp. 10494-10503, 2022.
- [71] C. Li, L. Zhang, M. Yang, H. Wang und Y. Wang, „Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine,“ *PHYSICAL REVIEW A*, Nr. 49, 1994.
- [72] M. Wojdyła, M. Rębarz, B. Derkowska, W. Bała, Z. Essaidi und M. Bakasse, „The Temperature Dependence of Photoluminescence and Absorption Spectra of MPc (M = Zn, Co, Mg, Cu) Thin Films,“ in *ICTON Mediterranean Winter Conference*, 2007.

- [73] L. Graf, K. Ortstein, L. P. Doctor, M. Naumann, J. Beyer, J. Heitmann, K. Leo und M. Knupfer, „New charge-transfer states in blends of ZnPC with F8ZnPC,“ *AIP Advances* 11, Nr. 025230, 2021.
- [74] S. T. Hammer, *Influence of Crystal Structure on Excited States in Crystalline Organic Semiconductors*, Würzburg, 2020.
- [75] K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto und Y. Inuishi, „Emission Spectra of Phthalocyanine Crystals,“ *Journal of the Physical Society of Japan*, Bd. 2, Nr. 34, 1973.
- [76] H. Zhu, Y. Li, J. Chen, M. Zhou, Y. Niu, X. Zhang, Q. Guo, S. Wang, G. Yang und A. Xia, „Excited-State Deactivation of Branched Phthalocyanine Compounds,“ *ChemPhysChem*, Nr. 16, p. 3893 – 3901, 2015.
- [77] E. R. Menzel und K. J. Jordan, „Fluorescence of solid metal-free Phthalocyanine,“ *Chemical Physics*, pp. 223-229, 1978.
- [78] J. R. Hurst, J. D. McDonald und G. B. Schuster, „Lifetime of singlet oxygen in solution directly terminated by laser spectroscopy,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 7, Nr. 104, pp. 2065-2067, 1982.
- [79] A. Schürmann, B. Luerßen, D. Mollenhauer, J. Janek und D. Schröder, „Singlet Oxygen in Electrochemical Cells: A Critical Review of Literature and Theory,“ *Chem. Rev.* Bd. 20, Nr. 121, p. 12445–12464, 2021.
- [80] W. Tian, L. Deng, S. Jin, H. Yang, R. Cui, Q. Zhang, S. Wenbo, C. Zhang, X. Yuan und G. Sha, „Singlet Oxygen Phosphorescence Lifetime Imaging Based on a Fluorescence Lifetime Imaging Microscope,“ *The Journal of Physical Chemistry A*, Bd. 14, Nr. 119, pp. 3393-3399, 2015.
- [81] O. Chiarelli-Neto, C. Pavani, A. S. Ferreira, A. F. Uchoa, D. Severino und M. S. Baptista, „Generation and suppression of singlet oxygen in hair by photosensitization of melanin,“ *Free Radical Biology & Medicine*, Bd. 6, Nr. 51, pp. 1195-1202, 2011.
- [82] J. S. Wilson, R. J. Wilson, R. H. Friend, A. Köhler, M. K. Al-Suti, M. R. A. Al-Mandhary und M. S. Khan, „Polarization of singlet and triplet excited states in a platinum-containing conjugated polymer,“ *PHYSICAL REVIEW B*, Nr. 67, 2003.
- [83] A. Y. Joe, J. A. Jauregui, K. Pistunova, A. M. Valdivia, Z. Lu, D. S. Wild, G. Scuri, K. De Greve, R. J. Gelly, Y. Zhou, J. Sung, A. Sushko, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Smirnov, M. D. Lukin, P. Hongkun und P. Kim, „Electrically controlled emission from singlet and triplet exciton species in atomically thin light emitting diodes,“ *Physical Review B*, Bd. 103, Nr. 16, 2021.

- [84] Y. Ikeda, H. Konami, M. Hatano und K. Mochizuki, „Synthesis of Non-Symmetrically Benzo-Substituted Phthalocyanines and Their Electronic Spectra,“ *Chemistry Letters*, p. 763–766, 1992.
- [85] D. Wohrle und V. Schmidt, „Octabutoxyphthalocyanine, a new electron donor,“ *J. CHEM. SOC. DALTON TRANS.*, p. 549–551, 1988.
- [86] Hamamatsu Photonics K.K. and its affiliates, „Principle of quantum yield measurement,“ [Online]. Available: <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/photometry-systems/luminescence-efficiency-measurement-system/quantaurus-qy/measurement-principle.html>. [Zugriff am 20 07 2022].
- [87] A. Schmillen und R. Legler, „Group II: Atomic and Molecular Physics: Luminescence of organic substances,“ *Lambolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*, Nr. 3, 1967.
- [88] L. Edwards und M. Gouterman, „Porphyrins: XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines,“ *Journal of Molecular Spectroscopy*, Nr. 33, p. 292–310, 1970.
- [89] N. Kobayashi, N. Sasaki, Y. Higashi und T. Osa, „Regiospecific and Nonlinear Substituent Effects on the Electronic and Fluorescence Spectra of Phthalocyanines,“ *Inorg. Chem.*, Nr. 34, pp. 1636-1637, 1995.
- [90] T. Nyokong, Z. Gasyna und M. J. Stillman, „[ZnPc(1-)].cntdot.+ , Analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectra of zinc phthalocyanine and the .pi.-cation-radical species,“ *Inorg. Chem.*, Nr. 26, pp. 1087-1095, 1987.
- [91] K. C. L. E. 7. Edinburgh Instruments Ltd. 2 Bain Square, „Technical Note: Detection of Singlet Oxygen,“ [Online]. Available: <https://www.edinst.com/singlet-oxygen-detection/>. [Zugriff am 17 09 2022].

10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir beim Erstellen dieser Arbeit und in der langen Zeit bis dahin geholfen haben.

Zunächst möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Freundin Sophie und allen Freunden bedanken, die mich in der Zeit vom Beginn des Studiums bis jetzt begleitet haben und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kommilitonen bedanken, die mit mir das Studium angefangen haben und mit mir bis zum Ende durchgehalten haben. Besonderer Dank gilt dabei Max, der mir bei vielen Problemen weitergeholfen hat, aber auch Lea, Jonte und Michel haben erheblich dazu beigetragen, das teils sehr frustrierende Studium mit Freude zu füllen und mit Erfolg abzuschließen.

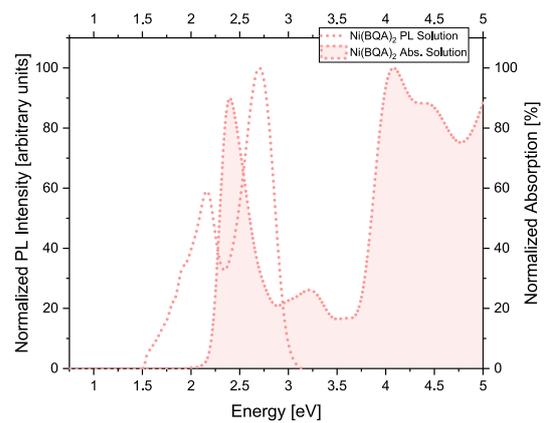
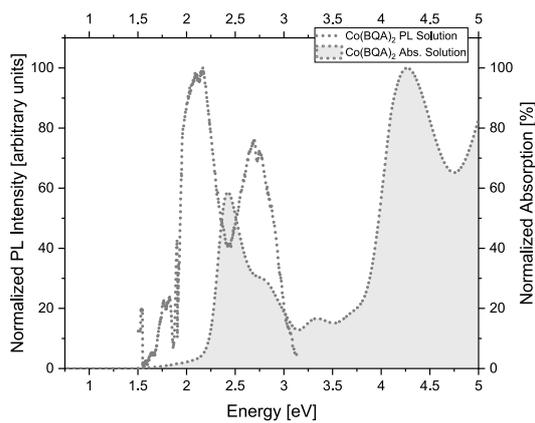
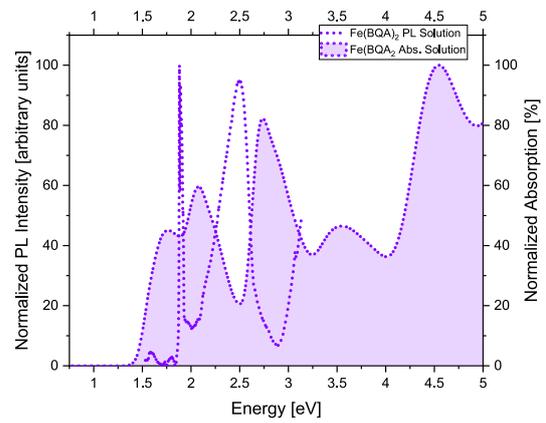
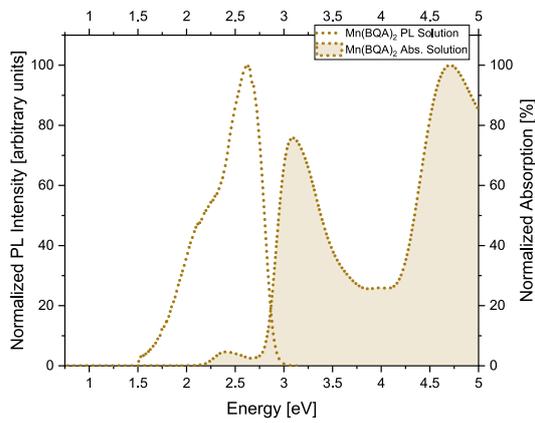
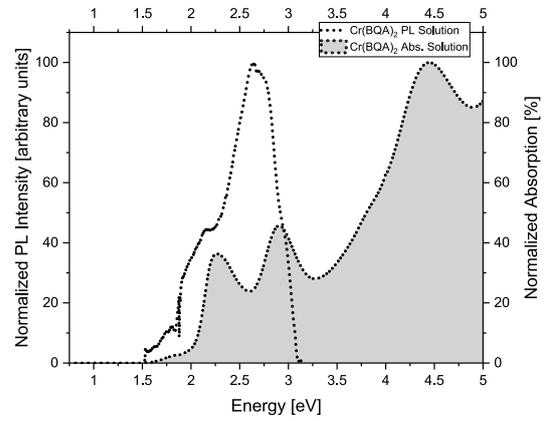
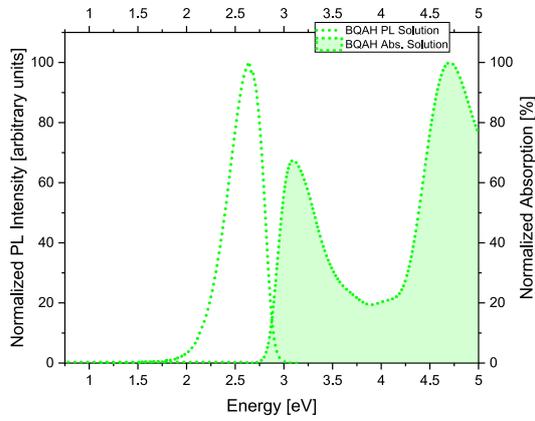
Bedanken möchte ich mich auch bei Thi Hai Quyen Nguyen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schlettwein, die mir bei der Arbeit mit Phthalocyaninen mit Tipps, Diskussionen und Organisation zur Seite stand. Finn Wilming aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schreiner hat das BQAH und die Metall-BQA-Komplexe hergestellt und mir bei Fragen immer weitergeholfen.

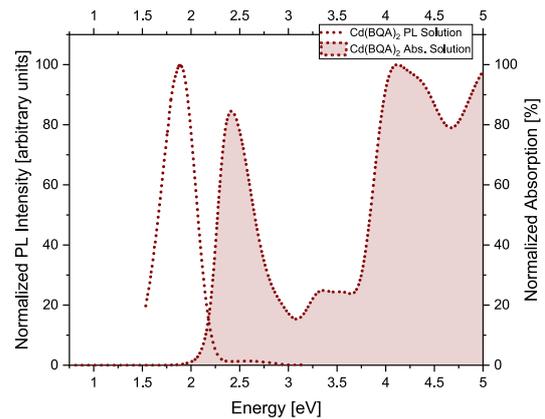
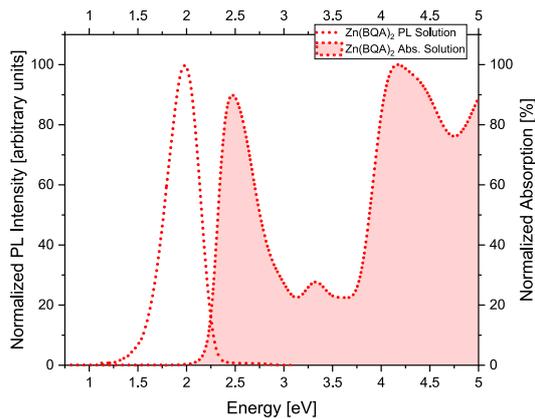
Besonderer Dank gilt natürlich allen meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Spektroskopie und Optik. Danke, dass ihr mich als Neuling, der am Anfang noch gar keine Ahnung hatte, direkt in die Arbeitsgruppe integriert habt. Mit euch allen zusammenzuarbeiten war phantastisch und ich werde es vermissen. Besonders bedanken möchte ich mich bei Woldemar Niedenthal, der mir den Umgang mit organischen Materialien und die Arbeit mit Chemikalien gezeigt hat. Nils Mengel hat mir am Anfang viel gezeigt und erklärt, wodurch ich gut in die Arbeit im Labor einsteigen konnte. Florian Dobener war bei Softwareproblemen der Versuchsaufbauten immer zur Stelle und konnte schnell weiterhelfen. Felix Schäfer hat mir besonders bei der Bedienung des Verstärkersystems geholfen, wodurch die zeitaufgelösten Messungen an Phthalocyaninen möglich wurden. Jurek Lange hat mir bei Fragen und Problemen immer weitergeholfen, auch wenn sie gar nichts mit seinen Projekten zu tun hatten. Ganz besonders möchte ich aber Prof. Dr. Detlev Hofmann danken, der mir die Promotion ermöglicht hat. Er war bei Fragen und Problemen immer ansprechbar und hat mit mir auch über die wildesten Theorien diskutiert und bei Problemen schnell weitergeholfen. Auch allen anderen Kollegen, die ich jetzt nicht namentlich genannt habe möchte ich für die schöne Zeit, die gute Zusammenarbeit und die Hilfsbereitschaft danken. Ohne euch wäre vieles nicht möglich gewesen.

Letztlich noch ein besonderer Dank an meinen zukünftigen Doktorvater Prof. Dr. Sangam Chatterjee. Danke, dass du mich in die Arbeitsgruppe aufgenommen hast, wenn nötig ansprechbar warst und mir weitergeholfen hast. Vieles, was du mir gesagt hast, habe ich im ersten Moment nicht richtig verstanden und dadurch auch einige Fehler wiederholt. Das ist mir besonders klargeworden, als ich begonnen habe die Arbeit zu schreiben. Danke, dass du trotzdem immer ein offenes Ohr hattest und versucht hast mir weiter zu helfen. Du hast viel für mich getan und dafür bin ich dir sehr dankbar.

11 Anhang

11.1 Emissions- und Absorptionsspektren von BQAH und Metall-BQA-Komplexen im Lösung





11.2 Peakpositionen der Emissions- und Absorptionsbanden verschiedener BQA-Komplexe in Lösung

	Peakposition Absorption		Peakposition Emission	
	In dieser Arbeit	Literatur	In dieser Arbeit	Literatur
BQAH	3.09 eV (401 nm), 3.66 eV (339 nm), 4.05 eV (306 nm), 4.70 eV (264 nm) in THF	2.58 eV (480 nm), 3.16 eV (396 nm), 3.66 eV (339 nm), in ACN; 3.03-3.14 eV (395-408 nm) in HEX; 3.07 eV (404 nm) in DCM; 3.10 eV (400 nm) in AC, ETH, MTH [52]; 3.10 eV (400 nm) in DMF [46]; 3.12 eV (397 nm), 4.69 eV (264 nm), 5.79 eV (214 nm) in CAN [56]; 3.10 eV (400 nm) in DCM [19]	2.15 eV (577 nm) 2.64 eV (470 nm) in THF	2.60 eV (477 nm) in ACN; 2.87 eV (432 nm) in HEX; 2.64 eV (469 nm) in DCM; 2.62 eV (472 nm) in AC; 2.72 eV (456 nm) in PRP; 2.71 eV (458 nm) in ETH; 2.72 eV (456 nm) in ETG; 2.72 eV (456 nm) in MTH; [52]
Zn(BQA) ₂	2.48 eV (501 nm), 2.95 eV (420 nm), 3.33 eV (372 nm), 4.17 eV (297 nm), 4.45 eV (279 nm) in THF	2.47 eV (503 nm) in DCM; 2.50 eV (497 nm) in ACN; 2.52 eV (493 nm) in MTH;	1.48 eV (838 nm) 1.75 eV (709 nm) 1.98 eV (627 nm) 2.69 eV (462 nm) in THF	2.08 eV (595 nm) in DCM; 2.05 eV (606 nm) in ACN; 2.06 eV (602 nm) in MTH; [52]

3.35 eV (370 nm)
 4.13-4.28 eV
 (290-300 nm)
 [52];
 2.48 (500 nm) in
 DMF [46]

Tabelle 3: Emissions- und Absorptionsbanden von BQAH und Zn(BQA)₂

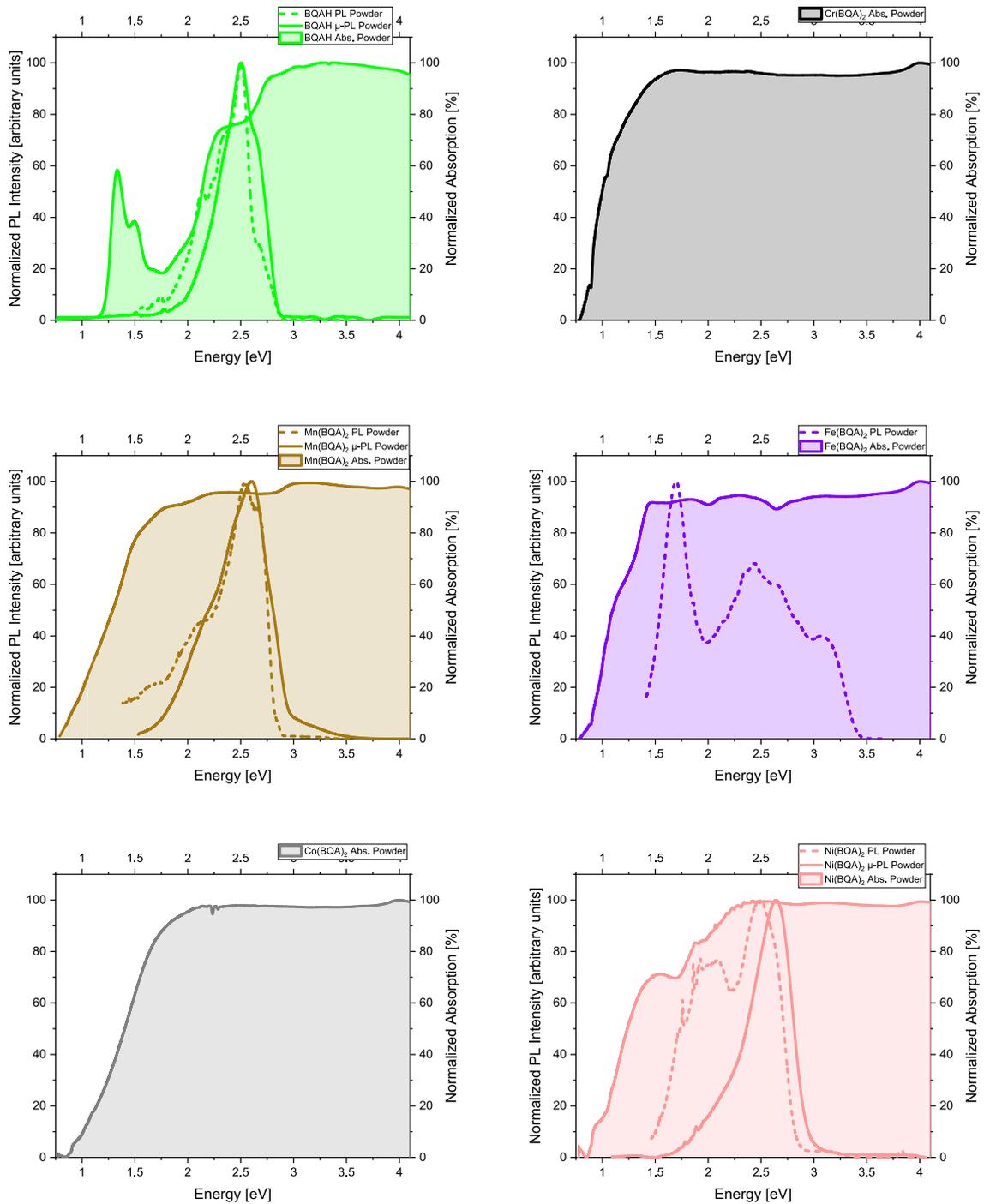
Nebenmaxima sind grau hinterlegt.

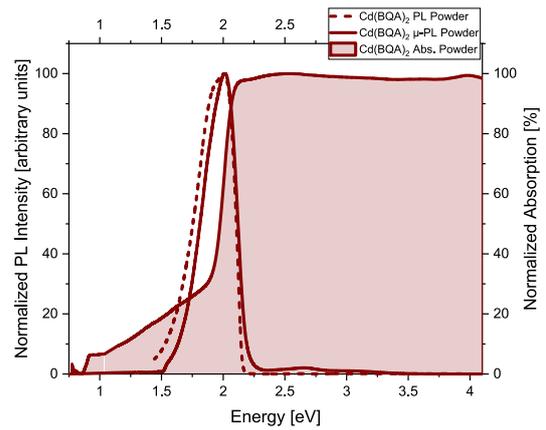
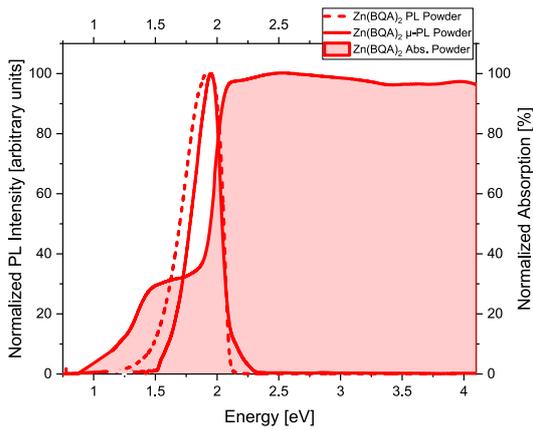
	Peakposition Absorption		Peakposition Emission	
	Gemessen		Gemessen	Errechnet
Cr(BQA) ₂	4.43 eV		2.96 eV	
	3.83 eV		2.65 eV	2.62 eV
	2.91 eV		2.13 eV	1.94 eV
	2.27 eV		1.91 eV	
	1.80 eV			
Mn(BQA) ₂	4.70 eV		2.62 eV	2.65 eV
	3.99 eV		2.09 eV	2.07 eV
	3.62 eV			
	3.09 eV			
	2.42 eV			
Fe(BQA) ₂	4.54 eV		2.65 eV	
	3.55 eV		2.50 eV	
	2.74 eV		1.90 eV	
	2.08 eV	(Unge- nau, eventuell wegen		
	1.76 eV	Reabsorption)		
Co(BQA) ₂	4.26 eV		2.64 eV	
	3.31 eV		2.06 eV	
	2.89 eV	(Unge- nau, eventuell wegen		
	2.42 eV	Reabsorption)		
Ni(BQA) ₂	4.46 eV		2.69 eV	2.62 eV
	4.08 eV		2.16 eV	1.95 eV
	3.22 eV			
	2.97 eV			
	2.41 eV			
Cd(BQA) ₂	4.39 eV		2.64 eV	2.62 eV
	4.11 eV		1.89 eV	1.90 eV
	3.32 eV			
	2.93 eV			
	2.42 eV			

Tabelle 4: Emissions- und Absorptionsbanden von verschiedenen BQA-Komplexen in Lösung

Nebenmaxima sind grau hinterlegt. Neben den Peakpositionen, die aus den gemessenen Spektren ermittelt wurden, sind auch die berechneten Peakpositionen angegeben. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme von auf-tretender Reabsorption, wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben. Als Lösungsmittel wurde THF verwendet.

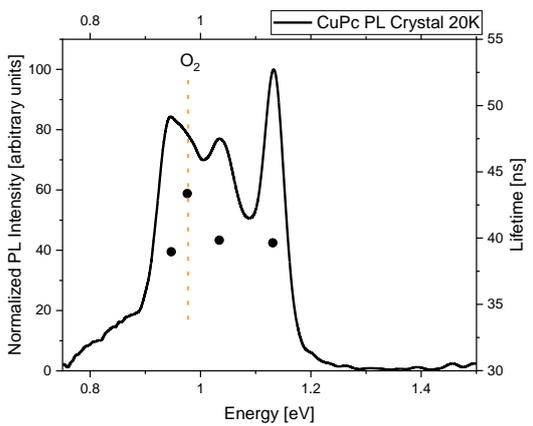
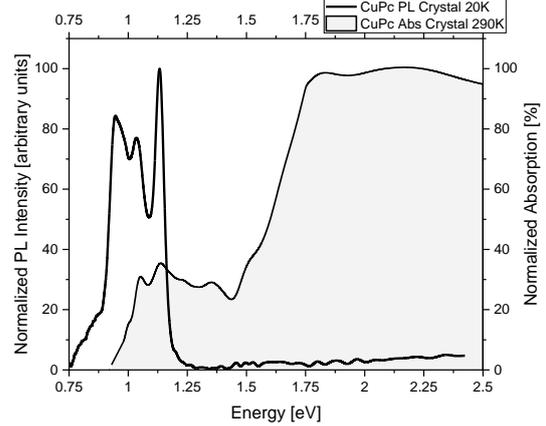
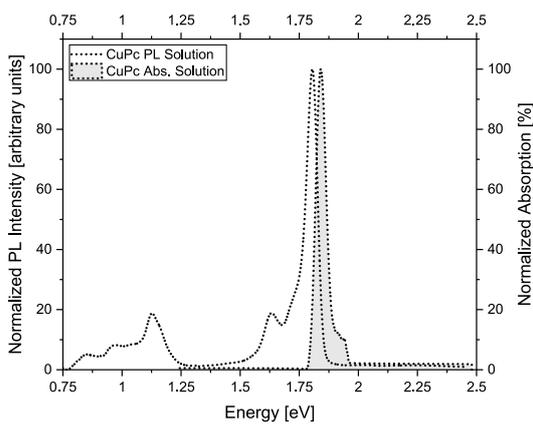
11.3 Emissions- und Absorptionsspektren von Metall-BQA-Komplexen als Festkörper

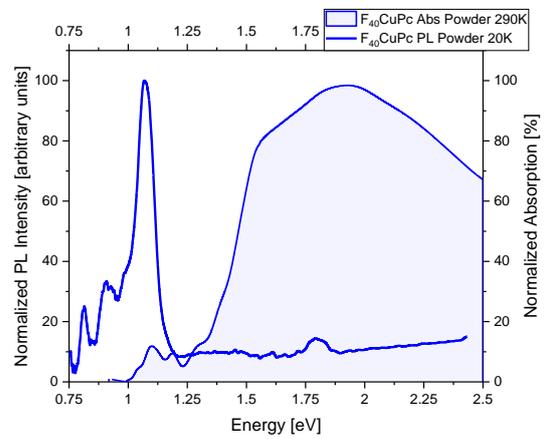
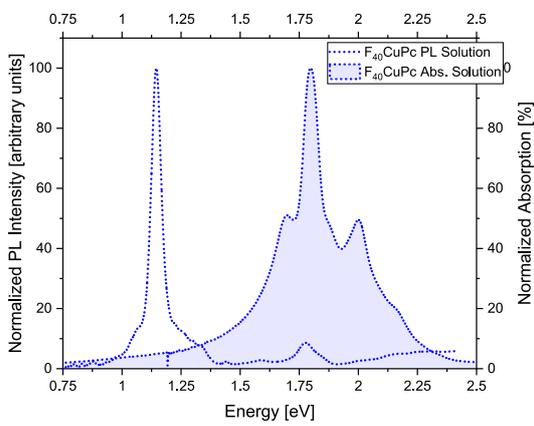
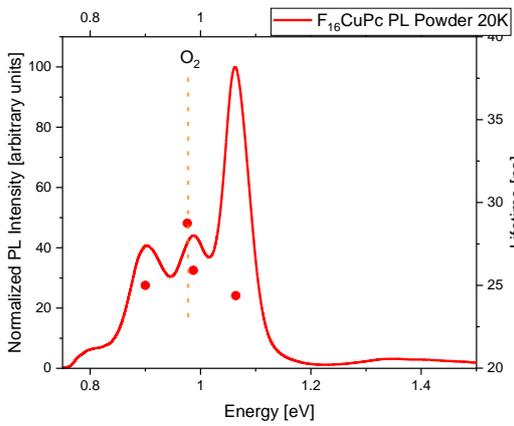
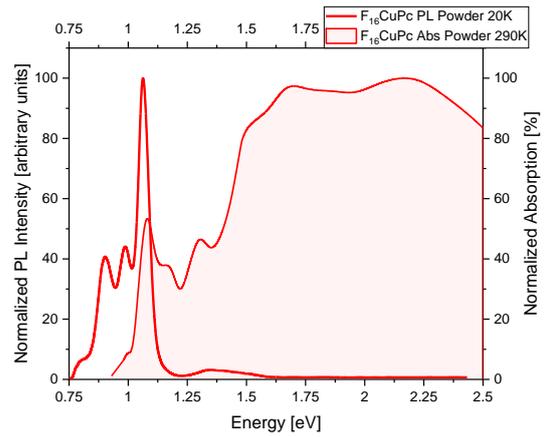
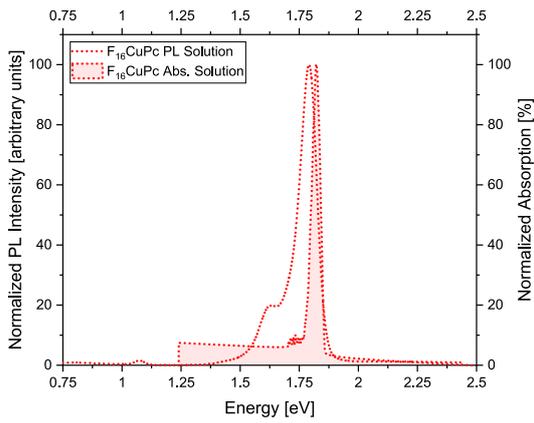


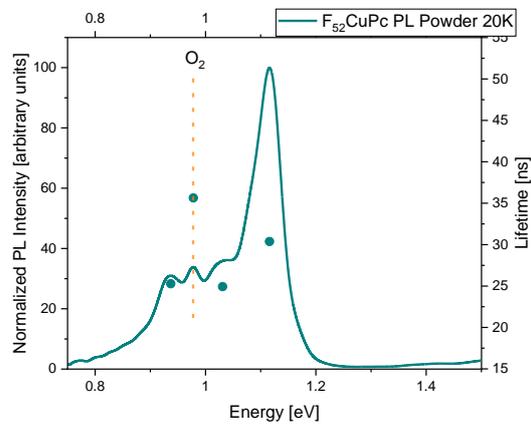
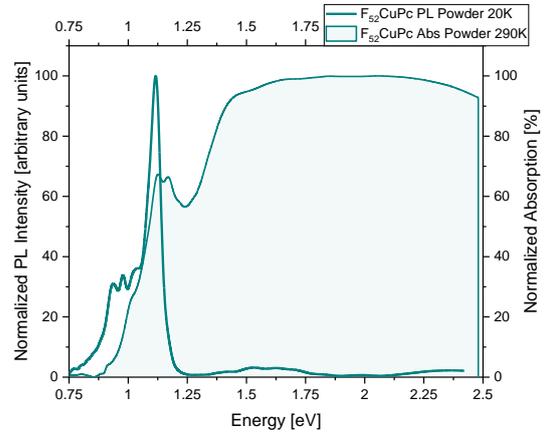
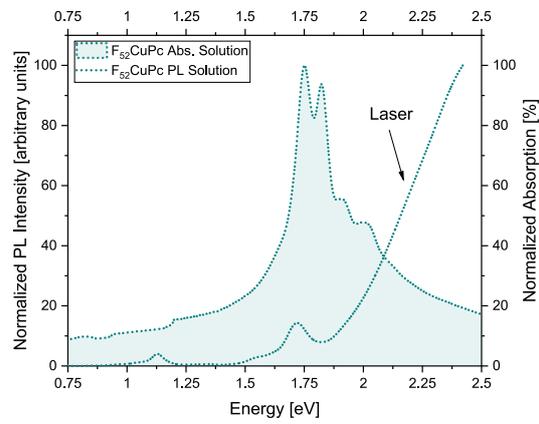
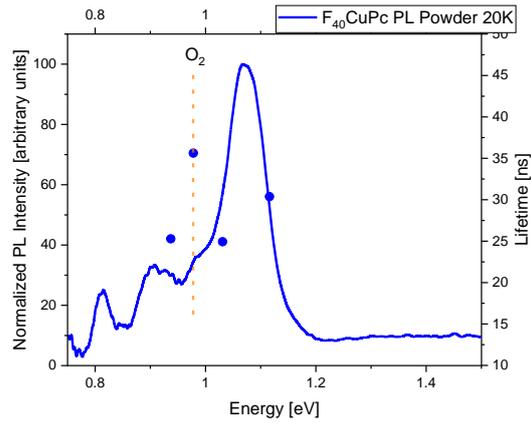


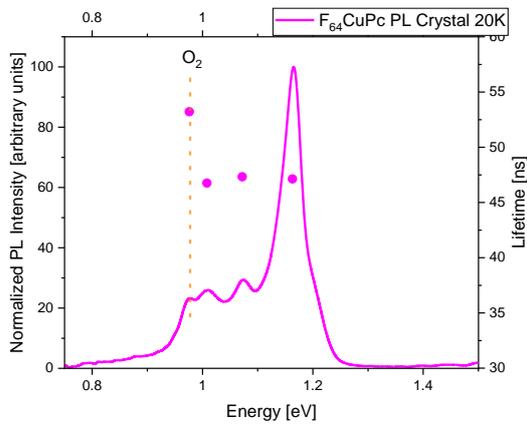
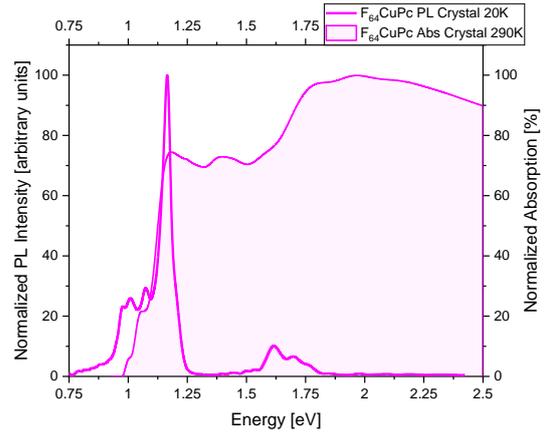
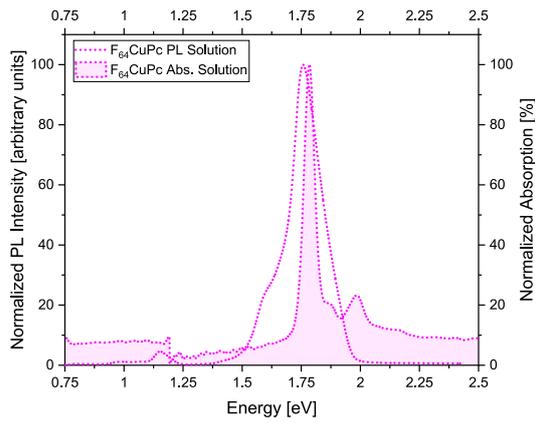
11.4 Emissions- und Absorptionsspektren von Metall-Phthalocyaninen mit Kupfer als Zentralatom

Die Position der Emission von Singulett-Sauerstoff ist in den Abbildungen, in denen auch die Lebensdauern der Emissionspeaks (Punkte) angegeben sind, gekennzeichnet.









11.5 Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen in Lösung

	Absorption		Emission	
	Peakposition	Halbwertsbreite	Peakposition	Halbwertsbreite
CuPc	1.841 eV	0.055 eV	1.806 eV 1.734 eV 1.629 eV	0.055 eV
F ₁₆ CuPc	1.824 eV	0.048 eV	1.79 eV 1.626 eV	0.088 eV 0.119 eV
F ₄₀ CuPc	1.687 eV 1.795 eV 1.879 eV 2.000 eV 2.160 eV	0.056 eV	1.773 eV	0.081 eV
F ₅₂ CuPc	1.753 eV 1.825 eV 1.911 eV 2.016 eV		1.72 eV	0.084 eV
F ₆₄ CuPc	1.783 eV 1.872 eV 1.983 eV	0.059 eV	1.761 eV 1.612 eV	0.144 eV 2 Peaks? 0.112 eV

Tabelle 5: Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen in Lösung

Nebenmaxima sind grau hinterlegt.

11.6 Peakposition und Halbwertsbreite der Emissionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper

	Emission	
	Peakposition	Halbwertsbreite
CuPc	1.131 eV	0.0433 eV
	1.034 eV	0.0844 eV
	0.947 eV	0.0671 eV
F ₁₆ CuPc	1.064 eV	0.0492 eV
	0.987 eV	0.0523 eV
	0.900 eV	0.0673 eV
	0.799 eV	0.0384 eV
F ₄₀ CuPc	1.070 eV	0.0731 eV
		2 Peaks?
	0.990 eV	0.0434 eV
	0.907 eV	0.0657 eV
F ₅₂ CuPc	0.809 eV	0.0214 eV
	1.116 eV	0.0715 eV
	1.029 eV	
	0.976 eV	
F ₆₄ CuPc	0.937 eV	
	1.163 eV	0.0539 eV
	1.072 eV	0.0498 eV
	1.008 eV	

Tabelle 6: Peakposition und Halbwertsbreite der Emissionsbanden von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper

Nebenmaxima sind grau hinterlegt.

11.7 Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks

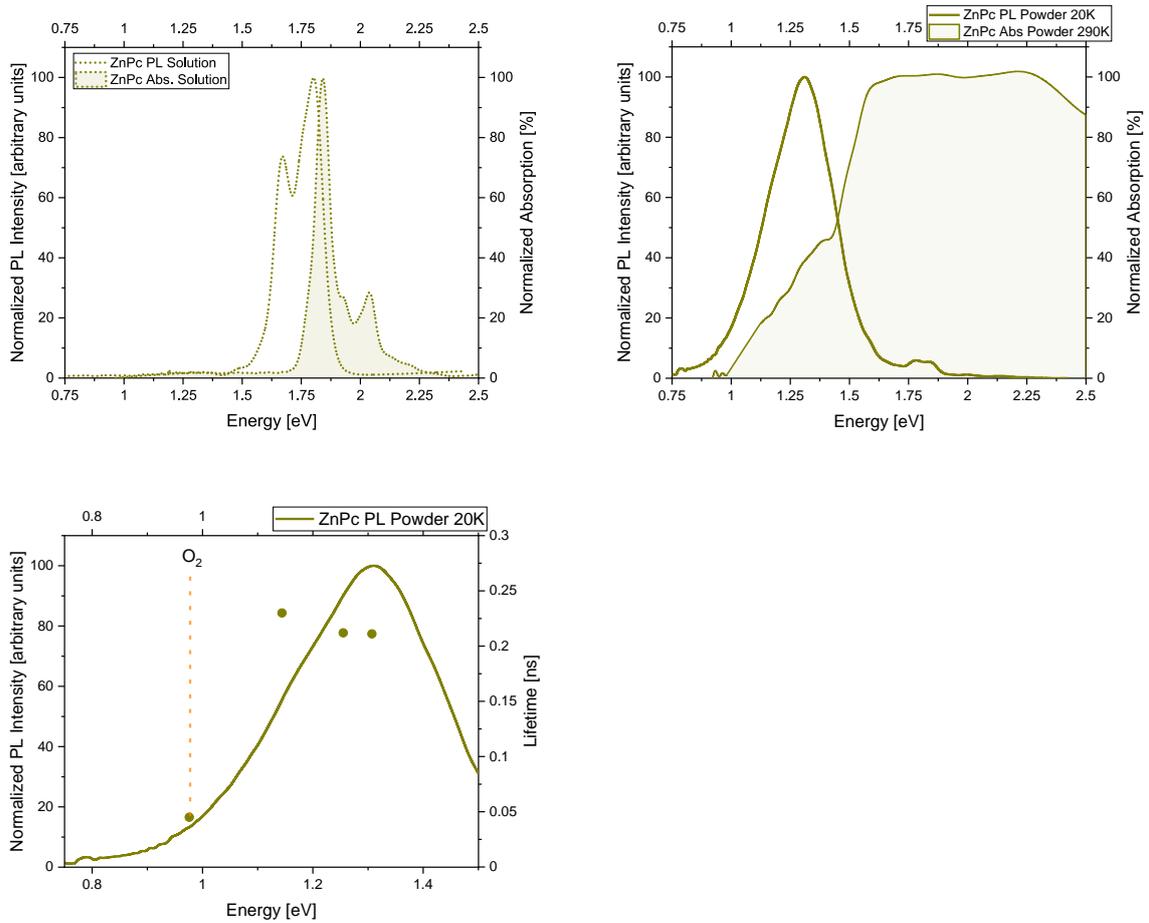
	Emissions- lebensdauer	Singulett- Sauerstoff- Lebensdauer	Quanten- effizienz	Strahlende Lebensdauer	Nicht strahlende Lebensdauer
CuPc	39.64 ns	43.36 ns	3.40‰	11.66 μs	39.78 ns
F ₁₆ CuPc	24.38 ns	28.75 ns	2.92‰	8.35 μs	24.45 ns
F ₄₀ CuPc	23.58 ns	26.27 ns	2.06‰	11.44 μs	23.63 ns
F ₅₂ CuPC	30.37 ns	31.11 ns	3.51‰	5.65 μs	30.48 ns

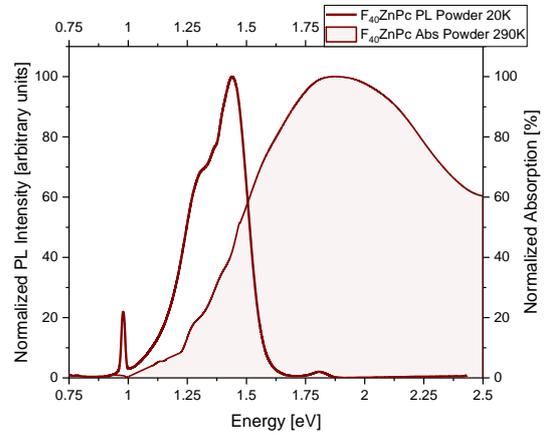
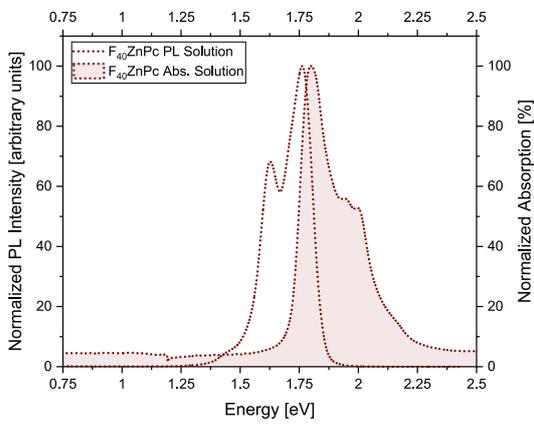
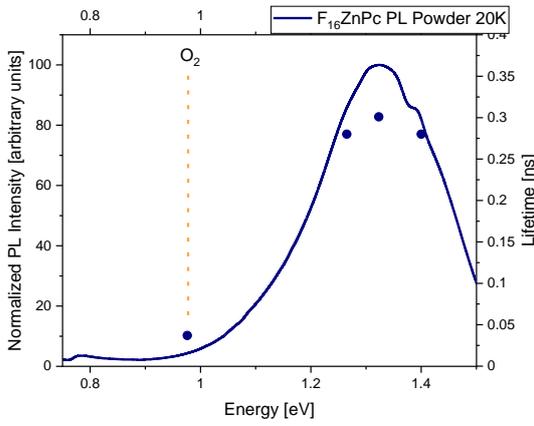
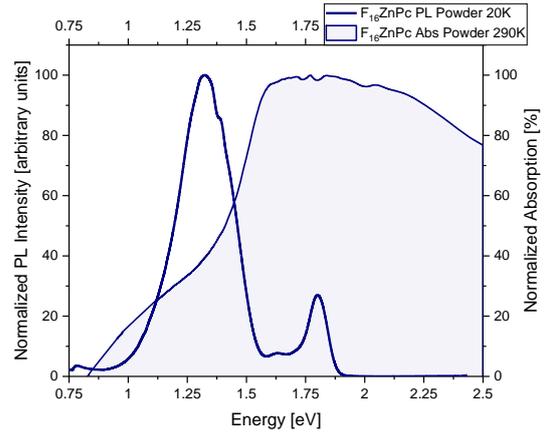
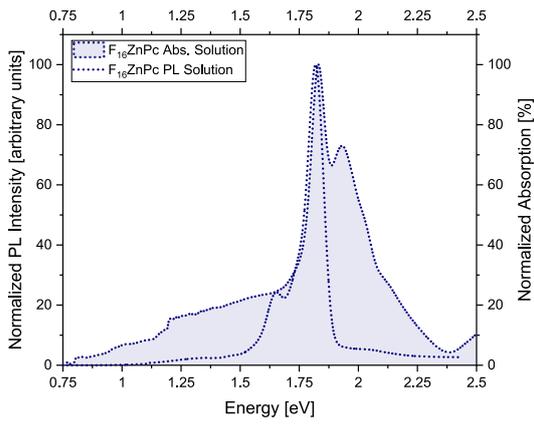
$F_{64}\text{CuPc}$	47.13 ns	53.22 ns	17.34 ‰	2.72 μs	47.96 ns
---------------------	----------	----------	---------	--------------------	----------

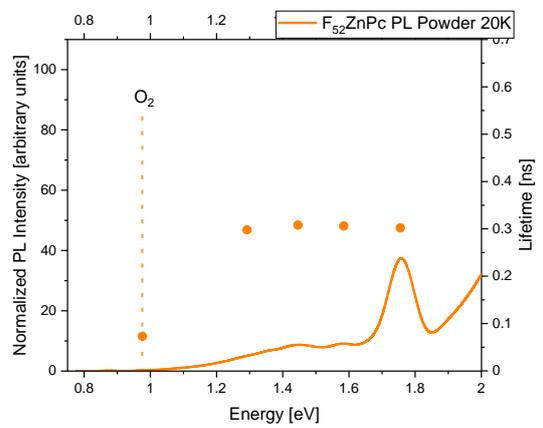
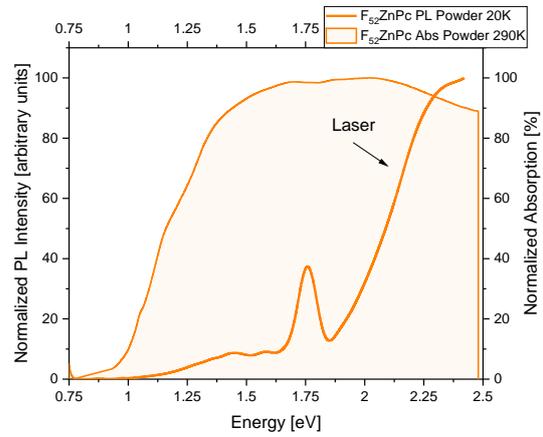
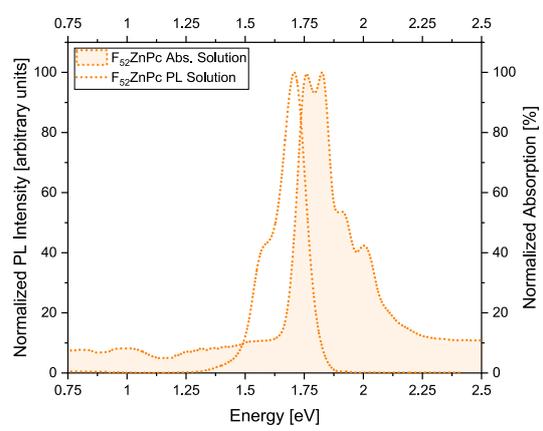
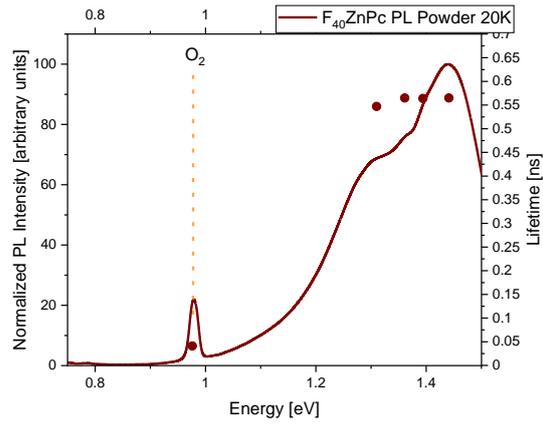
Tabelle 7: Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Kupfer-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks

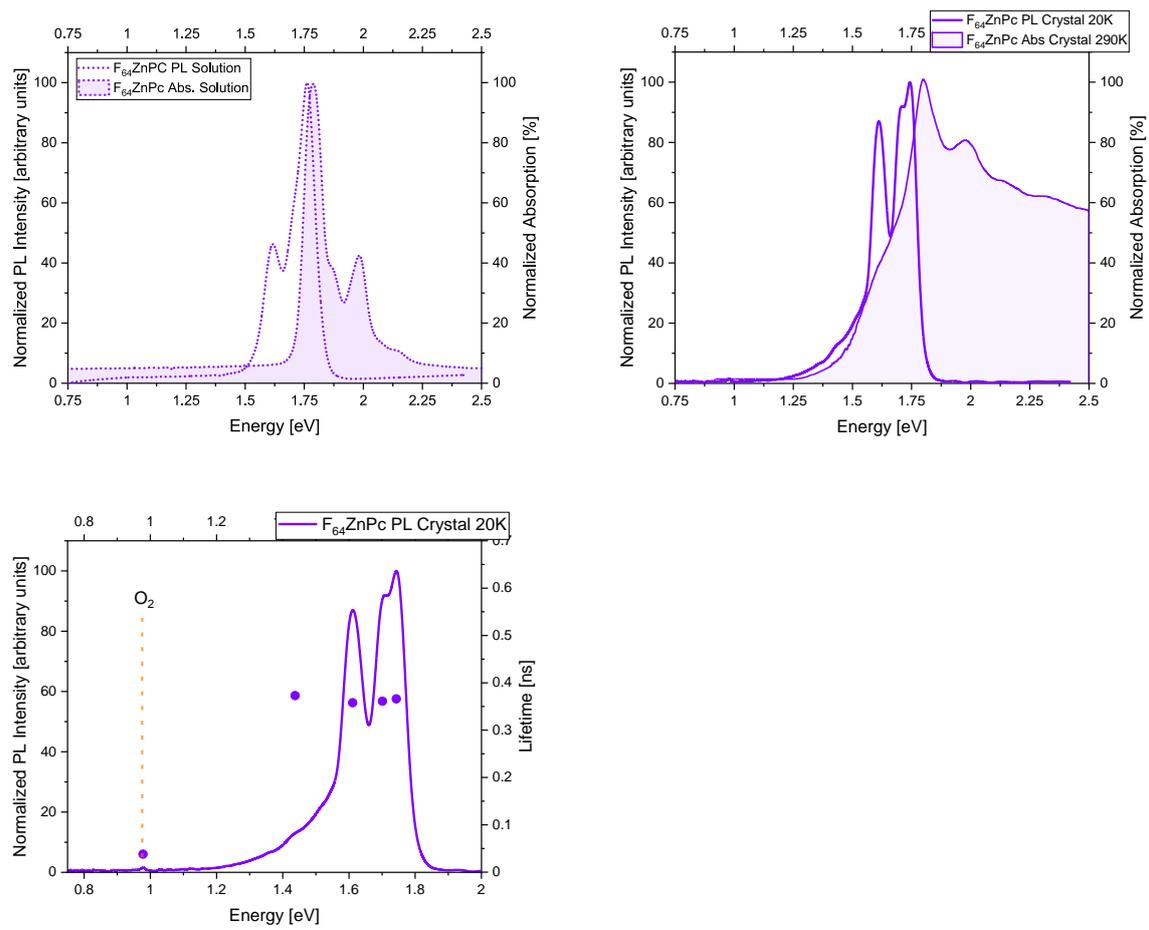
11.8 Emissions- und Absorptionsspektren von Metall-Phthalocyaninen mit Zink als Zentralatom sowie Emissionsspektren mit Lebensdauer

Die Position der Emission von Singulett-Sauerstoff ist in den Abbildungen, in denen auch die Lebensdauern der Emissionspeaks angegeben sind, gekennzeichnet.









11.9 Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Zink-Phthalocyaninen in Lösung

	Absorption		Emission	
	Peakposition	Halbwertsbreite	Peakposition	Halbwertsbreite
ZnPc	1.84 eV 1.928 eV 2.037 eV 2.215 eV	0.0751 eV 0.0755 eV	1.801 eV 1.671 eV	0.0903 eV 0.1018 eV
F ₁₆ ZnPc	1.83 eV 1.933 eV 2.02 eV 2.12 eV	0.0801 eV	1.811 eV 1.653 eV	0.0834 eV 0.1017 eV
F ₄₀ ZnPc	1.80 eV 1.944 eV 2.00 eV 2.165 eV	0.1176 eV	1.763 eV 1.626 eV	0.0914 eV 0.1081 eV
F ₅₂ ZnPc	1.76 eV 1.825 eV 1.917 eV 2.01 eV	0.075 eV	1.706 eV 1.58 eV	0.129 eV
F ₆₄ ZnPc	1.78 eV 1.872 eV 1.980 eV 2.146 eV	0.081 eV 0.0348 eV	1.762 eV 1.614 eV	0.0849 eV 0.1084 eV

Tabelle 8: Peakposition und Halbwertsbreite der Emissions- und Absorptionsbanden von Zink-Phthalocyaninen in Lösung

Nebenmaxima sind grau hinterlegt.

11.10 Peakposition der Emissionsbanden von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper

	Emission Peakposition		Emission Peakposition
ZnPc	1.438 eV	F ₅₂ ZnPc	1.756 eV
	1.397 eV		1.581 eV
	1.359 eV		1.441 eV
	1.307 eV		
	1.144 eV		
F ₁₆ ZnPc	1.446 eV	F ₆₄ ZnPc	1.743 eV
	1.400 eV		1.701 eV
	1.364 eV		1.612 eV
	1.323 eV		
	1.265 eV		
F ₄₀ ZnPc	1.441 eV		
	1.398 eV		
	1.361 eV		
	1.310 eV		

Tabelle 9: Peakposition der Emissionsbanden von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper

Nebenmaxima sind grau hinterlegt.

11.11 Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks

	Emissions- lebensdauer	Singulett- Sauerstoff- Lebensdauer	Quanten- effizienz	Strahlende Lebensdauer	Nicht strahlende Lebensdauer
ZnPc	0.211 ns	0.045 ns	5.37‰	39.29 ns	0.212 ns
F ₁₆ ZnPc	0.301 ns	0.037 ns	9.00‰	34.44 ns	0.304 ns
F ₄₀ ZnPc	0.565 ns	0.041 ns		14.51 ns	0.588 ns
F ₅₂ ZnPc	0.311 ns	0.073 ns	3.87‰	78.03 ns	0.303 ns
F ₆₄ ZnPc	0.362 ns	0.038 ns	11.35‰	31.89 ns	0.366 ns

Tabelle 10: Emissionslebensdauer und Quantenausbeute von Zink-Phthalocyaninen als Festkörper, Angabe der Lebensdauer des Singulett-Sauerstoff Peaks