

# Anregungsprozesse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen für Energieanwendungen

(Excitation processes in polycyclic aromatic hydrocarbons for energy applications)

Dissertation  
Zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)



Vorgelegt dem  
Fachbereich 07 – Mathematik und Informatik, Physik  
und Geographie der Justus-Liebig-Universität Gießen

am

26.01.2022

von  
Woldemar Niedenthal

Betreuung durch  
Prof. Dr. Sangam Chatterjee

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir eine Hilfe bei der Anfertigung dieser Dissertation und meiner akademischen Laufbahn waren. Bei den folgenden Personen und Personengruppen möchte ich mich explizit bedanken:

Als Erstes möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Danke für den emotionalen Halt, den Ihr mir gegeben habt. Ein besonderer Dank gilt dabei meiner Schwester Eleonore Widmaier und meiner Schwägerin Lara-Marie Niedenthal. Ihr habt nicht nur emotionalen Beistand geleistet, sondern diese Arbeit aktiv auf Rechtschreibung geprüft. Dafür bin ich Euch wirklich etwas schuldig.

Zudem möchte ich mich bei meinen Kommilitonen bedanken, die gemeinsam mit mir das Bachelor-Studium angefangen haben und bis hin zur Promotion denselben Weg wie ich gegangen sind. Danke Pascal Henkel, Hendrik Hemmelmann und Erdogan Celik. Es war eine schöne Zeit mit Euch.

Meinen Kollegen aus dem GRK möchte ich ebenfalls danken. Insbesondere meinen Kooperationspartnern Dennis S. Pietruschka und Finn Wilming. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Natürlich gebührt meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Spektroskopie und Optik ein besonderer Dank. Das Arbeitsumfeld, welches auf Euch zurückzuführen ist, war einfach fantastisch und ich werde es vermissen, mit Euch zusammenzuarbeiten. Besonders möchte ich mich bei Dr. Florian Dobener, Dr. Philip Klement und Prof. Dr. Detlev Hofmann bedanken. Unabhängig von der Fragestellung, die ich hatte, konntet Ihr drei mir immer Hilfestellung leisten und gute Ratschläge geben.

Meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Bernd M. Smarsly möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Sie haben mich während meines gesamten Grundstudiums begleitet. Danke Prof. Smarsly! Ohne Sie wäre ich heute wahrscheinlich nicht, wo ich bin.

Zu guter Letzt geht ein besonderer Dank an meinem zukünftigen Doktorvater Prof. Dr. Sangam Chatterjee. Danke Sangam, dass Du mich in der Arbeitsgruppe Spektroskopie und Optik aufgenommen hast. Ich habe die Arbeit mit und für Dich wirklich genossen und bin Dir für alles, was Du für mich getan hast, unglaublich dankbar.

## Abstract

Global warming makes the transition from fossil fuels to renewable energies presumably inevitable. However, materials with limited resources are needed for the expansion of renewable energies.<sup>1-5</sup> Therefore, more research efforts are necessary to find suitable substitution materials and to provide efficient technological solutions for renewable energies amongst others.

The first section of this dissertation is dedicated to investigations towards the use of polycyclic aromatic hydrocarbons as substitution materials for coatings of smart windows. Smart windows are devices to reduce the energy consumption of air condition systems. They exploit materials properties that cause a change in absorption or reflection due to external stimuli like heat, radiation or electricity.<sup>6</sup> The changed absorption or reflection reduces the amount of transmitted thermal radiation (infrared light), which, in turn, decreases the interior heating. The smart window materials discussed within this section exploit electrochromicity. Electrochromism describes the property of a substance to reversibly change its color by applying an external voltage. Most commercial smart windows based on electrochromism consist of two transparent electrodes. At least one electrode is coated with an electrochromic substance. A prominent representative is tungsten oxide. However, tungsten is considered a critical material due to its limited availability.<sup>3,7-11</sup> In addition, an electrolyte separates the electrodes. The coloration of tungsten-oxide-based smart windows is due to an ionic intercalation process, which is accompanied by a phase change of the tungsten oxide crystal structure.<sup>3,7-11</sup> Several years ago, polycyclic aromatic hydrocarbons have been introduced as candidate for electrochromic materials.<sup>12-15</sup> The underlying mechanism for the color change has been attributed to a purely electronic excitation which should occur on the femtosecond time scale.<sup>12-14</sup> Consequently, this process is expected to be significantly faster than the color change in smart window devices which are based on ionic intercalation or a phase change within the material.<sup>3,7-11</sup> However, to date the influence of the chemical environment on the color-changing mechanism in the electrochromic cells is vastly neglected.<sup>12-15</sup> I systematically investigate the ionic influence of the electrolyte on the electrochromic color-changing mechanism. The results demonstrate that the underlying electrochromic color-changing mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons cannot be attributed to a purely electronic excitation alone, however, both chemical and dielectric influences are significantly involved.

The topic of the second section of this dissertation is the investigation of the optical excitation and emission processes in 2,2'-diphenyl-9,9'-bifluorenylidene. 2,2'-Diphenyl-9,9'-bifluorenylidene is a derivative of 9,9'-bifluorenylidene. It is considered a promising electron donor material for photovoltaic applications.<sup>16-18</sup> Furthermore, 2,2'-diphenyl-9,9'-bifluorenylidene is also a derivative of fluorenylidene, which is one of the first materials to exhibit delayed fluorescence.<sup>19,20</sup> Substances that possess a delayed fluorescence are considered as organic light-emitting diode materials of the future generation.<sup>21</sup> The search for efficient organic light-emitting diode materials is important because the number of light sources increases with increasing industrialization. Therefore, the construction of efficient light sources is an effective energy-saving measurement to reduce global energy consumption. 2,2'-Diphenyl-9,9'-bifluorenylidene exhibits the ability to crystallize selectively into its (*E*)- or (*Z*)-isomers. The stereoisomeric crystals exhibit different emission behaviors, which have not been documented before. I show that the optical processes of 2,2'-diphenyl-9,9'-bifluorenylidene exhibit a complex behavior, and the different emissions are influenced by inter- and intramolecular interaction processes. The knowledge gained from the investigation of the optical excitation and emission processes aims to clarify whether 2,2'-diphenyl-9,9'-bifluorenylidene is suitable for photovoltaic or organic light-emitting diode applications.

## Zusammenfassung

Die zunehmende Klimaerwärmung erzwingt geradezu den Umstieg von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energien. Allerdings sind für den Ausbau der erneuerbaren Energien Materialien notwendig, deren Vorkommen auf der Erde begrenzt sind.<sup>1-5</sup> Daher sind die Forschung nach geeigneten Substitutionsmaterialien und die Entwicklung von effizienten Energietechnologien ebenfalls notwendige Schritte.

Der erste Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Substitutionsmaterialien für elektrochrome Fensteranwendungen, sogenannte „Smart Windows“. Als Smart Windows bezeichnet man Bauelemente zur Minimierung des Energieverbrauchs von Klimatisierungssystemen. Dabei nutzen sie die Eigenschaft eines Materials, sein Absorptions- oder Reflexionsverhalten aufgrund eines äußeren Einflusses wie beispielsweise durch Hitze, Licht oder eine externe Spannung reversibel zu ändern.<sup>6</sup> Durch die geänderte Absorption bzw. Reflexion wird in Hitzephasen thermische Strahlung (infrarotes Licht) absorbiert bzw. reflektiert. So wird der Innenraum schwächer aufgeheizt.

In dieser Arbeit werden elektrochrome Materialien für Smart Window-Anwendungen untersucht. Bei der Elektrochromie handelt es sich um eine Materialeigenschaft, bei der eine Substanz ihren Farbeindruck reversibel durch das Anlegen einer externen Spannung ändert. Die meisten kommerziellen elektrochromen Smart Windows bestehen aus zwei transparenten Elektroden. Mindestens eine Elektrode ist dabei mit einer elektrochromen Substanz beschichtet. Zwischen den transparenten Elektroden befindet sich ein Elektrolyt, der einen Ladungstransfer ermöglicht. Die kommerziell am meisten genutzte elektrochrome Substanz ist Wolframoxid. Wolfram zählt allerdings zu den kritischen Materialien, deren natürliche Ressourcen begrenzt sind.<sup>1-5</sup> Der Färbungsprozess in einem solchen elektrochromen Gerät findet aufgrund eines ionischen Interkalations-Prozesses statt, der mit einem Phasenübergang einhergeht.<sup>3,7-11</sup> Vor einiger Zeit sind einige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als elektrochrome Materialien vorgestellt worden.<sup>12-15</sup> Der Mechanismus des Farbwechsels wurde auf einem reinen Elektronenanregungs-Prozess zurückgeführt. Dabei wurde für den Färbungsprozess postuliert, dass dieser auf der Femtosekunden Zeitskala stattfindet.<sup>12-14</sup> Dieser Mechanismus ist damit deutlich schneller als der Farbwechsel auf Basis ionischer Interkalation.<sup>6</sup>

Die Ergebnisse des ersten Teils der vorliegenden Arbeit zeigen, dass der elektrochrome Färbungsprozess von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht allein auf einem reinen Elektronenanregungs-Prozess basiert. Die eingesetzten elektrochromen Zellen verwenden Elektrolyten, die die elektrische Leitung gewährleisten. Der Einfluss des Elektrolyten auf den Färbungsmechanismus der polycyclisch aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde dabei in der Literatur vernachlässigt.<sup>12-15</sup> Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird der besagte Mechanismus auf eine ionische Abhängigkeit hin untersucht. Hier zeigt sich allerdings, dass die Elektrochromie von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht allein auf einem Elektronenanregungs-Prozess zurückzuführen ist, sondern dass die chemische Umgebung maßgeblich am Färbeprozess beteiligt ist.

Der Fokus des zweiten Abschnittes dieser Dissertation liegt auf der Untersuchung der optischen Anregungs- und Emissionsprozesse von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden. 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden ist ein Derivat von 9,9'-Bifluorenyliden, welches als vielversprechendes Elektronen-Donatormaterial für Photovoltaikanwendungen gilt und die Derivate des 9,9'-Bifluorenyliden dementsprechend vielversprechende Photovoltaikmaterialien sind.<sup>16-18</sup> Zudem handelt es sich bei 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden um ein Derivat des Fluorenyliden, welches eines der ersten Materialien ist, für das verzögerte Fluoreszenz gezeigt wurde<sup>19,20</sup> und gilt deswegen als Kandidat für die kommende Generation organischer Leuchtdioden.<sup>21</sup> Die Erforschung effizienter organischer Leuchtdioden-Materialien ist notwendig, da mit zunehmender Industrialisierung die Anzahl an verwendeten

Leuchtmitteln zunimmt. Um den daraus resultierenden wachsenden Energieverbrauch entgegenzuwirken, ist die Entwicklung effizienterer Leuchtdioden eine wirkungsvolle Energiesparmaßnahme, um den weltweiten Energieverbrauch zu senken.

Das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidin zeichnet sich dadurch aus, dass es stereoisometrisch in seine (*E*)-/*Z*-Isomere auskristallisiert. Diese Arbeit zeigt, dass die optischen Anregungs- und Emissionsprozesse des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidin ein komplexes Verhalten aufweisen und die unterschiedlichen Emissionen durch inter- sowie intramolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden. Ziel der Untersuchung ist es zu identifizieren, ob das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidin für Photovoltaikanwendungen oder für den Einsatz in organische Leuchtdioden geeignet ist.

## Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	II
Zusammenfassung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	IX
1. Motivation.....	1
2. Grundlagen.....	6
2.1 Einführung organische Halbleiter .....	6
2.2 Optische Übergänge in molekularen Strukturen.....	7
2.3 Singulett-, Dublett- und Triplett-Zustände.....	9
2.4 Rekombinationsprozesse in ungeladenen molekularen Strukturen .....	10
2.4.1 Strahlende und nichtstrahlende Rekombination.....	10
2.4.2 Interkombination und reverse Interkombination.....	14
2.5 Elektronische Wechselwirkungen organischer Moleküle mit ihrer Umgebung .....	18
2.5.1 Polarisierungs-Wechselwirkungen von Molekülen mit Gasen und Lösungsmitteln .....	18
2.5.2 Elektronische Kopplungseffekte zwischen identischen Molekülen.....	20
2.5.3 Elektronische Kopplungseffekte zwischen unterschiedlichen Molekülen.....	24
2.5.4 Elektronische Kopplungseffekte in der kristallinen Phase .....	25
2.6 Elektrochemische Grundlagen.....	27
2.6.1 Elektrochromie.....	27
2.6.2 Elektrokristallisation .....	29
3. Grundlagen der Messmethoden.....	30
3.1 Grundlagen der elektrochemischen Messungen.....	30
3.2 Grundlagen der optischen Messungen .....	34
4. Ergebnisse.....	38
4.1 Einfluss der chemischen Umgebung auf das Absorptionsverhalten von Anthracen-Ionen..	38
4.1.1 Aktueller Forschungsstand und Forschungszielsetzung .....	38
4.1.2 Experimentelle Durchführung .....	40
4.1.3 Ergebnisse und Diskussion.....	43
4.1.3.1 Halbzellen Untersuchungen.....	43
4.1.3.2 Computersimulationen der Anthracen-Radikationen und Gegenionen-Wechselwirkungen .....	45
4.1.3.3 Untersuchungen der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen .....	49
4.1.4 Zusammenfassung.....	52

4.2	Untersuchung der optischen Prozesse der ( <i>E</i> )-/ ( <i>Z</i> )-Isomere von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden .....	53
4.2.1	Aktueller Forschungsstand und Forschungszielsetzung .....	53
4.2.2	Experimentelle Durchführung .....	55
4.2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	57
4.2.3.1	Strukturelle Unterschiede der ( <i>E</i> )-/ ( <i>Z</i> )-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle....	57
4.2.3.2	Untersuchung der Absorptions- und Emissionsprozesse des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens.....	59
4.2.3.2.1	Absorptions- und Emissionsprozesse des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens in Lösung.....	59
4.2.3.2.2	Reflexions- und Emissionsprozesse der ( <i>E</i> )-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle .....	61
4.2.3.2.3	Reflexions- und Emissionsprozesse der ( <i>Z</i> )-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle .....	65
4.2.3.3	Zeitaufgelöste PL-Untersuchungen der ( <i>E</i> )-/ ( <i>Z</i> )-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle .....	69
4.2.3.4	Untersuchungen der Dimer-/ Excimerbildung in 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösungen.....	70
4.2.3.4.1	Untersuchungen des konzentrationsabhängigen Absorptionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden gelöst in DCM .....	70
4.2.3.4.2	Untersuchungen des konzentrationsabhängigen Emissionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden gelöst in DCM .....	71
4.2.3.4.3	Untersuchungen der Zeitdynamik des Emissionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden gelöst in DCM .....	73
4.2.3.5	Untersuchungen des Weißlicht-Lumineszenz-Mechanismus von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden .....	75
4.2.3.5.1	Einfluss des solvatochromen Effekts auf das Emissionsverhalten von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden .....	75
4.2.3.5.2	Zeitdynamik des durch den solvatochromen Effekt beeinflussten Emissionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden.....	78
4.2.4	Zusammenfassung.....	80
5.	Fazit und Ausblick.....	81
6.	Literaturverzeichnis.....	83
7.	Anhang.....	93

## Abkürzungsverzeichnis

PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
S <sub>0</sub>	Grundzustand
S <sub>1</sub>	Erster angeregter Singulett-Zustand
S <sub>n</sub>	n-ter angeregter Singulett-Zustand
T <sub>1</sub>	Erster angeregter Triplett-Zustand
T <sub>n</sub>	n-ter angeregter Triplett-Zustand
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> / Interkombination
RISC	<i>Reverse Intersystem Crossing</i> / reverse Interkombination
TTA	<i>Triplet-Triplet Annihilation</i> / Triplett-Triplett Vernichtung
TADF	<i>Thermally Activated Delayed Fluorescence</i> / Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz
HLCT	<i>Hybrid Localized Charge Transfer</i> / Hybrid lokalisierter Ladungstransfer
CT	<i>Charge Transfer</i> / Ladungstransfer
LE	<i>Local Excitation</i> / Lokale Anregung
TCO	<i>Transparent Conducting Oxide</i> / Transparentes elektrisch leitfähiges Oxid
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> / Indiumzinnoxid
FTO	<i>Fluor Tin Oxide</i> / Fluor dotiertes Zinnoxid
Excimer	<i>Excited Dimere</i> / Angeregtes Dimer
Exziton	Elektron-Loch-Paar
OPV	Differenz-Operationsverstärkers
CV	Cyclovoltammogramm
cw-Laser	<i>Continuous Wave Laser</i> / Dauerstrich Laser
PL	Photolumineszenz
PLE	<i>Photoluminescence Excitation</i> / Photolumineszenz-Anregung
iCCD	<i>Intensified Charge-Couple-Device</i> / verstärktes ladungsgekoppeltes Bauelement
Ti:Sa	Titan-Saphir-Laser
Ag/Ag <sup>+</sup>	Silber-Pseudoreferenzelektrode

Fc/ Fc <sup>+</sup>	Ferrocen/ Ferrocenium
[FAP]	Tris(pentafluorethyl)triflourphosphat
[BMIM]	3-Butyl-1-methylimidazolium
[MOEDEA]	Ethyldimethyl (2-methoxyethyl)ammonium
[BMPYR]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
THF	Tetrahydrofuran
[Ant] <sup>0</sup>	Neutral geladenes Anthracen
[Ant] <sup>+</sup>	Positiv geladenes Anthracen
[Ant] <sup>-</sup>	Negativ geladenes Anthracen
F(R)	Streuungsabhängige Absorption

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Vergleich der Oberflächentemperaturänderungen auf der Erde in den letzten 2000 Jahren. Die Graphen wurden aus dem jährlichen Bericht des Weltklimaamts (IPCC, Kurzform von Intergovernmental Panel on Climate Change) von 2021 übernommen. In Graph a.) ist der Verlauf der Erderwärmung in den letzten 2000 Jahren dargestellt. Graph b.) zeigt die Temperaturänderungen zwischen 1850 bis 2020 mit Simulationen über den natürlichen sowie den menschlichen Einfluss auf die Klimaänderungen.<sup>1</sup> ..... 1
- Abbildung 2:** Anzahl der veröffentlichten Publikationen, die über google scholar für die angegebenen Zeiträume gefunden wurden (Zugriffsdatum: 25.10.2021, Webseite: <https://scholar.google.com/>, Schlagworte: „Enviourmental pollution“, „sustainability“, „sustainable energies“. ..... 2
- Abbildung 3:** Graphische Darstellung des Funktionsprinzips von elektrochromen Geräten, die auf PAHs basieren. Dabei ist in b.) schematisch die ionische Wechselwirkung zwischen Anthracen und einer ionischen Flüssigkeit dargestellt. In a.) ist das ideale Recycling-Schema für PAK-Smart Windows abgebildet. In c.) sind die Probleme kommerzieller Smart Windows angedeutet und in d.) ist die Funktionsweise eines elektrochromen Fensters dargestellt. .... 3
- Abbildung 4:** a.) Graphische Darstellung der unterschiedlichen Emission der (E)-/ (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle unter der gleichen energetischen Anregung. b.) Digitalzeichnung einer Photovoltaikanlage auf einem Dach, als Sinnbild für die mögliche Anwendung von 9,9'-Bifluorenyliden in diesem Industriezweig. c.) Digitalzeichnung einer OLED-Lampe im Betrieb als Sinnbild für die mögliche Anwendung von 9,9'-Bifluorenyliden in diesem Industriezweig. .... 5
- Abbildung 5:** a.) Grafische Darstellung der  $\sigma$ -Bindungen der Wasserstoff s-Orbitale und des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs. b.) Grafische Darstellung der  $\pi$ -Bindung der p-Orbitale der Kohlenstoffe. c.) Schematische Darstellung der Energieaufspaltung der Orbitalkombinationen der hybridisierten Kohlenstoffe. .... 6
- Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Links befindet sich die Darstellung der optischen und vibronischen Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Rechts sind die Absorptions- und Emissionsspektren der schematisch dargestellten Übergänge abgebildet. .... 8
- Abbildung 7:** Darstellung der relativen Spinausrichtung sowie der dazugehörigen Spinquantenzahlen ( $S$ ) und der magnetischen Spinquantenzahlen ( $M_s$ ) eines Singulett- und Triplett-Zustandes. .... 9
- Abbildung 8:** Jabłoński-Diagramm der spinerlaubten/ spinverbotenen Singulett- und Triplett-, Zustandswechsel- und Rekombinationsprozesse. Der graue Pfeil ist die erlaubte Anregung eines Elektrons von  $S_0$  in  $S_1$  und der blaue Pfeil ist die erlaubte strahlende Rekombination (Fluoreszenz). Der orange Pfeil ist die spinverbotene Anregung eines Elektrons von  $S_0$  in  $T_1$ , der gewölbte rote Pfeil steht für den spinverbotenen Zustandswechsel. Die spinverbotene strahlende Rekombination von  $T_1$  auf  $S_0$  ist mit dem roten Pfeil dargestellt und die grünen Pfeile zeigen nichtstrahlende vibronische Rekombinationen. .... 11
- Abbildung 9:** Schematische Darstellung der RISC-Mechanismus für TTA-Prozesse. .... 15
- Abbildung 10:** Beispiele typischer TDAF- und HLCT-Moleküle.<sup>38</sup> ..... 16

<b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung der RISC-Mechanismen für TADF- und HLCT-Prozesse. ....	17
<b>Abbildung 12:</b> Einfluss der molekularen Wechselwirkungen mit der dielektrischen Umgebung auf die energetischen Niveaus eines Moleküls (a.)). Auswirkungen der Austauschwechselwirkungen auf die Absorption/ Emission (b.)). .....	18
<b>Abbildung 13:</b> Energetische Lage eines LE (blau gestrichelte Linie) und CT-Zustandes (rot gestrichelte Linie) in Abhängigkeit zur Polarität eines Lösungsmittels. Die parabolischen Zustandsdichten und deren polaritätsabhängigen Verschiebungen der jeweiligen Zustände im Impulsraum sind ebenfalls dargestellt. <sup>69</sup> .....	19
<b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung der resultieren Energieabsenkung aufgrund der zwischen zwei Molekülen herrschenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der dazugehörigen Resonanzaufspaltung.....	21
<b>Abbildung 15:</b> Übersicht der Übergangsdipolmoment-Linearkombinationen von H-Typ, J-Typ und willkürlich angeordneten Molekül-Interaktionspaaren. Für die willkürlich angeordneten Moleküle wurde der Extremfall dargestellt, indem die optische Anregung in beiden aufgespalteten Zuständen gleichermaßen möglich ist. <sup>18,73,74</sup> .....	22
<b>Abbildung 16:</b> Schematische Darstellung der Singulett- und Triplett-Übergänge zwischen einem Molekül ( $M_1$ ) und einem Dimer/ Excimer ( $M_1M_2$ ). (a) Schwache Stabilisierung zwischen $M_1$ und $M_2$ . (b) Starke Stabilisierung zwischen $M_1$ und $M_2$ . .....	23
<b>Abbildung 17:</b> Illustration eines Ladungstransfers von einem Donatormolekül (D) auf einem Akzeptormolekül (A). Der resultierende Donator-Akzeptor-Komplex ist mit ( $D^+A^-$ ), die Ionisierungsenergie des Donatormoleküls mit $IP^D$ und die Elektronenaffinität des Akzeptormoleküls mit $EA^A$ abgekürzt. ....	24
<b>Abbildung 18:</b> Schematische Darstellung der Energieabsenkung und -aufspaltung in einem Molekülkristall mit einem Molekül und zwei Molekülen in der Einheitszelle. Verglichen mit einem isolierten Molekül in der Gasphase unter der Annahme, dass die Polarisierungs- und Austauschenergien der beiden Kristallstrukturen gleich sind. ....	26
<b>Abbildung 19:</b> a.) Redoxverhalten einer Viologen-Spezies, b.) Cyclovoltammogramm des Ladungsverhaltens des Viologen-Derivates und c.) Absorptionsspektren der unterschiedlich geladenen Zustände des Viologen-Derivates. <sup>78</sup> .....	27
<b>Abbildung 20:</b> Struktureller Aufbau eines elektrochromen Fensters. ....	28
<b>Abbildung 21:</b> Schematische Darstellung des Grundprinzips eines Potentiostats.....	30
<b>Abbildung 22:</b> Cyclovoltammogramm von 1 mM Ferrocen gemessen in einem 100 mM [BMPYR] [FAP]/ THF Elektrolyten mit einer Silber-Pseudoelektrode, ITO Arbeitselektrode, Platin Gegenelektrode und einer Vorschubspannung von 100 mV/s. ....	32
<b>Abbildung 23:</b> a.) Schema eines Lumineszenz-Aufbaus in Reflexionsgeometrie und b.) Schema eines Lumineszenz-Aufbaus in Transmissionsgeometrie. ....	35
<b>Abbildung 24:</b> a.) Funktionsprinzip einer ICCD-Kamera und b.) einer Streak-Kamera. <sup>94,95</sup> .....	37

<b>Abbildung 25:</b> Schematische Darstellung der Orbitalstruktur von Anthracen im Grundzustand (in der Mitte), das Modell des Färbungsmechanismus vom negativ geladenen Anthracen-Radikal (rechts) und des positiv geladenen Anthracen-Radikals (links). .....	38
<b>Abbildung 26:</b> Verwendete ionische Flüssigkeiten. ....	39
<b>Abbildung 27:</b> Aufbau der verwendeten elektrochemischen Zelle. Die Zelle besteht aus Polyetheretherketon und besitzt drei identische Messkammern, die jeweils eine aufgerollte Platin-Gegenelektrode, eine ITO-Arbeitslektrode und einen Silberdraht als Pseudoreferenzlektrode besitzen. Jede Kammer hat zwei Zuläufe, durch die der Elektrolyt hinzugegeben werden kann und ein Quarzfenster. ....	41
<b>Abbildung 28:</b> Halbzellenpotentiale einer 1 mg/mL Anthracen/ THF-Lösung mit 100 mM/mL der jeweiligen ionischen Flüssigkeit als Ladungsträger. Die CV-Messung wurde in einem Spannungsfenster von $\pm 3$ V aufgenommen mit einer Vorschubspannung von 100 mV/s, einem aufgerollten Draht als Platin-Gegenelektrode, einem ITO-Substrat als Arbeitslektrode und einem Silberdraht als Pseudoreferenzlektrode (welche gegen Fc/ Fc <sup>+</sup> kalibriert wurde). Die roten und blauen Kreise markieren die Redoxpotential-Positionen der Anthracen-Kationen (rot) und -Anionen (blau). ....	43
<b>Abbildung 29:</b> Spannungsabhängige Absorptionsspektren von 1 mg/mL Anthracen gelöst mit 100 mM/mL der jeweiligen ionischen Flüssigkeit in THF (a.) +2,5 V, b.) 0 V und c.) -2,6 V). Die Absorptionsspektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit einem Offset der Absorptionsintensität versehen. ....	44
<b>Abbildung 30:</b> Struktur der Interaktionspaare zwischen [Ant] <sup>-</sup> und den Kationen der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten. Die Konformere wurden dabei mit dem crest-Programm bestimmt und auf TD-PBE/ cc-pVTZ-Theorieniveau optimiert. ....	46
<b>Abbildung 31:</b> Absorptionsverhalten des Anthracen-Anions mit und ohne Einfluss der [MOEDEA] <sup>+</sup> , [BMPYR] <sup>+</sup> und [BMIM] <sup>+</sup> -Ionen im Vergleich zum experimentell gemessenen Spektrum des negativ geladenen Anthracens mit [MOEDEA] <sup>+</sup> als Gegenion. Die simulierten Spektren wurden um -180 meV verschoben, damit diese mit den experimentellen Spektren übereinstimmen. ....	47
<b>Abbildung 32:</b> Struktureller Wechselwirkungseinfluss beim [Ant] <sup>+</sup> [FAP] <sup>-</sup> -Interaktionspaar (links) und des ungeladen [Ant] in Gegenwart vom [FAP] <sup>-</sup> Anion. Die Strukturen der Konformere wurden mithilfe des crest-Programms gewonnen und auf das PBED3(BJ)/ pVTZ-T Theorielevel optimiert. ....	48
<b>Abbildung 33:</b> CV-Messungen der Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, in einer Zwei-Elektronenkonfiguration, mit einer ITO-Arbeits- und Gegenelektrode, einem Spannungsfenster zwischen -1,8 bis 3,5 V und einer Vorschubspannung von 100 mV/s. ....	49
<b>Abbildung 34:</b> Spannungsabhängige Absorptionsspektren der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 2,6 V (a.)), 0 V (b.)) und 3,5 V (c.)). ....	50
<b>Abbildung 35:</b> Überblick der <i>in-operando</i> CV-Absorptionsmessung bei 1,75 eV, mit dem Verlauf der über die Zeit variierten Spannung (oberer Graph, blaue Linie), dem gemessenen Strom (oberer Graph, schwarze Linie) und der beobachteten Absorption für die elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit den unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten (unterer Graph) bei einer Vorschubspannung von 100 mV/s. ....	51

<b>Abbildung 36:</b> In a.) ist die Struktur eines 9,9'-Bifluorenyliden-Moleküls mit den nummerierten Kohlenstoffatomen dargestellt, in b.) ist die gemessene Molekülstruktur aus einem XRD dargestellt und in c.) sind die berechneten Energiewerte des $S_1$ - und $T_1$ -Zustands in Abhängigkeit zum C=C Bindungswinkel graphisch aufgeführt. <sup>16</sup> .....	53
<b>Abbildung 37:</b> Strukturformel des (E)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden (links) und des (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden (rechts).....	54
<b>Abbildung 38:</b> Bilder der Lumineszenzen der (E)- und (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle unter Bestrahlung mit einem 3,10 eV-Laser. Die Kristalle und die Emissionen sind durch rot gestrichelte Kreise hervorgehoben. Die linke Abbildung zeigt die schwache rote Emission des (E)-Isomer-Kristalls und die starke weiße Lumineszenz in der rechten Abbildung gehört zu dem Kristall des (Z)-Isomers. ....	54
<b>Abbildung 39:</b> Mikroskop Aufnahme eines der roten nagelförmigen (E)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle (links) und die Mikroskop Aufnahme eines der dunkelroten (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle (rechts). ....	58
<b>Abbildung 40:</b> a.) Draufsicht auf die Einheitszelle von (E)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden und b.) Draufsicht auf die Einheitszelle von (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden.....	58
<b>Abbildung 41:</b> Graphische Gegenüberstellung der Absorptions- (a.) und PL-Spektren (Anregungsenergie 3,10 eV, Leistungsdichte ca. 16 W/cm <sup>2</sup> , Wiederholungsrate 78 MHz, b.) von einer 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösung. Die graue Fläche in b.) markiert den Bereich in dem die PL integriert wurde um eine PLE-Messung zu erhalten.....	59
<b>Abbildung 42:</b> Konturauftragung der PLE einer 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösung bei einer Leistungsdichte von ca. 17,5 W/cm <sup>2</sup> , einer Wiederholungsrate von 5 kHz bei einer variierenden Anregungsenergie zwischen 1,83 und 2,60 eV. ....	60
<b>Abbildung 43:</b> Tauc-Auftragungen der Reflexionsdaten des (E)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens. Bei den oberen Graphen handelt es sich um die Auftragung für erlaubte und bei den unteren Graphen für verbotene Bandübergänge. Analog handelt es sich bei den links angeordneten Graphen um direkte und bei den rechts angeordneten Graphen um indirekte Übergänge.....	61
<b>Abbildung 44:</b> Graphische Gegenüberstellung des umgewandelten Reflexionsspektrums (a.), des PL-Spektrums (Anregungsenergie 3,10 eV, Leistungsdichte ca. 600 W/cm <sup>2</sup> , Wiederholungsrate 78 MHz, b.) und des PLE-Spektrums (Leistungsdichte ca. 17,5 W/cm <sup>2</sup> , Wiederholungsrate 5 kHz, c.) der (E)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle. ....	62
<b>Abbildung 45:</b> Konturauftragung der PLE eines (E)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalls bei einer Leistungsdichte von ca. 17,5 W/cm <sup>2</sup> , einer Wiederholungsrate von 5 kHz und einer variierenden Anregungsenergie zwischen 1,72 und 2,60 eV. Die schwarze horizontale Linie markiert das in Abbildung 44 dargestellten PLE-Spektrum bei 1,62 eV.....	63
<b>Abbildung 46:</b> Tauc-Auftragungen der Reflexionsdaten des (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens. Bei den oberen Graphen handelt es sich um die Auftragung für erlaubte und bei den unteren Graphen für verbotene Bandübergänge. Analog handelt es sich bei den links angeordneten Graphen um direkte und bei den rechts angeordneten Graphen um indirekte Übergänge.....	65

**Abbildung 47:** Graphische Gegenüberstellung des umgewandelten Reflexionsspektrums (a.), des PL-Spektrums (Anregungsenergie 3,10 eV, Leistungsdichte ca. 310 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 78 MHz, b.) und des PLE-Spektrums (Leistungsdichte ca. 17,5 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 5 kHz, c.) der (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle. .... 66

**Abbildung 48:** Konturauftragung der PLE eines (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalls bei einer Leistungsdichte von ca. 17,5 W/cm<sup>2</sup>, einer Wiederholungsrate von 5 kHz und einer variierenden Anregungsleistung zwischen 1,72 und 2,60 eV. Die schwarze horizontale Linie markiert das in Abbildung 47 dargestellte PLE-Spektrum bei 1,62 eV. .... 67

**Abbildung 49:** Graphische Gegenüberstellung des Absorptionsspektrums, des PL-Spektrums mit einer Anregungsenergie von 1,96 eV (Leistungsdichte ca. 2 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 100 kHz) und des PL-Spektrums mit einer Anregungsenergie von 3,10 eV (Leistungsdichte ca. 310 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 78 MHz) von einem (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden Kristall. .... 68

**Abbildung 50:** Transienten der (E)-/ (Z)-Isomer-Kristalle. Die Transiente des (E)-Isomers ist durch eine rote Linie markiert und die des (Z)-Isomers durch eine schwarze. Der Fit für die Transiente des (E)-Isomers ist durch eine grün gestrichelte Linie markiert und die des (Z)-Isomers durch eine orange gestrichelte. Für die Anregung der Proben wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Repetitionsrate von 78 MHz verwendet. .... 69

**Abbildung 51:** Konzentrationsabhängige Absorptionsänderung von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM. In a.) ist die Rotverschiebung der Absorptionsbande aufgetragen. Je höher die Konzentration der Lösung, desto dunkler ist die Linie. In b.) ist die Bandlückenenergie (schwarze Punkte) und die Halbwertsbreite der Absorption (rote Linien) über die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen. .... 71

**Abbildung 52:** Konzentrationsabhängige kumulative PL-Intensität und das Verhältnis der hochenergetischen zur niederenergetischen PL von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM (a.) sowie das Emissionsspektrum einer 2,00 mM-Lösung mit den gefitteten PL-Spektren (b.) und das Emissionsspektrum einer 32,00 mM-Lösung mit den gefitteten PL-Spektren (c.). Für die Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Energie von 3,10 eV, einer Repetitionsrate von 78 MHz und einer Leistungsdichte von 16 W/cm<sup>2</sup> verwendet. .... 72

**Abbildung 53:** Konzentrationsabhängige Zerfallszeit von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM. Je höher die Konzentration der Lösung, desto dunkler ist die Farbe der Messpunkte. Für die Anregung wurde ein Laserstrahl mit einer Energie von 2,92 eV, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 7 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Zeitdynamik wurde dabei mit einer ICCD-Kamera detektiert. .... 73

**Abbildung 54:** Konzentrationsabhängige Konturauftragungen der Zerfallszeiten unterschiedlicher 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösungen. Für die Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Energie von 3,10 eV, einer Repetitionsrate von 78 MHz und einer Leistungsdichte von 16 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Zerfallszeiten wurde dabei mit einer Streak-Kamera detektiert. .... 74

**Abbildung 55:** Lösungsmittelabhängige zeitintegrierte PL-Spektren von unterschiedlichen 0,25mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Mischungen (a.)). Die entsprechenden Lösungen sind durch unterschiedliche Farben markiert und in der Legende aufsteigend ihrer zugehörigen Polarität angeordnet. Die Orientierungspolarität der Lösungsmittel variiert dabei zwischen 0,013 und 0,305. Für die Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Energie von 3,10 eV, einer Repetitionsrate von 78 MHz und einer Leistungsdichte von 32 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Absorptionsmessungen (b.)) wurden an denselben Proben mit Hilfe einer Halogenlampe durchgeführt. .... 76

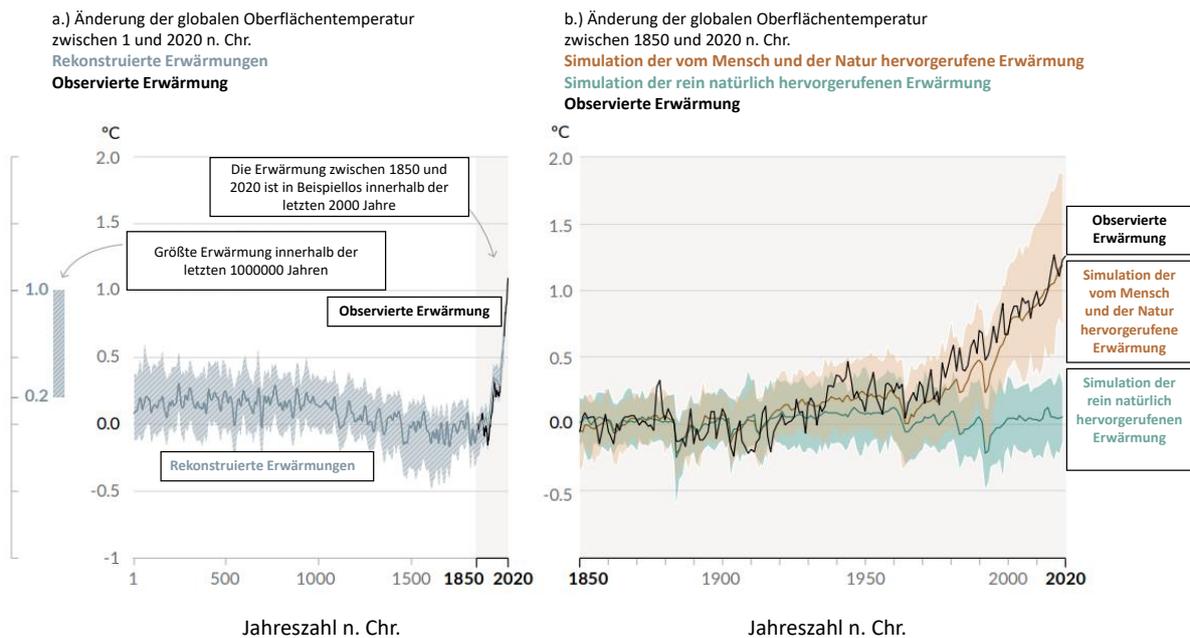
**Abbildung 56:** Auftragung der Polaritätsabhängigkeit der Stokes-Verschiebung von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in unterschiedlichen Lösungsmitteln. In Graph a.) ist die Stokes-Verschiebung über die Orientierungspolarität ( $\Delta f$ ) und in Graph b.) über die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r/\epsilon_0$ ) aufgetragen. Die Daten für die Stokes-Verschiebung wurden aus Abbildung 55 bestimmt. .... 77

**Abbildung 57:** Lösungsmittelpolaritätsabhängigkeit der Lebenszeit und -intensität von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in unterschiedlichen Lösungsmitteln. In Graph a.) ist die Lebenszeitabhängigkeit und in Graph b.) die PL-Intensitätsabhängigkeit aufgetragen. Für die Anregung wurde ein Laser mit einer Energie von 2,92 eV, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 42 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Intensität und Zeitdynamik wurden dabei mit einer ICCD-Kamera detektiert. .... 78

**Abbildung 58:** Auftragung des zeitlichen Emissionsverlaufs von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in Acetonitril (rot), Tetrahydrofuran (grün) und n-Hexan (schwarz). Für die Anregung wurde ein Laser mit einer Energie von 2,92 eV, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 42 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Zeitdynamik wurde dabei mit einer ICCD-Kamera detektiert. .... 79

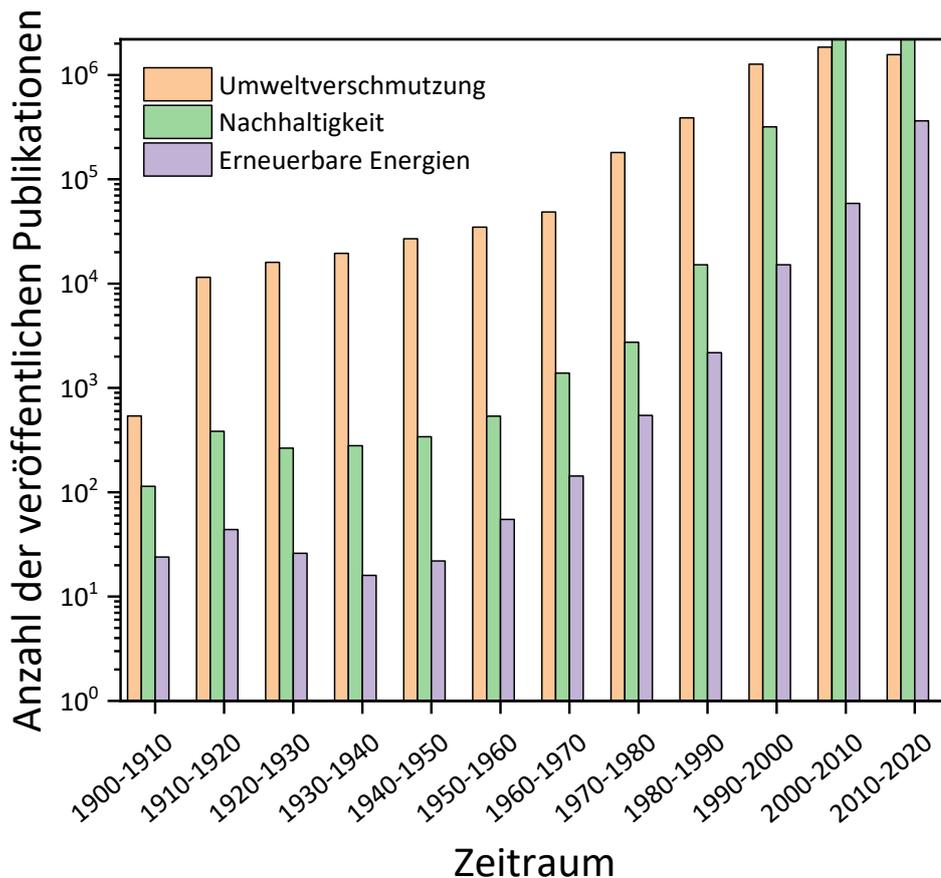
## 1. Motivation

Wir leben in einem Jahrhundert, welches durch die Konsequenzen der zunehmenden Industrialisierung und die daraus resultierenden Klima- und Umweltveränderungen geprägt ist. Der Einsatz von erneuerbaren Energien und Nachhaltigkeitskonzepte müssen von unserer Generation erweitert werden.<sup>1-5</sup> Dennoch wird die Klimaveränderung von Teilen der Bevölkerung ignoriert oder gar negiert. Der Vergleich der Oberflächentemperaturänderungen in den letzten zwei Jahrhunderten mit den Jahrtausenden davor zeigt, dass die Klimaerwärmung ein durch das Einwirken des Menschen erschaffenes Problem ist.<sup>1</sup> In Abbildung 1 sind die Temperaturschwankungen der letzten zwei Jahrhunderte im Vergleich zu den zwei vorherigen Jahrtausenden dargestellt.<sup>1</sup>



**Abbildung 1:** Vergleich der Oberflächentemperaturänderungen auf der Erde in den letzten 2000 Jahren. Die Graphen wurden aus dem jährlichen Bericht des Weltklimaamts (IPCC, Kurzform von Intergovernmental Panel on Climate Change) von 2021 übernommen. In Graph a.) ist der Verlauf der Erderwärmung in den letzten 2000 Jahren dargestellt. Graph b.) zeigt die Temperaturänderungen zwischen 1850 bis 2020 mit Simulationen über den natürlichen sowie den menschlichen Einfluss auf die Klimaänderungen.<sup>1</sup>

In Abbildung 1 a.) ist zu erkennen, dass das derzeitige Temperaturverhalten keinesfalls auf natürliche periodische Wärme- und Kälteperioden zurückzuführen ist. Vor der Industrialisierung nahm die Erdtemperatur sogar ab. Aus Abbildung 1 b.) ist auch ersichtlich, dass unser Handeln maßgeblich an der derzeitigen Situation beteiligt war und es immer noch ist. Ob wir eine menschengeschaffene Klimakatastrophe verhindern können, liegt an uns. Das Umweltbewusstsein nimmt glücklicherweise in der globalen Bevölkerung zu. Diese Entwicklung ist auch in der Wissenschaft zu erkennen. In Abbildung 2 sind die Summen aller Publikationen mit den Schlagwörtern Umweltverschmutzung (environmental pollution), erneuerbare Energien (sustainable energies) sowie Nachhaltigkeit (sustainability) in den Dekaden zwischen 1900 und 2020 gezeigt.

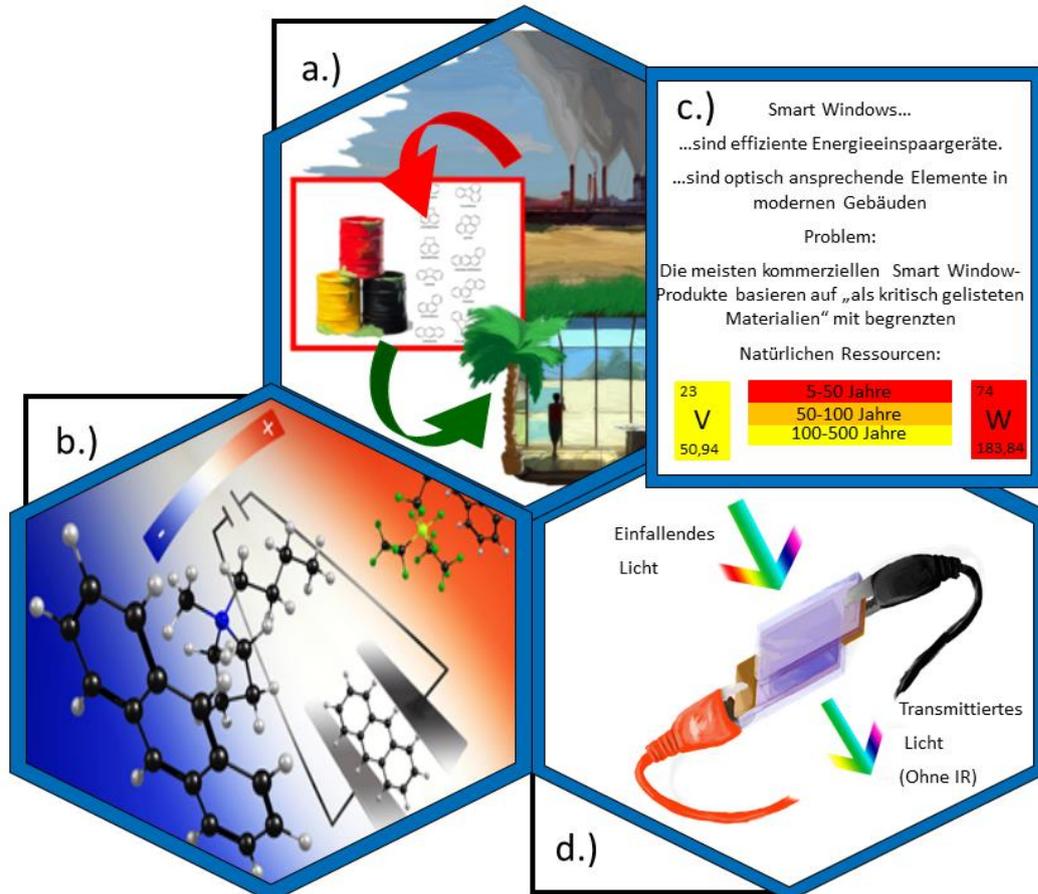


**Abbildung 2:** Anzahl der veröffentlichten Publikationen, die über google scholar für die angegebenen Zeiträume gefunden wurden (Zugriffsdatum: 25.10.2021, Webseite: <https://scholar.google.com/>, Schlagworte: „Enviourmental pollution“, „sustainability“, „sustainable energies“.

Aus Abbildung 2 wird ersichtlich, dass die Gefahr der Umweltverschmutzung in der Wissenschaft schon über ein Jahrhundert behandelt wird. Generell ist seit 1950 bis heute eine exponentielle Zunahme der Publikationen in den Bereichen Umweltverschmutzung, Nachhaltigkeit und erneuerbare Energien zu erkennen. Zum einen steigt die Anzahl an Wissenschaftlern von Jahr zu Jahr an, die diese Themen untersuchen. Zum anderen sind in den letzten 60 Jahre unglaublich viele Durchbrüche erzielt worden. Diese Durchbrüche beeinflussten unter anderem die Halbleiterindustrie, wodurch die Anzahl der Publikationen im Bereich der Halbleiterelektronik, wie beispielsweise LEDs (aus dem Englischen „*light-emitting diode*“, Leuchtdiode) oder Photovoltaikanlagen, exponentiell angestiegen ist.<sup>22</sup> Insbesondere sind organische Halbleiter im Kontext der Substitution interessant. Organische Materialien basieren auf dem weit verbreiteten Element Kohlenstoff. Über strukturelle Modifikationen lassen sich ihre Eigenschaften für spezifische Anwendungen optimieren.<sup>23,24</sup>

Eine Energietechnologie, die ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist, sind die sogenannten „Smart Windows“ (Deutsch: intelligente Fenster). Smart Windows sind nützliche Gebäudekomponenten, um die Betriebskosten von Klimaanlage zu reduzieren.<sup>25,26</sup> Der Smart Window-Markt ist in der letzten Dekade aufgrund des zunehmenden Umweltbewusstseins gewachsen.<sup>6</sup> Ein Smart Window reflektiert oder absorbiert thermische Strahlung (infrarote Strahlung) und reduziert somit die Betriebskosten für Klimaanlage (siehe Abbildung 3 d.)).<sup>6,25</sup> Um das Reflexionsverhalten von Smart Windows zu beeinflussen, werden thermochrome Materialien wie Vanadiumoxid verwendet, die beim Überschreiten einer spezifischen Temperatur einen Phasenübergang der Kristallstruktur vollziehen. Dadurch ändert sich sein Reflexionsverhalten und sowohl die Menge als auch das Spektrum des

transmittierten Lichts werden beeinflusst. Alternativ lässt sich das Absorptionsverhalten von Smart Windows mit elektrochromen Materialien wie Wolframoxid aktiv beeinflussen. Durch das Anlegen einer externen Spannung ändert sich die Struktur des Wolframoxids. Diese strukturelle Änderung ist auf eine Redoxreaktion zurückzuführen, welche eine Interkalation von Kationen bewirkt. Die elektrochemische Interkalation bewirkt nicht nur eine strukturelle Änderung, sondern auch eine Änderung des Absorptionsverhaltens.<sup>7,10</sup> Unglücklicherweise basieren die meisten kommerziellen Smart Windows auf Oxidverbindungen, welche als kritisch eingestufte Elemente enthalten (siehe Abbildung 3 c.)).<sup>2</sup>



**Abbildung 3:** Graphische Darstellung des Funktionsprinzips von elektrochromen Geräten, die auf PAHs basieren. Dabei ist in a.) das ideale Recycling-Schema für PAK-Smart Windows abgebildet. b.) zeigt schematisch die ionische Wechselwirkung zwischen Anthracen und einer ionischen Flüssigkeit. In c.) sind die Probleme kommerzieller Smart Windows angedeutet und in d.) ist die Funktionsweise eines elektrochromen Fensters dargestellt.

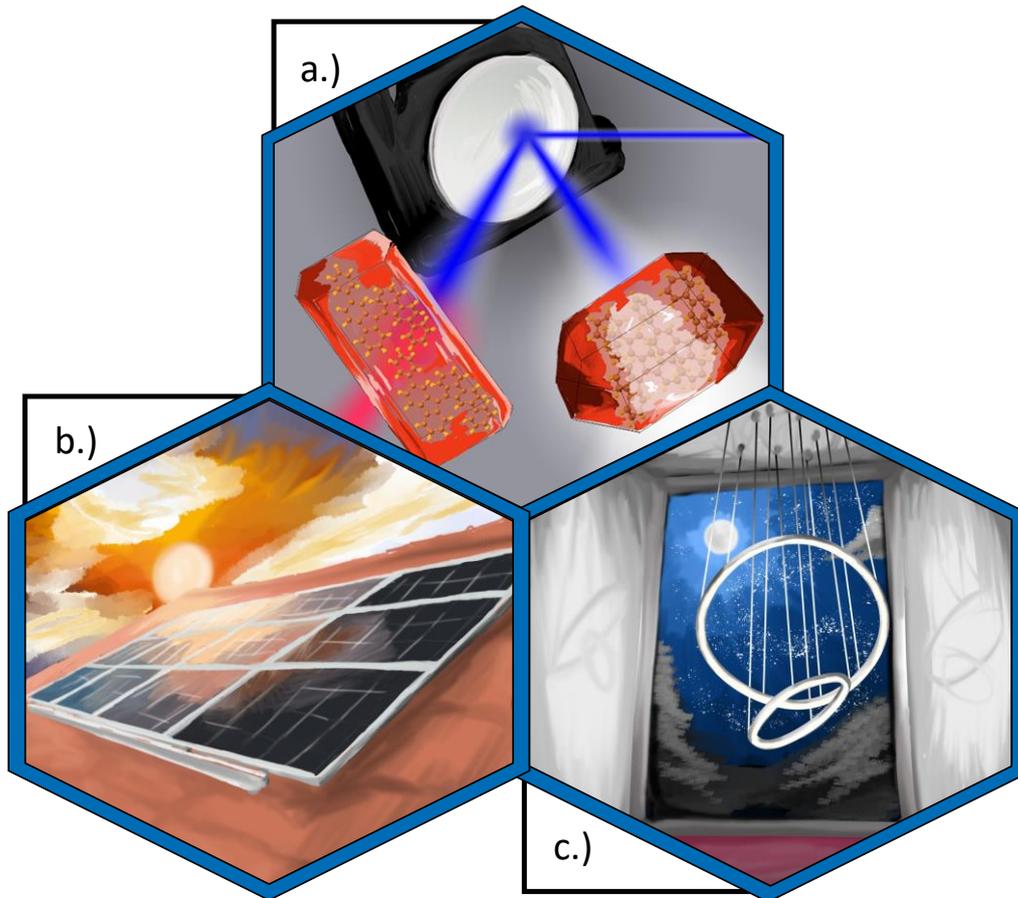
Eine Vielzahl an organischen Substanzen verfügt über elektrochrome Redoxreaktions-Eigenschaften. Dazu gehören diverse Metallorganokomplexe,<sup>27-29</sup> organische Salze<sup>30-32</sup> und elektrisch leitende Polymere.<sup>33</sup> Diese Substanzen müssen jedoch erst synthetisiert werden. Eine weitere Klasse interessanter elektrochromer Materialien sind polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).<sup>12-15</sup> Bei PAKs handelt es sich um natürlich auftretende Substanzen, die aus periodisch angeordneten Benzolgruppen zusammengesetzt sind.<sup>34,35</sup> PAKs sind industrielle Edukte für die Synthese von Kohlenstoffen. Zudem handelt es sich bei PAKs ebenso um industrielle Abfallprodukte.<sup>36</sup> Lauchner *et al.*<sup>12-15</sup> haben damit begonnen, PAKs für die Konstruktion von elektrochromen Applikation zu untersuchen. Den grundlegenden Mechanismus für den Farbwechsel haben Lauchner *et al.*<sup>12-15</sup> auf einen rein elektronischen Prozess zurückgeführt, bei dem die Änderung des Absorptionsverhaltens durch molekulare Plasmonen erfolgt.<sup>12-14</sup> Diese vielversprechenden Ergebnisse legten den Gedanken nahe, aus PAKs Smart Windows zu konstruieren, bei denen die PAKs über einen Recyclingkreislauf

gewonnen werden (Abbildung 3 a.)). Allerdings sind die physikalischen Grenzen bezüglich der Färbungsgeschwindigkeit und der Wechselwirkungen der PAKs mit den Ionen der verwendeten Elektrolyte nicht gänzlich verstanden. Diese Problemstellung wird unter anderem innerhalb dieser Arbeit untersucht (Abbildung 3 b.)).

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der spektroskopischen Untersuchung von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden. Dieses Molekül ist ein Derivat von 9,9'-Bifluorenyliden, dass in der Vergangenheit als Elektronenakzeptor-Material für organische Photovoltaikanwendungen in Betracht gezogen wurde.<sup>18,37,38</sup> Aufgrund des komplexen energetischen Zusammenhangs der energetischen Lage von den ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen ist eine Singulett-Spaltung (aus dem Englischen „*singulet fission*“) möglich, falls ein Bindungswinkel von über 40° an der 9,9'-Position vorliegt.<sup>17,38</sup> Singulett-Spaltung beschreibt den physikalischen Prozess, in dem zwei Triplett-Exzitonen (Exziton = Elektronen-Loch-Paar) aus einem Singulett-Exziton entstehen.<sup>39-41</sup> Ein Exziton ist ein Quasiteilchen, welches sich aus einem Loch und einem angeregten Elektron zusammensetzt. Die Grundvoraussetzung, dass eine Singulett-Spaltung stattfindet, liegt darin, dass die Energie des ersten angeregten Singulett-Zustands doppelt so groß ist wie die Energie des ersten angeregten Triplett-Zustands. Die Suche nach effizienten Singulett-Spaltungs-materialien ist insofern von industriellem und ökologischem Interesse, als dass durch die Singulett-Spaltung der Wirkungsgrad von Solarzellen theoretisch verdoppelt werden kann. Während einer Singulett-Spaltung entstehen zwei Triplett-Exzitonen aus einem Singulett-Exziton, wodurch sich die Anzahl an angeregten Elektronen verdoppelt.<sup>39-41</sup> Daher sind 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate für Photovoltaikanwendungen wichtige Substanzen. In Abbildung 4 b.) ist eine Photovoltaikanlage dargestellt, die von einem Privathaushalt genutzt wird.

Photovoltaikanwendungen sind nicht das einzige interessante Anwendungsfeld, in dem 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate eingesetzt werden können. Die organische Leuchtdiode (OLED, aus dem Englischen „*organic light-emitting diode*“) ist eine der wichtigsten Schlüsseltechnologien unserer Zeit. Jede neue OLED-Technologie-Generation sollte die Konstruktion von leistungseffizienteren Leuchtmitteln ermöglichen. Dabei sind OLEDs nicht nur für die Display-Technologien wichtig. Mit der zunehmenden Industrialisierung nimmt auch die verwendete Leuchtmittelmenge zu, weshalb effizientere LEDs und OLEDs wirkungsvolle Energiesparmaßnahmen sind, um den weltweiten Stromverbrauch zu senken. Bei den OLEDs, die heutzutage erhältlich sind, handelt es sich es um OLEDs der ersten und zweiten Generation, welche auf fluoreszierenden und phosphoreszierenden organischen Substanzen basieren.<sup>42,43</sup> Die OLEDs der dritten Generation werden Materialien sein, die Licht durch eine verzögerte Fluoreszenz emittieren.<sup>42,44-46</sup> 9,9'-Bifluorenyliden setzt sich aus zwei Fluorenyliden-Gruppen zusammen, die an der C9-Position durch eine bewegliche Doppelbindung miteinander verbunden sind.<sup>17,38</sup> Fluorenyliden ist eines der ersten Materialien, an denen eine verzögerte Fluoreszenz beobachtet wurde und es gibt einige Fluorenyliden-Derivate, die für Leuchtmittelanwendungen infrage kommen.<sup>19,20</sup> Daher sind 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate, aufgrund ihrer winkelabhängigen Zustandsstruktur, für OLED-Anwendungen interessante Substanzen. Eine Konzeptzeichnung für eine moderne OLED-Lampe ist in Abbildung 4 c.) dargestellt.

Die spektroskopischen Eigenschaften von Bifluorenyliden-Derivaten sind äußerst komplex. Das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden besitzt die spezielle Eigenschaft, dass es stereoisometrisch auskristallisiert und zwei unterschiedliche Kristallstrukturen ausbildet, die aus dem (*E*)-Isomer (*E* = entgegengesetzt) oder dem (*Z*)-Isomere (*Z* = zusammen) bestehen. Besonders interessant ist, dass die zwei stereoisomerischen Kristallstrukturen zwei unterschiedliche Emissionsspektren unter der gleichen energetischen Anregung aufweisen. In Abbildung 4 a.) ist eine schematische Zeichnung dieses Verhaltens dargestellt.



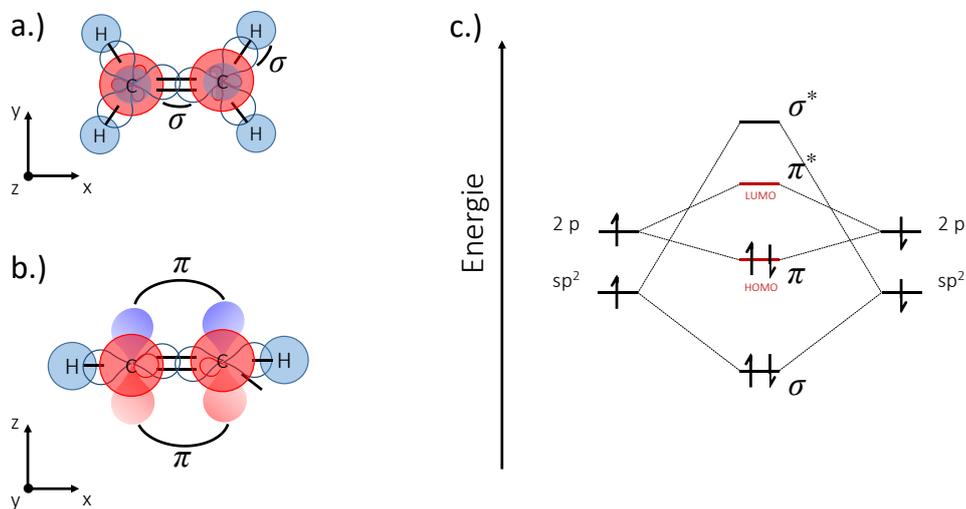
**Abbildung 4:** a.) Graphische Darstellung der unterschiedlichen Emission der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle unter der gleichen energetischen Anregung. b.) Digitalzeichnung einer Photovoltaikanlage auf einem Dach, als Sinnbild für die mögliche Anwendung von 9,9'-Bifluorenyliden in diesem Industriezweig. c.) Digitalzeichnung einer OLED-Lampe im Betrieb als Sinnbild für die mögliche Anwendung von 9,9'-Bifluorenyliden in diesem Industriezweig.

Die (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle (Abbildung 4 a.), rechter Kristall) zeigen eine weiße Lumineszenz und die (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle eine schwache rote Emission (Abbildung 4 a.), linker Kristall). In dieser Arbeit werden die physikalischen Ursachen dieser bisher unbekanntenen Prozesse durch spektroskopische Untersuchungen identifiziert. Ziel ist es herauszufinden, ob das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden für Photovoltaik- oder OLED-Applikationen geeignet ist.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Einführung in organische Halbleiter

Die meisten organischen Halbleiter sind Festkörper aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen. Dabei können organische Halbleiter in molekulare Festkörper und Polymere unterteilt werden.<sup>23,24</sup> Um die Phänomenologie eines organischen Halbleiters zu beschreiben, bietet es sich an, die kleinste  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffstruktur (Ethen) zu betrachten. In Ethen bilden die zwei Kohlenstoffatome vier kovalente C-H Einfachbindungen und eine C=C Doppelbindung aus. Alle Bindungen liegen in einer Ebene (Abbildung 5 a.)). Bei den C-H Bindungen handelt es sich um kovalente  $\sigma$ -Bindungen der  $s$ -Orbitale des Wasserstoffs und des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs. Die C=C Doppelbindung ist im Wesentlichen die Komponente, welche für die elektronischen Eigenschaften eines organischen Halbleiters verantwortlich ist. Sie besteht aus einer kovalenten  $\sigma$ -Bindung zwischen den  $sp^2$ -hybridisierten Orbitalen des Kohlenstoffs und einer  $\pi$ -Bindung, welche aus dem Überlapp der übrigen  $p$ -Orbitale in  $z$ -Richtung resultiert (Abbildung 5 b.)).<sup>23</sup>



**Abbildung 5:** a.) Grafische Darstellung der  $\sigma$ -Bindungen der Wasserstoff  $s$ -Orbitale und des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs. b.) Grafische Darstellung der  $\pi$ -Bindung der  $p$ -Orbitale der Kohlenstoffe. c.) Schematische Darstellung der Energieaufspaltung der Orbitalkombinationen der hybridisierten Kohlenstoffe.

Der Orbitalüberlapp der  $\sigma$ -Bindungen der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffe ist im Vergleich zur  $\pi$ -Bindung deutlich größer. Dadurch ist die  $\sigma$ -Bindung stabiler und sie liegt energetisch unterhalb der  $\pi$ -Bindung (Abbildung 5 c.)). Aufgrund des geringeren Orbitalüberlapps der  $p$ -Orbitale, welche an der Ausbildung der  $\pi$ -Bindung beteiligt sind, ist die Aufspaltung der bindenden und antibindenden  $\pi$ -Orbitale kleiner als die Aufspaltung der  $\sigma$ -Orbitale. Ohne einen externen optischen oder elektrischen Anregungsprozess ist das bindende  $\pi$ -Orbital das energetisch höchste, besetzte Molekülorbital. Es wird als HOMO („Highest Occupied Molecular Orbital“) bezeichnet. Das antibindende  $\pi$ -Orbital ist das energetisch niedrigste, nicht besetzte Molekülorbital und wird LUMO („Lowest Unoccupied Molecular Orbital“) genannt. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO liegt für organische Halbleiter bei etwa 1-4 eV.<sup>23</sup> Diese Energiedifferenz ermöglicht die optische Anregung eines Elektrons vom HOMO in das LUMO. Danach kann sich ein gebundenes Exziton bilden, das strahlend (unter Aussendung eines Photons) oder nichtstrahlend (unter Emission von vibronischen Schwingungen) rekombinieren kann. Derartige Prozesse werden auch als  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge bezeichnet. Die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffe bilden miteinander eine  $\pi$ -Bindung aus, wodurch mit zunehmender Größe des konjugierten Systems die

Delokalisierung der Ladungsträger zunimmt. Die Zunahme der Ladungsträger-Delokalisierung bewirkt eine Absenkung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO.<sup>23,24,47,48</sup> Bei einer optischen Anregung mit Photonenenergien oberhalb von 3,6 eV (3,6 eV = 348 kJ/mol, mittlere Bindungsenergie einer C-C Einfachbindung<sup>49</sup>) oder bei hohen Anregungsdichten ist es wahrscheinlich, dass eine Ionisation der zu untersuchenden Moleküle stattfindet und photochemische Dekompositionsprozesse ablaufen. Verfügt das Molekül über ein ungebundenes Elektronenpaar, wie es für metallorganische Komplexe oder polycyclische Systeme mit Stickstoff- oder Sauerstoffatome als heterogene Zentren der Fall ist, so können die freien Elektronen in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital überführt werden. Derartige Übergänge werden als  $n \rightarrow \pi^*$  Übergänge bezeichnet und besitzen ähnliche Anregungs- und Relaxationsmechanismen wie  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge.<sup>50,51</sup>

In den folgenden Abschnitten dieses Grundlagenkapitels werden die elektronischen und optischen Prozesse zunächst anhand eines Moleküls beschrieben. Im Anschluss wird die Diskussion auf ein Molekül in einem Medium, wie beispielsweise einem Gas oder einer Lösung, erweitert. Dann werden die Wechselwirkungen zwischen zwei identischen und zwei unterschiedlichen Molekülen betrachtet. Am Ende findet eine Beschreibung der elektronischen Wechselwirkungen in einem molekularen Festkörper statt. In dem darauffolgenden Abschnitt werden sowohl die elektrochemischen Reaktionen beschrieben, die für elektrochrome Prozesse notwendig sind, als auch der Aufbau einer elektrochromen Zelle. Daraufhin werden die Prozesse in einer Elektrokristallisation erklärt, da der bei PAKs zugrundeliegende elektrochrome Prozess auf einer nicht vollständigen Elektrokristallisation basiert.

## 2.2 Optische Übergänge in molekularen Strukturen

Das Franck-Condon-Prinzip ist ein Modell zur Beschreibung optischer Übergänge in molekularen Strukturen. Im Rahmen des Franck-Condon-Prinzips gelten folgende Randbedingungen: Bei dem Grundzustand und dem angeregten Zustand handelt es sich um annähernd parabolische Zustände. Die Elektronenbewegung ist signifikant schneller als die Bewegungen der Atomrümpfe. Ein vibronischer Übergang kann nur stattfinden, wenn die vibronischen Wellenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes nicht orthogonal zueinander sind. Umso größer der Überlapp der vibronischen Wellenfunktionen, desto wahrscheinlicher ist der vibronische Übergang zwischen den beteiligten Zuständen.<sup>23,52-55</sup> Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt die optischen Übergänge zwischen Molekülorbitalen mithilfe eines Übergangsdipolmoments  $\mu$ , dessen Betragsquadrat direkt proportional zur Intensität ( $I$ ) des jeweiligen optischen Übergangs ist.

$$I \propto |\vec{\mu}|^2 \quad (2.2.1)$$

Das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  ist eine komplexe, vektorielle Größe, die den Übergang zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlichen Elektronendichteverteilungen ( $|i\rangle$  und  $|f\rangle$ ) beschreibt.

$$\vec{\mu} = \langle f|\hat{\mu}|i\rangle \quad (2.2.2)$$

Der Dipoloperator  $\hat{\mu}$  ist die Größe, welche das Wechselwirkungsvermögen eines Zustandes mit dem elektrischen Feld beschreibt. Im Falle eines Moleküls beschreibt  $\hat{\mu}$  die Änderung der Ladungsaufenthaltswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit zur vibronischen Änderung des Moleküls. Mathematisch lässt sich dies als Summe der Produkte aller Elektron- ( $r_k$ ) und Kernkoordinaten ( $R_m$ ) des Moleküls und der Elementarladung ( $e$ ) beschreiben, wobei  $Z_m$  die Kernladungszahl ist.<sup>23,52-55</sup>

$$\hat{\mu} = -e \sum_k r_k + e \sum_m Z_m R_m \quad (2.2.3)$$

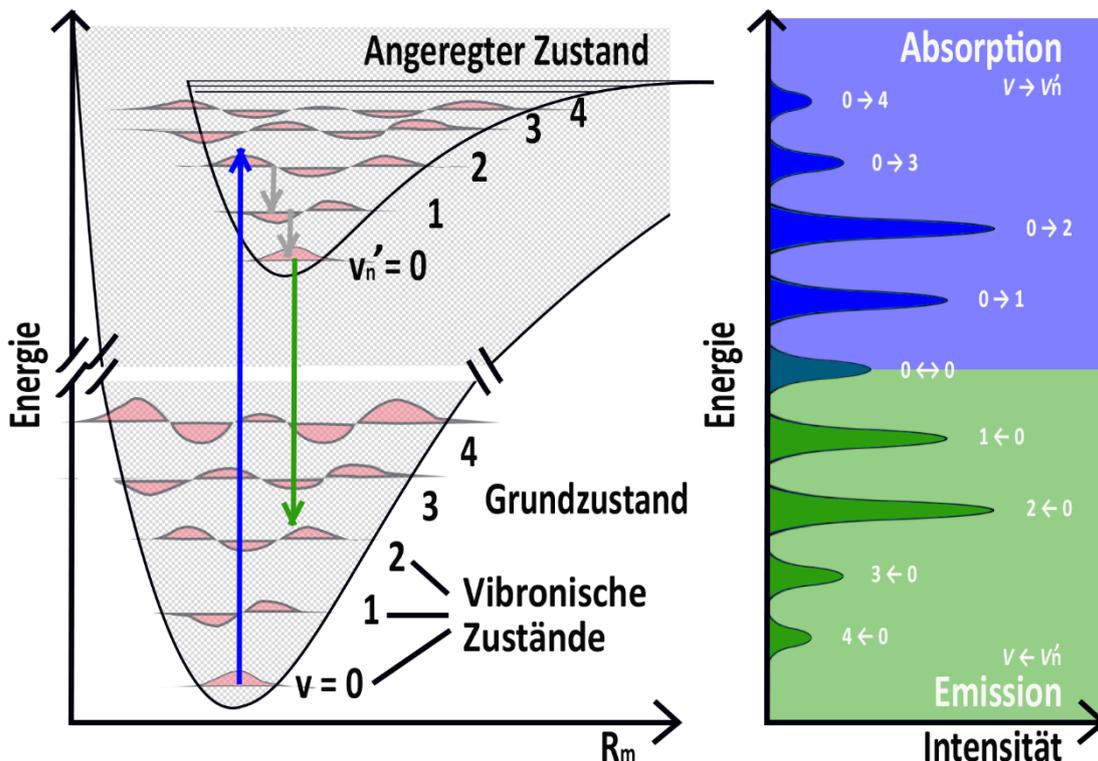
Da die Oszillationszeit der Molekülatome signifikant größer ist als die Anregungszeit eines Elektrons in ein höheres Molekülorbital (Zeitbereich Moleküloszillation  $10^{-13}$  Sekunden und Zeitbereich elektronische Anregung  $10^{-15}$  Sekunden), ist die Born-Oppenheimer-Näherung erfüllt. Dies hat zur Folge, dass sich die Kernkoordinaten während der optischen Anregung nicht ändern und eine Anregung vom Grundzustand des Moleküls  $v_0$  in einen angeregten Zustand  $v'_n$  stattfindet. Der  $v_0 \rightarrow v'_n$  Übergang ist durch eine blaue Linie in Abbildung 6 markiert. Dies ermöglicht die Faktorisierung der Zustände in ihre elektronische ( $\varphi_{el}$ ) und vibronische Wellenfunktionen ( $\varphi_{vib}$ ).<sup>23,54,55</sup>

$$\mu = \langle \varphi_{el}^f \varphi_{vib}^f | \hat{\mu} | \varphi_{el}^i \varphi_{vib}^i \rangle \quad (2.2.4)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2.3) in (2.4) folgt:

$$\hat{\mu} = -e \sum_k \langle \varphi_{el}^f | r_k | \varphi_{el}^i \rangle \langle \varphi_{vib}^f | \varphi_{vib}^i \rangle + e \sum_m Z_m \langle \varphi_{el}^f | \varphi_{el}^i \rangle \langle \varphi_{vib}^f | R_m | \varphi_{vib}^i \rangle, \quad (2.2.5)$$

da die Wellenfunktionen von  $|\varphi_{vib}^i\rangle$  und  $|\varphi_{vib}^f\rangle$  orthonormal zueinander sind, entfällt der zweite Term von Gleichung (2.2.5). Ein vibronischer Übergang ist daher nur möglich, wenn  $\langle \varphi_{vib}^f | \varphi_{vib}^i \rangle \neq 0$  ist. Dies ist nur dann der Fall, wenn  $|\varphi_{vib}^i\rangle$  und  $|\varphi_{vib}^f\rangle$  nicht orthogonal zueinander sind (siehe Abbildung 6). Nach der Anregung relaxiert das Elektron in den niedrigsten angeregten vibronischen Zustand ( $v'_n \rightarrow v'_0$ ). Diese Relaxationsprozesse erfolgen nicht-strahlend innerhalb weniger Pikosekunden (graue Pfeile) unter Erzeugung von Vibronen. Sobald der niedrigste angeregte vibronische Zustand erreicht ist, fällt das Elektron unter der Abgabe eines Photons auf einen vibronischen Zustand des Grundzustandes zurück (grüner Pfeil).<sup>23,53-56</sup> Das Übergangsdipolmoment ist auch bei der Emission entscheidend, weshalb das emittierte Spektrum eine Form besitzt, die der inversen Form des Absorptionsspektrums entspricht.<sup>23,55</sup>

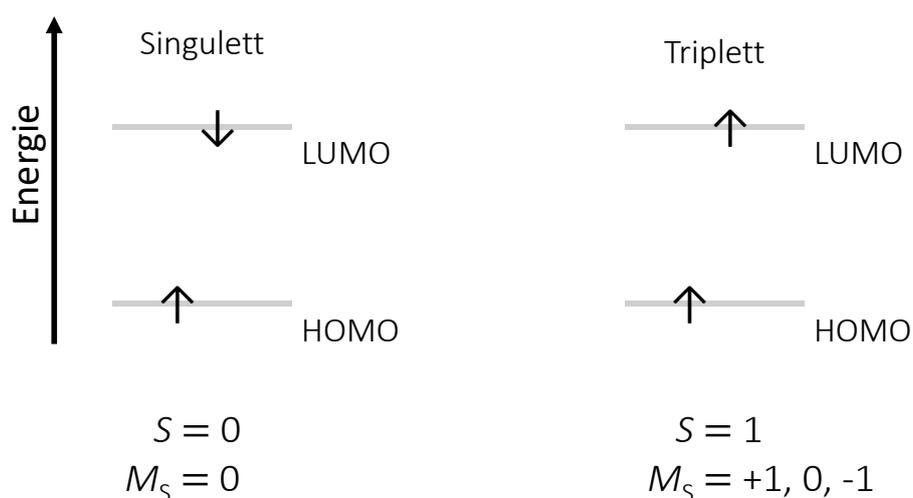


**Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Links befindet sich die Darstellung der optischen und vibronischen Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Rechts sind die Absorptions- und Emissionsspektren der schematisch dargestellten Übergänge abgebildet.

Die Energiedifferenz zwischen absorbierten und emittierten Photonen wird Stokes-Verschiebung genannt. Aufgrund der vibronischen Relaxationen, die während des Emissionsprozesses stattfinden, ist die Energie der emittierten Photonen kleiner als die Energie des Absorptionsprozesses vom Grundzustand in einen angeregten Zustand. Unter der Annahme, dass ein Photon nur ein Elektron anregt, können nur positive Stokes-Verschiebungen entstehen. Falls mehrere Quasiteilchenwechselwirkungen an der optischen Anregung beteiligt sind, existieren Prozesse, bei denen eine negative Stokes-Verschiebung auftreten kann, wie beispielsweise die Zwei-Photonen-Absorption, nichtelastische Stöße zwischen angeregten Elektronen, etc.<sup>51,55,57</sup>

### 2.3 Singulett-, Dublett- und Triplett-Zustände

In der Interpretation von angeregten Molekülprozessen ist es wichtig, zwischen Orbitalen und Zuständen zu differenzieren. Diese Begriffe müssen voneinander unterschieden werden, da die Orbitalstruktur anhand eines freien Elektrons berechnet wird und die unterschiedlichen Spinausrichtungen vernachlässigt werden. Dabei können in einem angeregten Molekül die Spins der Elektronen im Grundzustand und dem angeregten Zustand entweder parallel oder antiparallel zueinander angeordnet sein. Die Orbitalbesetzung bleibt dennoch die gleiche. Allerdings gehören die unterschiedlichen Spin-Anordnungen zu zwei unterschiedlichen Zuständen, mit unterschiedlichen Wellenfunktionen und unterschiedlichen Energien. Wenn die Elektronen-Spins antiparallel angeordnet sind, beträgt der Gesamtspin ( $S$ ) null. Zeigen die Elektronenspins in die gleiche Richtung, resultiert ein Gesamtspin von eins. In einem vereinfachten Bild lassen sich die ungepaarten Elektronen des angeregten Zustands, die sich im HOMO oder LUMO befinden, als ein Zweiteilchensystem betrachten (Abbildung 7). Aus der Quantenmechanik wissen wir, dass ein solches Zweiteilchensystem vier entartete Zustände besitzt. Diese entarteten Zustände unterscheiden sich in ihren Eigenwerten ( $S$ , die Spinquantenzahl und  $M_S$ , die magnetische Spinquantenzahl). Anhand der Spinquantenzahl und der magnetischen Spinquantenzahl wird der Zustand mit der antiparallelen Spinanordnung ( $S = 0$  und  $M_S = 0$ ) Singulett-Zustand genannt. Der dreifach entartete Zustand, welcher bei einer parallelen Spinanordnung vorliegt ( $S = 1$  und  $M_S = +1, 0, -1$ ), wird entsprechend seiner Entartung Triplett-Zustand genannt.<sup>23</sup>



**Abbildung 7:** Darstellung der relativen Spinausrichtung sowie der dazugehörigen Spinquantenzahlen ( $S$ ) und der magnetischen Spinquantenzahlen ( $M_S$ ) eines Singulett- und Triplett-Zustandes.

Unter Vernachlässigung von nichtstrahlenden Rekombinationen und einer gleichen Besetzungswahrscheinlichkeit des Singulett- und Triplett-Zustandes ergibt sich aufgrund der Spinartung eine 75 %-ige Besetzung des Triplett-Zustandes und eine 25 %-ige Besetzung des Singulett-Zustandes.<sup>23,42,46</sup> Die Energie eines Zustandes ( $E_{\text{Zustand}}$ ) lässt sich wie folgt berechnen:

$$E_{\text{Zustand}} = E + K + J, \quad (2.3.1)$$

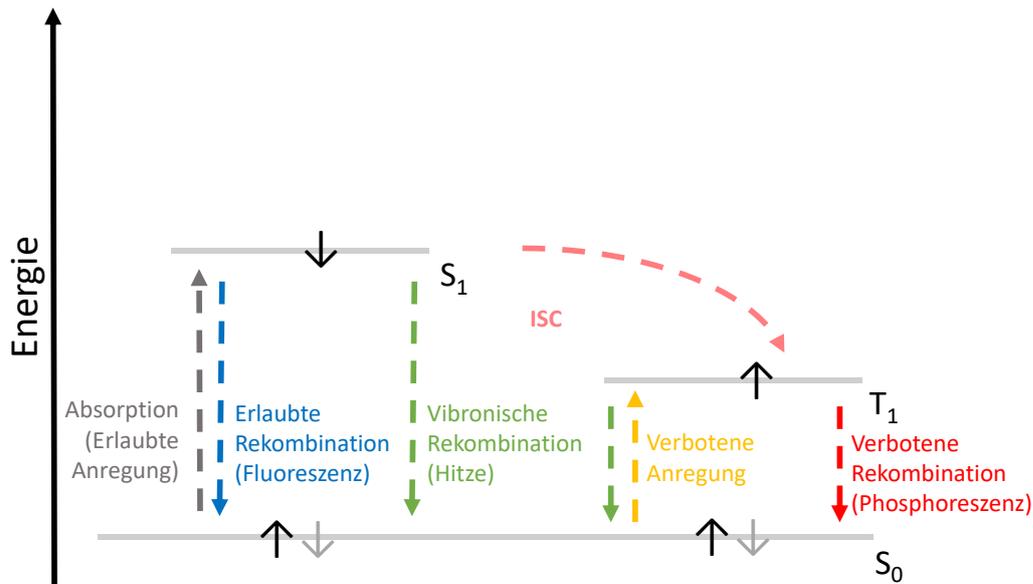
dabei ist  $E$  die Orbitalenergie,  $K$  die Energie der Elektronenabstoßung und  $J$  die Austauschenergie der Elektronen. Da die Austauschenergie im Falle eines Triplett-Zustandes negativ ist, liegt der Triplett-Zustand energetisch unterhalb des Singulett-Zustands. Obwohl der Triplett-Zustand energetisch unterhalb des Singulett-Zustands liegt, finden optische Übergänge bevorzugt über Singulett-Zustände statt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die optischen Übergänge von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand (und umgekehrt) spinverboten sind.<sup>23</sup>

Ein Molekül kann auch andere Zustände als einen Singulett- oder Triplett-Zustand aufweisen. Beispielsweise liegt im Falle von Radikalen oder geladenen Molekülen nur ein ungepaartes Elektron im obersten Molekülorbital vor. Ein solcher Zustand wird entsprechend seiner Entartung ( $M_S = +1/2, -1/2$ ) Dublette genannt.<sup>23,51</sup>

## 2.4 Rekombinationsprozesse in ungeladenen molekularen Strukturen

### 2.4.1 Strahlende und nichtstrahlende Rekombination

An einer molekularen Substanz lassen sich, wenn der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt wird, drei grundlegende Rekombinationsprozesse beobachten: 1. die nichtstrahlende Rekombination, in der das angeregte Elektron unter Abgabe von vibronisch induzierter Wärme in den Grundzustand zurückfällt. Nichtstrahlende Rekombinationen (grüne Linie in Abbildung 8) sind typischerweise schnelle Prozesse, die in der Subpikosekundenskala stattfinden.<sup>23,58-60</sup> 2. die Fluoreszenz (blaue Linie in Abbildung 8), bei der die Rekombination unter Abgabe eines Photons aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand stattfindet, und 3. die Phosphoreszenz (rote Linie in Abbildung 8) bei der die Rekombination unter Abgabe eines Photons aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand abläuft.<sup>23</sup>



**Abbildung 8:** Jablonski-Diagramm der spinerlaubten/ spinverbotenen Singulett- und Triplett-Übergangs- und Rekombinationsprozesse. Der graue Pfeil ist die erlaubte Anregung eines Elektrons von S<sub>0</sub> in S<sub>1</sub> und der blaue Pfeil ist die erlaubte strahlende Rekombination (Fluoreszenz). Der orange Pfeil ist die spinverbotene Anregung eines Elektrons von S<sub>0</sub> in T<sub>1</sub>, der gewölbte rote Pfeil steht für den spinverbotenen Übergang. Die spinverbotene strahlende Rekombination von T<sub>1</sub> auf S<sub>0</sub> ist mit dem roten Pfeil dargestellt und die grünen Pfeile zeigen nichtstrahlende vibronische Rekombinationen.

Im folgenden Abschnitt werden die Absorptions- und Emissionsprozesse näher beschrieben. Die nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse werden nicht ausführlich diskutiert. Die Intensität der Absorption/ Emission ist abhängig von der Anzahl an absorbierten/ emittierten Photonen pro Molekül. Diese Abhängigkeit entspricht im Falle der Absorption der Absorptionsrate ( $k_{\text{abs}}$ ) und für die Emission der strahlenden Zerfallsrate ( $k_{\tau}$ ).<sup>23</sup>

Die Absorption von Photonen erhöht den energetischen Zustand eines Moleküls, wohingegen emittierende Prozesse diesen wieder absenken. Dies bedeutet aus der Sicht der Quantenmechanik, dass der Hamiltonoperator des Moleküls um einen entsprechenden Term erweitert werden muss, welcher die Zustandsänderung erfasst. Daher kann der gesamte Hamiltonoperator ( $\hat{H}$ ) durch die Addition des ursprünglichen Hamiltonoperators ( $\hat{H}_0$ ) des nicht angeregten Moleküls und dem Hamiltonoperator der Zustandsänderung ( $\hat{H}'$ ) beschrieben werden. Im Falle der Absorption und der Emission ist das elektrische Dipolmoment ( $e\hat{r}$ ) ein geeigneter Operator, um die Zustandsänderungen zu beschreiben. Daher ergibt sich für den Gesamt-Hamiltonoperator ( $\hat{H}$ ) des Moleküls folgender Zusammenhang:<sup>23</sup>

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \hat{H}_0 + e\hat{r} \quad (2.4.1)$$

Unter der Annahme, dass sich  $\hat{H}_0$  nur marginal durch  $\hat{H}'$  ändert, sind die Änderungen der entsprechenden Wellenfunktionen und Eigenwerte vernachlässigbar. Aus Fermis goldener Regel lässt sich die Übergangsrates ( $k_{if}$ ) aus dem Hamiltonoperator der Zustandsänderung ( $\hat{H}$ ) berechnen.<sup>23</sup>

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 \cdot \rho, \quad (2.4.2)$$

wobei  $\rho$  der Wahrscheinlichkeitsdichte des Endzustands entspricht und sowohl  $\psi_i$  als auch  $\psi_f$  die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes sind. Die Wellenfunktion  $\psi_{\text{Ges}}$  des Moleküls setzt sich aus seinen elektronischen, vibronischen und spinabhängigen Komponenten zusammen.

$$\psi_{\text{Ges}} = \psi_{\text{el}} + \psi_{\text{vib}} + \psi_{\text{Spin}} \quad (2.4.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.4.3) in Gleichung (2.4.2) folgt für die Übergangsrate ( $k_{\text{if}}$ ):

$$k_{\text{if}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \psi_{\text{el},f} | e\hat{r} | \psi_{\text{el},i} \rangle|^2 |\langle \psi_{\text{vib},f} | \psi_{\text{vib},i} \rangle|^2 |\langle \psi_{\text{Spin},f} | \psi_{\text{Spin},i} \rangle|^2 \quad (2.4.4)$$

Die elektronische Komponente  $\langle \psi_{\text{el},f} | e\hat{r} | \psi_{\text{el},i} \rangle$  gibt an, ob ein Prozess dipolerlaubt oder -verboten ist, wohingegen die vibronische Komponente  $\langle \psi_{\text{vib},f} | \psi_{\text{vib},i} \rangle$  die spektrale Form des Absorptions- und Emissionsspektrums vorgibt. Die spinabhängige Komponente beschreibt, ob ein Prozess spinverboten oder -erlaubt ist. Der Wert des Integrals von  $\langle \psi_{\text{Spin},f} | \psi_{\text{Spin},i} \rangle$  beträgt Eins, wenn die Elektronenspins der beteiligten Zustände antiparallel angeordnet sind (Singulett-Zustand) oder Null bei einer parallelen Anordnung (Triplett-Zustand).<sup>23</sup>

Die optische Anregung vom Grundzustand in einen angeregten Singulett-Zustand ( $S_0 \rightarrow S_n$ ) ist demnach spinerlaubt (grauer gestrichelter Pfeil in Abbildung 8). Ebenso gilt dies für die strahlende Rekombination vom ersten angeregten Singulett in den Grundzustand ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Der Emissionsprozess zwischen  $S_1$  und  $S_0$  wird Fluoreszenz genannt.<sup>61</sup> Fluoreszierende Emissionsprozesse sind kurzlebige Geschehnisse, die zwischen wenigen Pikosekunden und einigen Nanosekunden dauern (blauer Pfeil in Abbildung 8). Der Übergang von einem Singulett- zu einem Triplett-Zustand ist spinverboten.<sup>23</sup> Dennoch werden Prozesse wie die Absorption und strahlende Rekombination zwischen dem Grundzustand ( $S_0$ ) und dem ersten angeregten Triplett-Zustand (oranger und roter Pfeil in Abbildung 8) sowie Interkombinationsprozesse (ISC aus dem Englischen „*intersystem crossing*“, gebogener roter Pfeil Abbildung 8) beobachtet.<sup>43,62–64</sup> Ein derartiger spinverbotener Emissionsprozess wird Phosphoreszenz genannt. Phosphoreszierende Prozesse sind im Gegensatz zur Fluoreszenz langlebig ( $10^{-1}$  bis  $10^6$  Sekunden) und emittieren Licht mit deutlich schwächeren Intensitäten.<sup>23</sup>

In erster Näherung spinverbotene Übergänge wie ISC oder Phosphoreszenz (Abbildung 8) können aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung dennoch stattfinden. Falls der Spindrehimpuls ( $s$ ) mit dem Bahndrehimpuls ( $l$ ) eines Elektrons koppelt, kann die Änderung des Spindrehimpulses durch eine entgegengerichtete Änderung des Bahndrehimpulses kompensiert werden. Der Gesamtdrehimpuls ( $j$ ,  $j = l + s$ ) ist die relevante Erhaltungsgröße, die während eines optischen Übergangs erhalten bleibt. Daher ist es möglich, dass eine Spin-Umkehrung auftreten kann, falls dieser von einer entsprechenden Änderung des Bahndrehimpulses begleitet wird.<sup>23</sup>

Für kleine Spin-Bahn-Wechselwirkungen kann die Wellenfunktion eines Zustandes mithilfe der Störungstheorie beschrieben werden. Innerhalb der Störungstheorie wird ein Übergang zwischen Singulett und Triplett dadurch ermöglicht, dass die beiden Zustände eine Beimengung des jeweiligen anderen Zustandes besitzen. Die Wellenfunktion des reinen angeregten Triplett-Zustandes ist  ${}^3\psi_1$ ,  ${}^1\psi_0$  die Wellenfunktion des Singulett-Grundzustandes,  ${}^1\psi_k$  die Wellenfunktion des  $k$ -ten angeregten Singulett-Zustandes und  $\hat{H}_{S_0}$  der Hamiltonoperator der Störung der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Damit eine Spin-Umkehrung stattfinden kann und ein Kompensationsprozess abläuft, muss sich der reine angeregte Triplett-Zustand mit dem höheren Singulett-Zustand mischen. Die Stärke dieses Mischverhaltens ist abhängig davon, wie stark der angeregte Triplett-Zustand mit den angeregten Singulett-Zuständen überlappt und wie groß die Energiedifferenz der jeweiligen Zustände ist.

Daraus folgt für die Wellenfunktion des aus der Störung resultierenden Triplett-Zustand  ${}^3\psi'_1$  folgendes:

$$|{}^3\psi'_1\rangle = |{}^3\psi_1\rangle + \sum_k \frac{\langle {}^1\psi_k | \hat{H}_{SO} | {}^3\psi_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_k)} |{}^1\psi_k^0\rangle, \quad (2.4.5)$$

dabei ist  $E(T_1)$  die Energie des ersten angeregten Triplett-Zustands und  $E(S_k)$  die Energie des  $k$ -ten angeregten Singulett-Zustandes.<sup>23</sup>

Analog kann für den Singulett-Grundzustand eine entsprechende Wellenfunktion aufgestellt werden:

$$|{}^1\psi'_0\rangle = |{}^1\psi_0\rangle + \sum_m \frac{\langle {}^3\psi_m | \hat{H}_{SO} | {}^1\psi_0 \rangle}{E(S_0) - E(T_m)} |{}^3\psi_m\rangle, \quad (2.4.6)$$

dabei ist  $E(T_m)$  die Energie des  $m$ -ten angeregten Triplett-Zustands und  ${}^3\psi_m$  die dazugehörige Wellenfunktion.

Um die Übergangsrates  $k_{\text{phos}}$  des phosphoreszierenden Prozesses zu bestimmen, müssen die Wellenfunktionen aus dem störungstheoretischen Ansatz in Fermis goldene Regel eingesetzt werden.

$$k_{\text{phos}} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho \left| \langle {}^3\psi'_1 | e\hat{r} | {}^1\psi'_0 \rangle \right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \rho (A + B + C + D)^2, \quad (2.4.7)$$

dabei bestehen die Wellenfunktionen der reinen Singulett- und Triplett-Zustände (Terme  $A$  und  $D$ ) aus dem Produkt der jeweiligen elektronischen und spinabhängigen Wellenfunktionen. Daher entsprechen die Terme  $A$  und  $D$  aufgrund der orthogonalen Spinausrichtung null. Term  $C$  ist aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen  $E(S_0)$  und  $E(T_m)$  vernachlässigbar.<sup>23</sup>

$$A = \langle {}^3\psi_1 | e\hat{r} | {}^1\psi_0 \rangle = 0 \quad (2.4.8)$$

$$B = \sum_k \frac{\langle {}^1\psi_k | \hat{H}_{SO} | {}^3\psi_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_k)} \langle {}^1\psi_k | e\hat{r} | {}^1\psi_0 \rangle \quad (2.4.9)$$

$$C = \sum_m \frac{\langle {}^3\psi_m | \hat{H}_{SO} | {}^1\psi_0 \rangle}{E(S_0) - E(T_m)} \langle {}^3\psi_1 | e\hat{r} | {}^3\psi_m \rangle = \text{Vernachlässigbar} \quad (2.4.10)$$

$$D = \sum_k \frac{\langle {}^1\psi_k | \hat{H}_{SO} | {}^3\psi_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_k)} \sum_m \frac{\langle {}^3\psi_m | \hat{H}_{SO} | {}^1\psi_0 \rangle}{E(S_0) - E(T_m)} \langle {}^1\psi_k^0 | e\hat{r} | {}^3\psi_m^0 \rangle = 0 \quad (2.4.11)$$

Daher sind für phosphoreszierende Prozesse vor allem die Wechselwirkungen des nominalen Triplett-Zustands mit den Singulett Wellenfunktionen höherer Ordnung entscheidend (Term  $B$ ). Die Beimischung der Singulett-Zustände ist nicht nur von der Energiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $S_k$  abhängig, sondern auch von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung. Für Atome besitzt  $\hat{H}_{SO}$  einen Zusammenhang, der in der vierten Potenz zur Ladung eines Atoms eingeht:

$$\hat{H}_{SO} \propto Z^4 / (n^3(l+1)(l+0,5)l), \quad (2.4.12)$$

mit der Kernladungszahl  $Z$ , der Hauptquantenzahl  $n$  und dem Bahndrehimpuls  $l$ . Für Moleküle gilt ein ähnlicher Zusammenhang.<sup>23</sup> Aufgrund der erhöhten Atommasse und der damit verbundenen erhöhten Kernladungszahl tritt eine starke Phosphoreszenz bei vielen metallorganischen Komplexen oder Molekülen mit halogenierten Substitutionsgruppen auf.<sup>23</sup> Dieses Phänomen wird auch Schweratomeffekt genannt. Allerdings können auch phosphoreszierende Prozesse anhand von Molekülen ohne „schwere Atome“ beobachtet werden. Es muss lediglich der Gesamtbahndrehimpuls erhalten bleiben. Dies kann auch durch eine Änderung des Bahndrehimpulses aufgrund einer vibronischen Schwingung erfolgen. Die Vibrationen-induzierte Spin-Bahn-Kopplung erfüllt jedoch nicht mehr die Born-Oppenheimer-Näherung, weshalb eine quantenmechanische Beschreibung deutlich aufwendiger ist.<sup>23</sup>

## 2.4.2 Interkombination und reverse Interkombination

In Abschnitt 2.3 wurde aufgezeigt, dass drei der vier möglichen Spin-Zustände, in die ein angeregtes Elektron injiziert werden kann, Triplett-Zustände sind. In der gängigen Literatur zu Interkombinations- und reversen Interkombinationsprozessen wird angenommen, dass maximal 25 % der angeregten Elektronen aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand über Fluoreszenz rekombinieren können und 75 % der angeregten Elektronen über Phosphoreszenz.<sup>23,42,44,45,64,65</sup> Dementsprechend können reine fluoreszierende Emitter maximal einen Wirkungsgrad von 25 % erzielen. Da phosphoreszierende Emitter über die Rekombinationspfade der Singulett- und Triplett-Zustände verfügen, können sie auf Grundlage der Spinstatistik einen maximalen Wirkungsgrad von 100 % erreichen. Diese Betrachtung ist lediglich unter Vernachlässigung von nichtstrahlenden Rekombinationen und einer gleichen Besetzungswahrscheinlichkeit des Singulett- und Triplett-Zustandes möglich.

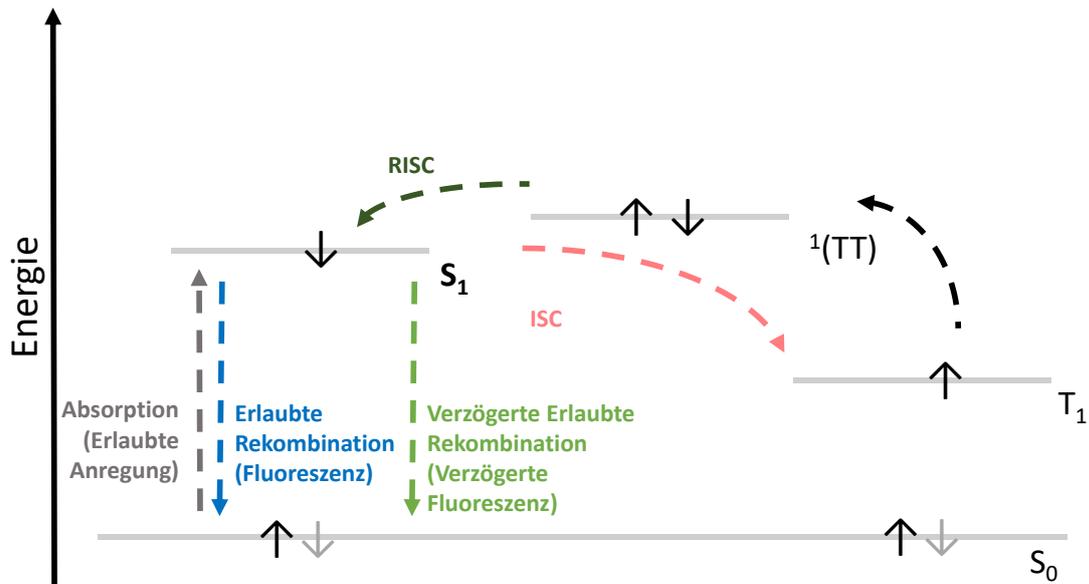
Nun gibt es auch Prozesse, bei denen die Elektronen vom Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand überführt werden können. Diese Prozesse werden als RISC-Prozesse („*reverse intersystem crossing*“-Prozesse, reverse Interkombination) bezeichnet. RISC-Materialien besitzen ebenfalls einen maximalen theoretischen Wirkungsgrad von 100 %. Die Emission findet bei RISC-Materialien im Idealfall bevorzugt über die Singulett-Zustände statt, woraus verzögerte Fluoreszenz-Prozesse resultieren. Solche verzögerten Fluoreszenzen weisen typische Lebensdauern zwischen mehreren hundert Nanosekunden bis zu einigen Millisekunden auf, wobei es auch RISC-Materialien gibt, deren Emissions-Lebenszeiten zwischen 15 und 100 Nanosekunden liegen. Es existieren insgesamt drei zugrundeliegende Mechanismen für RISC-Prozesse, welche in den folgenden Abschnitten näher erörtert werden.<sup>42,44,46,64,66</sup>

### Triplett-Triplett Vernichtung

Die Triplett-Triplett Vernichtung (TTA, aus dem Englischen „*Triplet-Triplet Annihilation*“) ist ein RISC-Prozess. Es handelt sich dabei um einen bimolekularen Mechanismus, in dem die angeregten Triplett-Elektronen zweier Moleküle ihre Energie kombinieren, um ein Molekül im Grundzustand und ein angeregtes Molekül im ersten angeregten Singulett-Zustand zu erzeugen. Dieser Prozess kann wie folgt ausgedrückt werden:

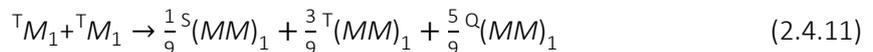


wobei  $T_1$  für den niedrigsten angeregten Triplett-Zustand steht,  $S_1$  für den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand und  $S_0$  für den Grundzustand.  ${}^1(TT)$  ist ein metastabilisierter Übergangszustand zweier Moleküle im ersten angeregten Triplett-Zustand, deren Wellenfunktionen in einen reinen Singulett-Zustand koppeln.<sup>21,39</sup> Damit ein TTA Prozess stattfinden kann, ist es notwendig, dass die Energie des Singulett-Zustands kleiner ist als die doppelte Energie des Triplett-Zustandes. Der RISC-Prozess der TTA ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der RISC-Mechanismus für TTA-Prozesse.

Der Emissionsprozess, der durch das RISC der TTA hervorgerufen wird, ist eine verzögerte Fluoreszenz, deren Lebensdauer zwischen einigen Nanosekunden bis zu mehreren hundert Millisekunden andauern kann.<sup>64,67</sup> Die Spin-Prozesse, die während eines TTA-Prozesses stattfinden, sind aufgrund des bimolekularen Systems deutlich komplizierter als für ein einzelnes Molekül. Im Grunde erzeugt der Zusammenstoß der beiden angeregten Moleküle neun gleich wahrscheinliche Ereignisse mit drei unterschiedlichen Spin-Multiplizitäten. Die auftretenden spinabhängigen Ereignisse, die während eines TTA-Prozesses ablaufen, lassen sich schematisch wie folgt beschreiben:



In Gleichung (2.4.11) gilt die folgende Nomenklatur: *M* steht für ein beliebiges Molekül, die tiefgestellte Zahl rechts gibt an, ob sich das Molekül im Grundzustand (0) oder im ersten angeregten Zustand (1) befindet. Der hochgestellte Buchstabe auf der linken Seite beschreibt die Art des Zustandes, S steht für Singulett, T für Triplett und Q für Quintett. Der metastabile Komplex wird im folgenden Zusammenhang als (*MM*) bezeichnet. In Gleichung (2.4.11) ist der einzige Prozess, welcher zur Emission beiträgt, der des Singulett-Pfads. Daraus ergibt sich ein Wirkungsgrad von ca. 31 %. Allerdings sind die Quintett-Zustände aufgrund ihrer hohen energetischen Lage nicht für alle Moleküle zugänglich, weshalb theoretisch ein maximaler Wirkungsgrad von 62,5 % möglich ist.<sup>23,66</sup>

## Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz und hybrid lokalisierter Ladungstransfer

Deutlich effizientere RISC-Mechanismen sind die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF, englisch, „*thermally activated delayed fluorescence*“) und der hybrid lokalisierte Ladungstransfer (HLCT, englisch „*hybrid localized charge transfer*“). Materialien, die einen solchen Ladungstransfer aufweisen, können einen theoretischen Wirkungsgrad von 100 % erzielen.<sup>21,42,44</sup> Im Gegensatz zur Phosphoreszenz wird der notwendige Spin-Umkehrprozess nicht durch den Schweratomeffekt hervorgerufen, sondern durch eine Vibrationen-induzierte Spin-Bahn-Kopplung. Strukturell besitzen moderne TADF- und HLCT-Moleküle einen ähnlichen Aufbau: Sie setzen sich aus mehreren Molekülblöcken zusammen, die durch bewegliche kovalente Bindungen miteinander verbunden sind (Abbildung 10).

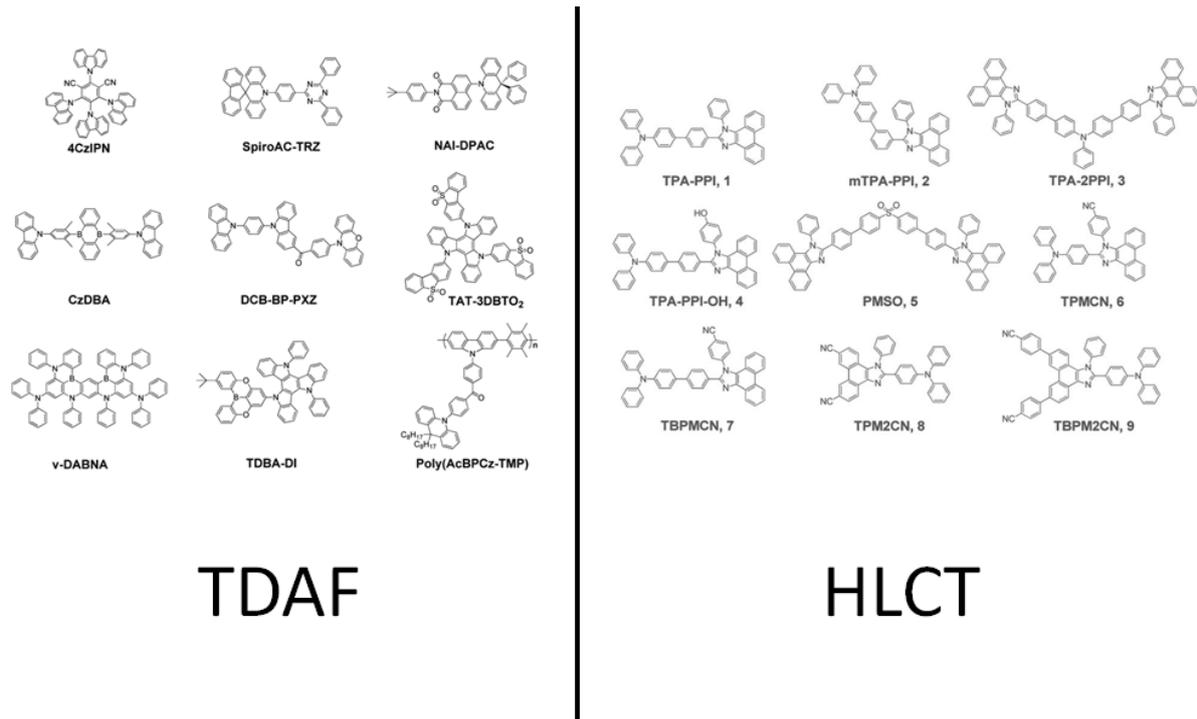


Abbildung 10: Beispiele typischer TADF- und HLCT-Moleküle.<sup>42</sup>

Wie für die Phosphoreszenz lassen sich die Übergangsraten  $k_{\text{RISC}}$  dieser RISC-Mechanismen mithilfe der Spin-Bahn-Kopplung und der Störungstheorie beschreiben. Laut der Marcus-Levich-Jortner Theorie ist die Übergangsrate für RISC-Prozesse proportional zur Spin-Bahn-Kopplung ( $\hat{H}_{\text{SO}}$ ) und antiproportional zu der Energiedifferenz der beteiligten angeregten Zustände ( $\Delta E_{S_n-T_m}$ ):<sup>42</sup>

$$k_{\text{RISC}} \propto \left| \langle {}^1\psi_n | \hat{H}_{\text{SO}} | {}^3\psi_m \rangle \right|^2 \cdot e^{-|\Delta E_{S_n-T_m}|^2}, \quad (2.4.12)$$

wobei  ${}^1\psi_n$  die zugehörige Wellenfunktion von  $S_n$ ,  ${}^3\psi_m$  die Wellenfunktion von  $T_m$  und  $\hat{H}_{\text{SO}}$  der Operator der Spin-Bahn-Kopplung ist.

Die Energiedifferenz der beteiligten angeregten Zustände  $\Delta E_{S_n-T_m}$  ist von der Austauschenergie  $J$  abhängig, wie es in Gleichung (2.4.13) beispielhaft für die ersten angeregten Zustände zu sehen ist:

$$\Delta E_{S_1-T_1} = E_{S_1} - E_{T_1} = (E + K + J) - (E + K - J) = 2J, \quad (2.4.13)$$

dabei ist  $E$  die Orbitalenergie und  $K$  die Energie der Elektronenabstoßung. Die Austauschenergie  $J$  besitzt einen antiproportionalen Zusammenhang zum räumlichen Überlapp zwischen den Wellenfunktionen des HOMO und LUMO-Niveaus. Dies hat zur Folge, dass  $\Delta E_{S_n-T_m}$  desto kleiner ist, je größer die räumliche Separierung zwischen dem angeregten Elektron und Elektronenloch ist. Das Molekül also einen CT-

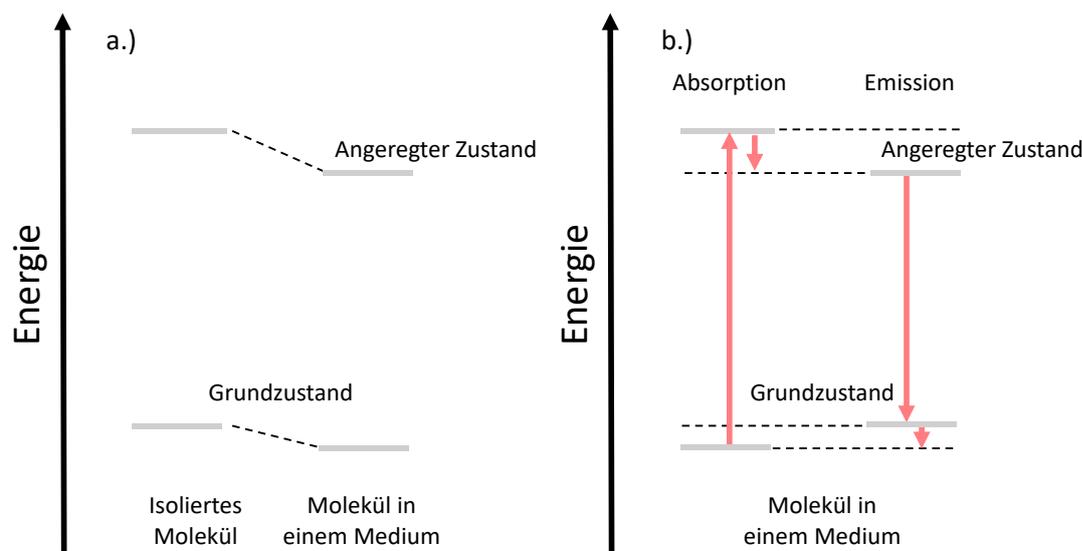


## 2.5 Elektronische Wechselwirkungen organischer Moleküle mit ihrer Umgebung

Im Abschnitt 2.4 sind die elektronischen Übergänge beschrieben, die während einer optischen Anregung innerhalb eines Moleküls stattfinden. Die dielektrische Umgebung, in der sich das Molekül aufhält, besitzt jedoch einen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur des zu untersuchenden Moleküls. Derartige Wechselwirkungen sind zum Beispiel intermolekulare Wechselwirkungen zwischen mehreren Molekülen oder Fremdstoffen sowie Solvatationseffekte falls die Moleküle in Lösung untersucht werden.<sup>23</sup>

### 2.5.1 Polarisierungs-Wechselwirkungen von Molekülen mit Gasen und Lösungsmitteln

Wenn ein Molekül von anderen Molekülen umgeben ist, wie beispielsweise von mehreren Gas- oder Lösungsmittelmolekülen, finden elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und den umgebenen Gas-/ Lösungsmittelmolekülen statt. Dabei interagiert das Dipolmoment des Chromophors (farbgebende Atomgruppen eines Moleküls) mit den induzierten Dipolmomenten der Gas-/ Lösungsmittelmoleküle. Die Austauschenergie des Moleküls mit der Umgebung bewirkt eine Absenkung der Grundzustandsenergie sowie des angeregten Energieniveaus ( Abbildung 12 a.)).



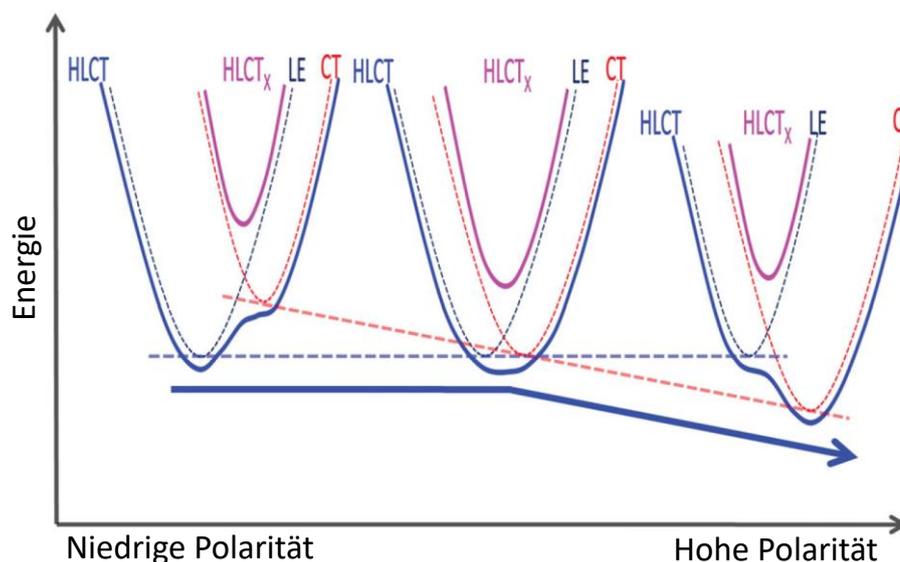
**Abbildung 12:** Einfluss der molekularen Wechselwirkungen mit der dielektrischen Umgebung auf die energetischen Niveaus eines Moleküls (a.)). Auswirkungen der Austauschwechselwirkungen auf die Absorption/ Emission (b.)).

Weil das Dipolmoment eines neutralen ungeladenen Moleküls im Grundzustand im Vergleich zum angeregten Molekül klein ist, resultiert eine vergleichsweise geringe energetische Absenkung. Dies bewirkt eine Reduzierung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand (Abbildung 12 b.)). Die Austauschenergie ist im Falle für Substanzen ohne permanentes Dipolmoment proportional zur Polarisierbarkeit der umgebenden Gas-/ Lösungsmittelmoleküle. Es besteht ein quadratischer Zusammenhang zum Dipolmoment des Moleküls und eine direkte Abhängigkeit zum Abstand zwischen dem Molekül und den umgebenen Gas-/ Lösungsmittelmolekülen. Wenn die umgebenden Gas-/ Lösungsmittelmoleküle über ein permanentes Dipolmoment verfügen, wird die energetische Lage des Grundzustandes oder des angeregten Zustandes minimiert. Die energetische

Absenkung wird durch eine geometrische Restrukturierung der Umgebungsmoleküle hervorgerufen. Auf diese Weise resultieren stärkere energetische Absenkungen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes. Ein solcher Prozess tritt primär in Lösungen auf. Die Lösungsmittelmoleküle bilden eine Solvatationshülle um das Molekül aus. Wenn das Molekül optisch angeregt wird, ändert sich das Dipolmoment des Moleküls und die Solvatationshülle ordnet sich entsprechend des Molekül-Dipolmoments neu an. Äquivalent restrukturiert sich die Solvatationshülle nach der Emission entsprechend des Dipolmoments des Grundzustandes. Dies bewirkt eine Stokes-Verschiebung der Absorption und der Emission, siehe Abbildung 12 b.).<sup>23</sup>

Mithilfe der Lippert-Mataga-Auftragung ist es möglich, das Dipolmoment eines angeregten Moleküls zu bestimmen. Dabei wird die Emission eines Moleküls in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Polaritäten gemessen. Die Stokes-Verschiebungen der Emissionen werden über die Orientierungspolarität der verwendeten Lösungsmittel aufgetragen. Falls das Molekül der Kasha-Regel folgt, ist aus der Lippert-Mataga-Auftragung ein lineares Verhalten zu beobachten, aus dessen Steigung die Dipolmomente des untersuchten Moleküls bestimmt werden können.<sup>68,69</sup> Die Kasha-Regel besagt, dass ein Molekül aus seinem ersten angeregten Zustand rekombiniert. Wenn die Emission des zu untersuchenden Moleküls aus mehreren Zuständen erfolgt, werden mehrere lineare Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen in der Lippert-Mataga-Auftragung beobachtet.<sup>70-73</sup>

Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je unterschiedlicher die Ladungsverteilungen der strahlenden Zustände sind. Dies ist der Fall, wenn einer der emittierenden Zustände eine lokale Anregung aufweist und der zweite, emittierende Zustand eine delokalisierte Ladungsverteilung besitzt. In einem LE-Zustand sind das angeregte Elektron und Loch auf dem Molekül lokalisiert. In einem CT-Zustand wiederum sind das angeregte Elektron und Loch auf dem Molekül verteilt. Die Lippert-Mataga-Auftragung ist eine empirische Methode, um festzustellen, ob die Emission mit einem HLCT Prozess verbunden ist. In Abbildung 13 ist die energetische Absenkung eines LE und CT-Zustandes in Abhängigkeit zur Polarität der verwendeten Lösungsmittel dargestellt.<sup>70-73</sup>



**Abbildung 13:** Energetische Lage eines LE (blau gestrichelte Linie) und CT-Zustandes (rot gestrichelte Linie) in Abhängigkeit zur Polarität eines Lösungsmittels. Die parabolischen Zustandsdichten und deren polaritätsabhängigen Verschiebungen der jeweiligen Zustände im Impulsraum sind ebenfalls dargestellt.<sup>70</sup>

## 2.5.2 Elektronische Kopplungseffekte zwischen identischen Molekülen

In einem molekularen Festkörper liegen im Grundzustand zwischen den jeweiligen Molekülen Van der Waals-Wechselwirkungen vor, welche die Grundzustandsenergie des molekularen Festkörpers reduziert. Werden zwei benachbarte Moleküle betrachtet, so besitzen die Moleküle die Grundzustandsenergien  $E_1$  und  $E_2$  mit den zugehörigen Wellenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$ . Zur Vereinfachung der Problemstellung werden nur die elektronischen Wellenfunktionen in einem Zweiteilchenbild betrachtet unter der Annahme, dass der elektronische Überlapp zwischen benachbarten Molekülen vernachlässigt werden kann. Dieses Zweiteilchen-Molekülsystem lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$H = H_1 + H_2 + V_{12}, \quad (2.5.1)$$

dabei steht  $H_1$  und  $H_2$  für die Hamiltonoperatoren der jeweiligen einzelnen Moleküle und  $V_{12}$  für das Austauschpotential zwischen ihnen. Die zeitunabhängige Wellenfunktion des Gesamtsystems kann als das Produkt der einzelnen Wellenfunktionen angenommen werden. Die Grundzustandsenergie des Zweiteilchen-Molekülsystems lässt sich mithilfe der Schrödinger-Gleichung lösen:

$$E_g = \langle \psi_1 \psi_2 | H_1 + H_2 + V_{12} | \psi_1 \psi_2 \rangle = E_1 + E_2 + \langle \psi_1 \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2 \rangle = E_1 + E_2 + D, \quad (2.5.2)$$

dabei ist der Term  $D$  negativ und entspricht der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den zwei Molekülen, welche die Grundzustandsenergie absenkt. Die Stärke von  $D$  ist von dem molekularen Abstand sowie der molekularen Orientierung abhängig.

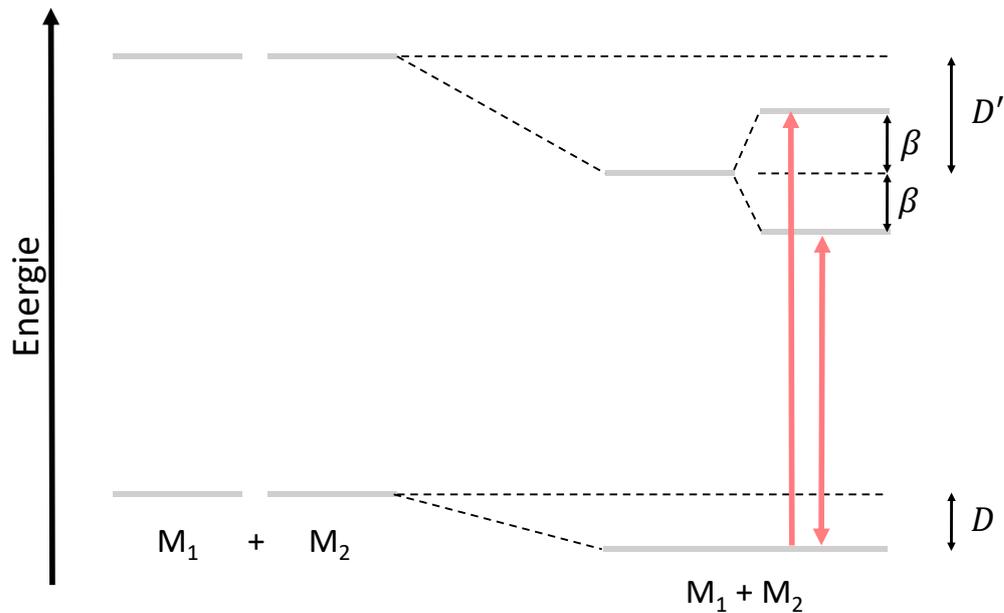
Falls eines der beiden betrachteten Moleküle angeregt wird, kann die Ladung zwischen den identischen Molekülen oszillieren. In diesem Fall kann die Wellenfunktionen des angeregten Zweiteilchensystems ( $\psi_{\pm}^*$ ) als Linearkombination der Wellenfunktionen der angeregten ( $\psi_1^*$  oder  $\psi_2^*$ ) und nicht angeregten Moleküle ( $\psi_1$  oder  $\psi_2$ ) beschrieben werden.

$$\psi_{\pm}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^*) \quad (2.5.3)$$

Da die Moleküle symmetrisch oder antisymmetrisch miteinander koppeln, resultiert eine Erhöhung oder Absenkung der Energie des angeregten bimolekularen Systems.

$$\begin{aligned} E_{\pm}^* &= \frac{1}{2} \langle \psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^* | H_1 + H_2 + V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \pm \psi_1 \psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1^* \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_1^* \psi_2 | V_{12} | \psi_1 \psi_2^* \rangle \\ &= E_1^* + E_2 + D' \pm \beta \end{aligned} \quad (2.5.4)$$

$E_1^*$  und  $E_2$  sind die Energien des ersten angeregten Moleküls und die Grundzustandsenergie des zweiten Moleküls. Der Term  $D'$  beschreibt die negative Van der Waals-Wechselwirkung (Polarisierungsenergie, übersetzt aus dem Englischen „polarization energy“) zwischen den angeregten und den nicht angeregten Molekülen.  $\beta$  ist die Resonanzenergie, welche die energetische Aufspaltung des angeregten Zustands bewirkt. Wie  $D$  und  $D'$  ist auch  $\beta$  vom Abstand und der strukturellen Ausrichtung der Moleküle relativ zueinander abhängig. In Abbildung 14 sind die elektronischen Aufspaltungen schematisch illustriert.<sup>23</sup>



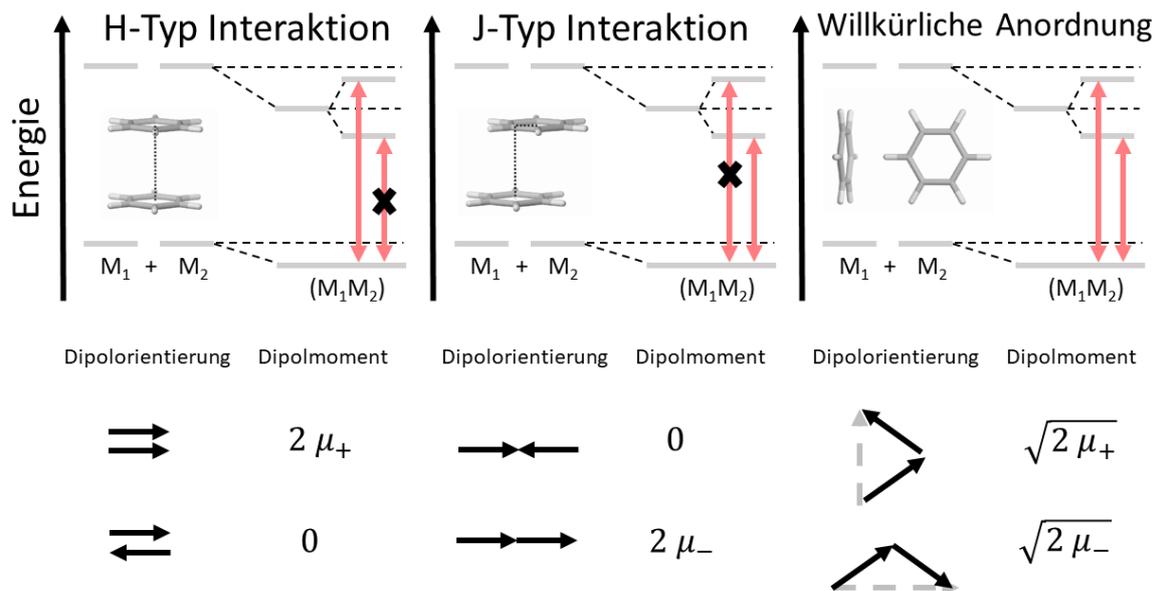
**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der resultierenden Energieabsenkung aufgrund der zwischen zwei Molekülen herrschenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der dazugehörigen Resonanzaufspaltung.

Im Wesentlichen können zwei identische Moleküle auf drei Arten miteinander interagieren. Falls der intermolekulare Abstand derartig groß ist, dass  $\beta$  etwa 0 entspricht, tritt lediglich die Energieabsenkung aufgrund der intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf und es wird keine Resonanzaufspaltung des angeregten Zustandes beobachtet.

Der zweite Fall tritt auf, wenn die Resonanzaufspaltung ca. 100 meV beträgt.<sup>23</sup> Hierbei handelt es sich um ein sogenanntes physikalisches Dimer. Physikalische Dimere sind allerdings von chemischen Dimeren, in denen zwei identische Moleküle durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind, zu unterscheiden. In einem physikalischen Dimer tritt eine Energieaufspaltung von  $2\beta$  auf. Aufgrund der moderaten Austauschwechselwirkung der Moleküle resultieren keine signifikanten Änderungen der intermolekularen Abstände und Orientierungen. Die intermolekularen Abstände von physikalischen Dimeren sind recht gering und liegen zwischen 0,5–0,6 nm. Im Falle des physikalischen Dimers kann sowohl die Absorption vom Dimer-Grundzustand in den angeregten Zustand sowie die rückwirkende Emission beobachtet werden.

Im dritten Fall gibt es keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Grundzustand. Im angeregten Zustand hingegen sind die Austauschwechselwirkungen der Moleküle derart groß, dass eine strukturelle Änderung der Molekülgeometrien stattfindet. Dieses angeregte Molekülpaar wird als Excimer (Kurzform für excited Dimer) bezeichnet. Excimere bilden sich lediglich im angeregten Zustand aus und zerfällt nach der Emission in ihre Ursprungsmoleküle. Ein angeregter Excimer-Zustand spaltet sich ebenfalls in zwei Energieniveaus auf. Die Resonanzaufspaltung besitzt jedoch einen größeren Wert als 100 meV. Zudem ist die Absorption eines Excimers dadurch, dass das Excimer nur im angeregten Zustand existiert, nicht messbar.<sup>23</sup>

Wie für ein einzelnes Molekül ist die Intensität der Absorption/ Emission auch für Dimere und Excimere vom Übergangsdipolmoment abhängig. Das Übergangsdipolmoment der Molekül-Interaktionspaare resultieren aus der Vektorsumme der Dipolmomente der einzelnen Moleküle (Abbildung 15).<sup>23,74,75</sup>



**Abbildung 15:** Übersicht der Übergangsdipolmoment-Linearkombinationen von H-Typ, J-Typ und willkürlich angeordneten Molekül-Interaktionspaaren. Für die willkürlich angeordneten Moleküle wurde der Extremfall dargestellt, in dem die optische Anregung in beiden aufgespalteten Zuständen gleichermaßen möglich ist. <sup>23,74,75</sup>

Im Falle von H-Typ-Wechselwirkungen sind die Chromophore der Moleküle parallel zueinander angeordnet und besitzen lediglich ein Gesamtdipolmoment, welches eine Anregung in den energetisch höheren, aufgespalteten angeregten Zustand erlaubt. Der optische Übergang in das energetisch abgesenkte angeregte Niveau ist allerdings aufgrund des Übergangsdipolmomentes von null verboten. Dies bewirkt eine Verschiebung der Absorption zu höheren Energien (Blauverschiebung), siehe Abbildung 15 rechts. Unter der Einhaltung der Kasha-Regel sollte eine nichtstrahlende Rekombination stattfinden. <sup>23,74,75</sup>

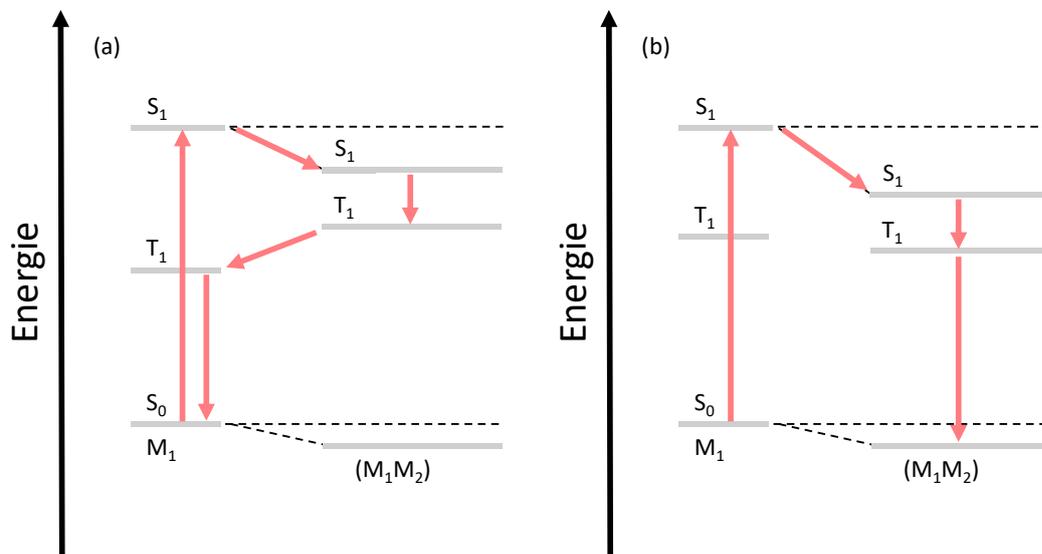
J-Typ-Wechselwirkungen hingegen bewirken einen erlaubten optischen Übergang vom energetisch abgesenkten Energieniveau des angeregten Interaktionspaars. Dies bewirkt sowohl für die Absorption als auch für die Emission eine Verschiebung zu niedrigeren Energien (Rotverschiebung). Die Chromophore der Moleküle sind dabei zueinander parallel verschoben angeordnet. <sup>23,42,74,75</sup>

Für willkürlich angeordnete Chromophore ist eine optische Anregung in beide Energieniveaus möglich, wohingegen die Emission nur aus dem energetisch niedrigeren Niveau stattfindet (die Kasha-Regel). <sup>23,42,70,76</sup> Abhängig davon, wie die Chromophore zueinander angeordnet sind, dominiert die Anregung in das höhere oder energetisch niedrigere angeregte Niveau. Im Falle einer T-förmigen Anordnung sind die Wahrscheinlichkeiten für die optischen Anregungen in die angeregten Niveaus gleich. <sup>23,42,74,75</sup>

Innerhalb der bisherigen Beschreibungen wurden lediglich zwei Moleküle betrachtet. Allerdings können mehrere Moleküle Aggregate ausbilden. Abhängig von der Molekülanordnung des Aggregates treten willkürliche, H- oder J-Typ-Wechselwirkungen auf. Falls H-Typ-Wechselwirkungen zu beobachten sind, werden die Aggregate als H-Aggregate bezeichnet. J-Aggregate werden Aggregate genannt, bei denen J-Typ-Wechselwirkungen stattfinden. <sup>23,74,75,77,78</sup>

Um das Bild der Energieniveaus von Dimeren/ Excimeren möglichst einfach zu halten, wurde der Spin bis zu diesem Zeitpunkt vernachlässigt. Da der Gesamtspin des Singulett-Zustandes null ist, lassen sich die bisherigen Aussagen auf fluoreszierende Prozesse übertragen. Die Fluoreszenz von Dimeren und Excimeren sind im Vergleich zum Monomer um einen Faktor 2 bis 3 langlebiger.<sup>23</sup>

Im Falle eines Dimers oder Excimers liegt der  $T_1$ -Zustand ebenfalls typischerweise energetisch unterhalb des  $S_1$ -Zustandes. Es besteht ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz des  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustandes mit der Austauschenergie (Gleichung (2.4.13)). Die Austauschenergie ist dabei antiproportional zum räumlichen Überlapp des Elektron-Loch-Paars. Da sich das Elektronen-Loch-Paar auf zwei Moleküle verteilt, ist die Energieaufspaltung zwischen Singulett und Triplett für ein Dimer/ Excimer geringer als für das Monomer (Abbildung 16, (a)).<sup>23</sup>

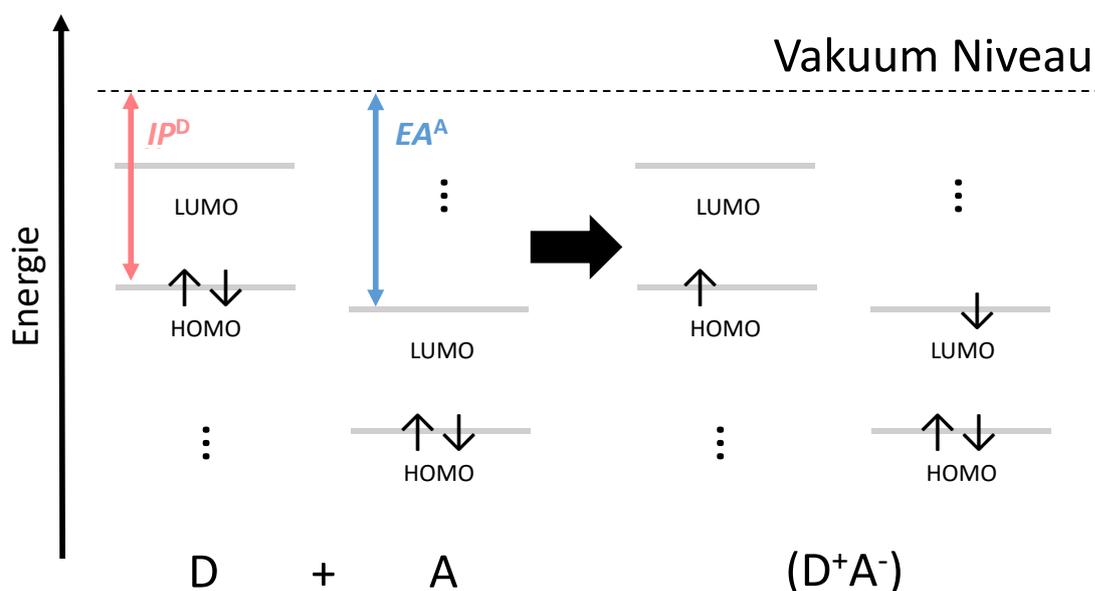


**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der Singulett- und Triplett-Übergänge zwischen einem Molekül ( $M_1$ ) und einem Dimer/ Excimer ( $M_1M_2$ ). (a) Schwache Stabilisierung zwischen  $M_1$  und  $M_2$ . (b) Starke Stabilisierung zwischen  $M_1$  und  $M_2$ .

Nur wenn  $T_1(M_1)$  größer ist als  $T_1(M_1M_2)$  kann ein phosphoreszierender Prozess des Dimers/ Excimers stattfinden (Abbildung 16, (b)). Diese Bedingung ist genau dann erfüllt, wenn die gesamte Stabilisierung des Dimers/ Excimers größer ist als die Aufspaltung des  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustandes vom einzelnen Molekül.<sup>23</sup>

### 2.5.3 Elektronische Kopplungseffekte zwischen unterschiedlichen Molekülen

Elektronische Kopplungswechselwirkungen sind nicht auf identische Moleküle begrenzt. Interagieren zwei Moleküle, bei denen die HOMO- und LUMO-Niveaus unterschiedliche Energien aufweisen, so kann ein partieller Ladungstransfer (CT) zwischen den Molekülen stattfinden. Die elektronische Kopplungswechselwirkung zwischen den Molekülen kann nur dann stattfinden, wenn ein ausreichender räumlicher Überlapp der Molekül-Wellenfunktionen vorhanden ist (zum Beispiel *face-to-face stacking*). Das Molekül mit höher besetzten energetischen Zuständen fungiert dabei als Elektronendonator (D) und ein Molekül mit niederenergetischen Zuständen fungiert als Akzeptor (A). Das LUMO-Niveau des Akzeptormoleküls muss allerdings unter dem HOMO-Niveau des Donatormoleküls liegen, siehe Abbildung 17.



**Abbildung 17:** Illustration eines Ladungstrfers von einem Donatormolekül (D) auf einem Akzeptormolekül (A). Der resultierende Donator-Akzeptor-Komplex ist mit  $(D^+A^-)$ , die Ionisierungsenergie des Donatormoleküls mit  $IP^D$  und die Elektronenaffinität des Akzeptormoleküls mit  $EA^A$  abgekürzt.

Durch den Ladungstransfer entsteht ein CT-Komplex ( $D^+A^-$ ).  $IP^D$  steht für die Ionisierungsenergie des Donatormoleküls und  $EA^A$  für die Elektronenaffinität des Akzeptormoleküls. Die schematische Darstellung in Abbildung 17 vernachlässigt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Wie für die Dimer-/Excimer-Wechselwirkungen treten auch bei CT-Komplexen stabilisierende Wechselwirkungen auf. Falls die Differenz zwischen der Donator-Ionisierungsenergie und der Akzeptor-Elektronenaffinität sehr groß ist, können CT-Komplexe im Grundzustand durch ionische Kopplung entstehen. Allerdings sind CT-Komplexe von angeregten Molekülen öfter zu beobachten. Solche CT-Komplexe werden auch als Exciplex („*excited complex*“, übersetzt angeregter Komplex) bezeichnet. Exciplexe können durch die Anregung des Donatormoleküls als auch des Akzeptormoleküls erzeugt werden. Die Fluoreszenz eines Exciplexes ist im Vergleich zu seinen Komponenten rotverschoben und besitzt keine vibronischen Artefakte.<sup>23</sup>

## 2.5.4 Elektronische Kopplungseffekte in der kristallinen Phase

Für einen Molekülkristall mit nur einem Molekül in der Einheitszelle lassen sich die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall mithilfe der elektronischen Wellenfunktion  $\psi_i$  (unter Vernachlässigung der vibronischen und spinabhängigen Wellenfunktion), dem Hamiltonoperator  $H_i$ , der Grundzustandsenergie  $E_i$  und der aus den Van-der-Waals-Wechselwirkungen resultierende Polarisationsenergie  $D$  beschreiben. Allerdings wird in diesen Fall die Austauschenergie zwischen einer beliebigen Zahl ( $N$ ) gekoppelter Moleküle betrachtet. Die Gesamt-Grundzustandsenergie  $E_g$  entspricht im Falle eines Molekülkristalls der Summe aller Grundzustandsenergien der einzelnen Moleküle, die durch ihre Van-der-Waals-Wechselwirkungen herabgesetzt werden.

$$E_g = \sum_i^N E_i + D \quad (2.5.5)$$

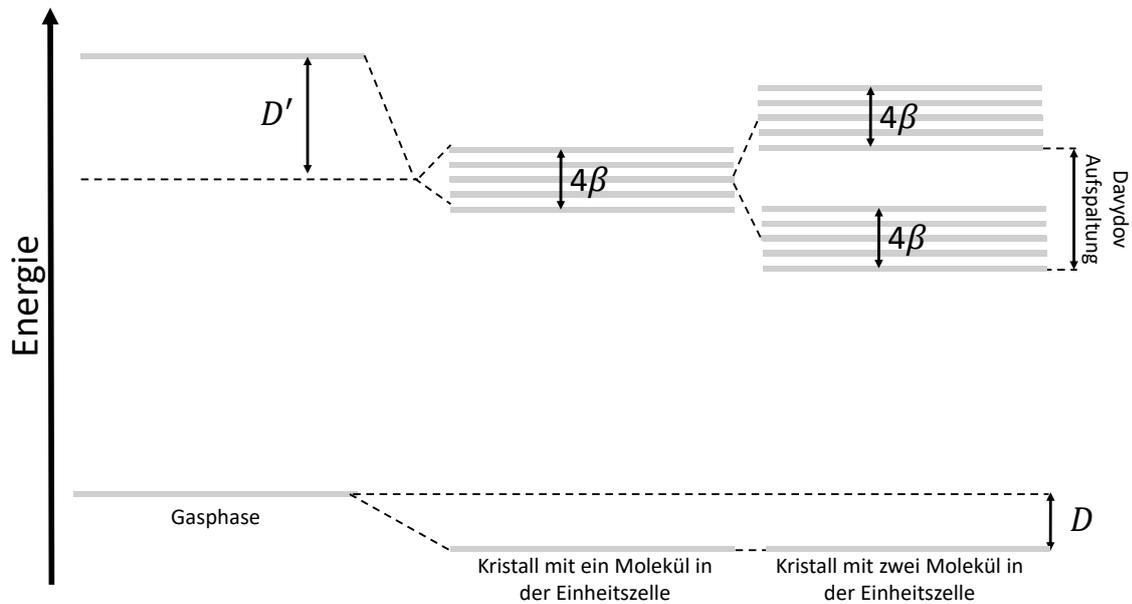
Falls ein Molekül in einem Kristall angeregt wird, kann es mit den  $N - 1$  benachbarten Molekülen koppeln. Da alle Moleküle identisch sind, ist es irrelevant welches der  $N$  Moleküle angeregt wird. Daher setzt sich die Wellenfunktion des angeregten Molekülkristalls  $\psi_E$  aus der Summe der  $N$  Wellenfunktion des gekoppelten Systems  $\psi_E^j$  zusammen.

$$\psi_E = \sum_{j=1}^N c_j \psi_E^j \quad (2.5.6)$$

Unter der Annahme, dass nur die nächsten Nachbarn signifikant miteinander interagieren, die Moleküle einen festen Abstand ( $a$ ) besitzen und sich linear periodisch in eine Linie anordnen, ergibt sich für die Energie des angeregten Zustandes ( $E_E$ ) folgender Zusammenhang.

$$E_E(k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N E_i^* + E_j + D' + 2\beta \cos(ka), \quad (2.5.7)$$

dabei entspricht  $k$  dem Wellenvektor,  $E_i^*$  der Energie eines beliebigen angeregten Moleküls,  $E_j$  der Grundzustandsenergie eines der  $N - 1$  Moleküle,  $D'$  der Polarisierungsenergie im angeregten Zustand und  $\beta$  der Interaktions-/ Resonanzenergie zwischen den benachbarten Molekülen.<sup>23</sup> Für einen Molekülkristall mit  $N$ -gekoppelten Molekülen gibt es demnach  $N$ -Eigenwerte des angeregten Zustands, die ein Band bilden, welches aus  $N$ -Zuständen besteht und eine Breite von  $4\beta$  besitzt (Abbildung 18).



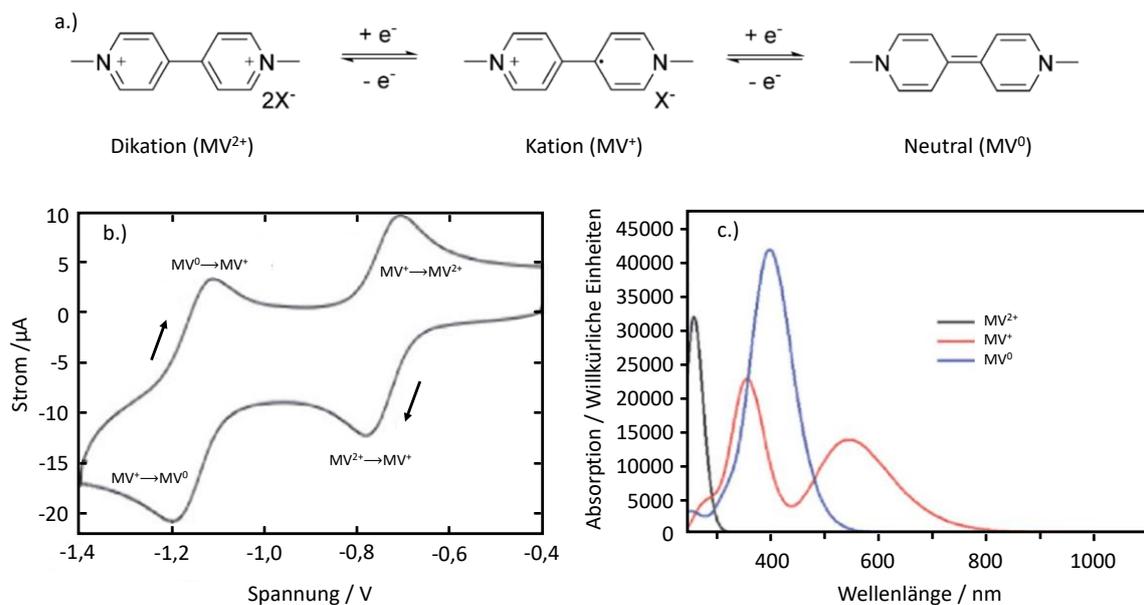
**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Energieabsenkung und -aufspaltung in einem Molekülkristall mit einem Molekül und zwei Molekülen in der Einheitszelle. Verglichen mit einem isolierten Molekül in der Gasphase unter der Annahme, dass die Polarisierungs- und Austauschenergien der beiden Kristallstrukturen gleich sind.

Der Faktor 2 zwischen der Aufspaltung eines Dimers/ Excimers verglichen zur Aufspaltung des Exziton-Bands resultiert aus den periodischen Randbedingungen im Kristall. Im Falle des Dimers/ Excimers gibt es ein Nachbarmolekül, wohingegen es in einer periodischen 1D Struktur zwei nächste Nachbarn gibt. Wenn die Einheitszelle des Kristalls aus mehreren Molekülen besteht, spaltet sich das Exziton-Band zusätzlich auf. Diese Aufspaltung wird auch Davydov-Aufspaltung genannt. Zusammenfassend ist die Exziton-Bandstruktur maßgeblich von den Molekülabständen, der Molekülanzahl und der periodischen Randbedingungen im Kristall abhängig und wird mit zunehmender Einheitszellengröße komplexer. Des Weiteren besitzen Fremdatome und -moleküle einen signifikanten Einfluss auf die Photolumineszenz eines molekularen Festkörpers.<sup>23</sup>

## 2.6 Elektrochemische Grundlagen

### 2.6.1 Elektrochromie

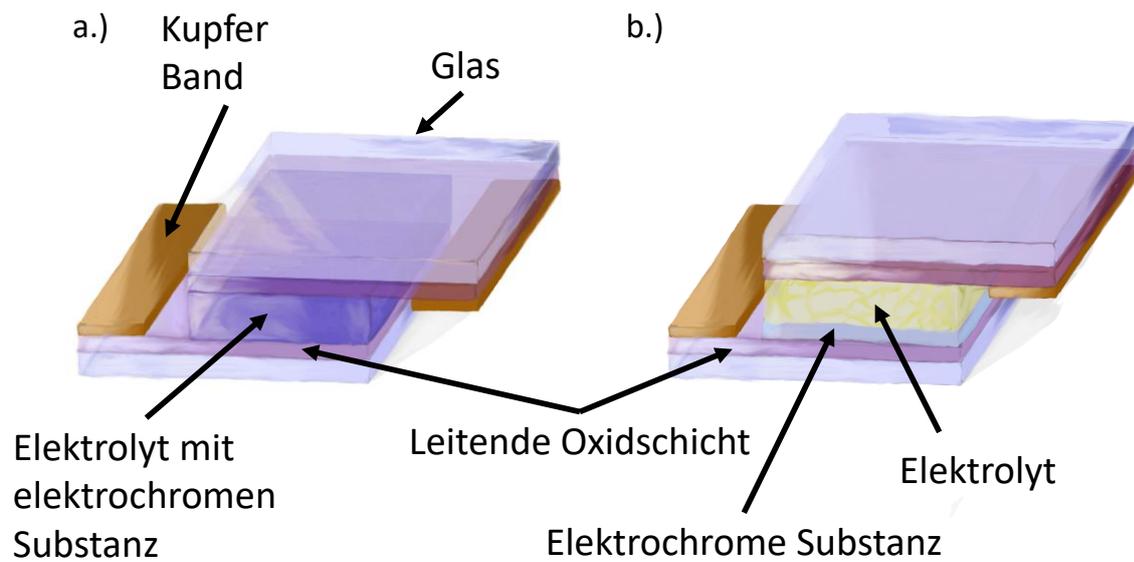
Elektrochromie bezeichnet die Materialeigenschaft, in der ein Material durch Anlegen einer externen Spannung reversibel seine Farbe ändert. Der grundlegende Färbungsmechanismus lässt sich durch das Redoxverhalten des jeweiligen Materials beschreiben. Es gibt eine Vielzahl von organischen polycyclischen Molekülen, die elektrochromes Verhalten aufweisen. Dabei sind die prominentesten Vertreter organische polycyclische Salze wie Viologen-Derivate<sup>30–32,79</sup> oder leitende konjugierte Polymere wie Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).<sup>33,80</sup> In Abbildung 19 ist das Redoxverhalten eines Viologen-Derivates dargestellt.



**Abbildung 19:** a.) Redoxverhalten einer Viologen-Spezies, b.) Cyclovoltammogramm des Ladungsverhaltens des Viologen-Derivates und c.) Absorptionsspektren der unterschiedlich geladenen Zustände des Viologen-Derivates.<sup>79</sup>

Durch das Anlegen einer negativen Spannung wird das zweifach positiv geladene Viologen-Salz reduziert, wodurch es einfach positiv geladen wird und eines seiner Anionen verliert. Wird die negative Spannung weiter erhöht, wird das Molekül weiter reduziert, bis es ein neutral geladenes Molekül ist und sein letztes Anion verliert. Mit jedem Reduktionsschritt ändert das Molekül seinen Farbeindruck. Ein elektrochromes Molekül muss allerdings kein Radikal oder organisches Salz sein. Es gibt eine Vielzahl metallorganischer Komplexe, die ein reversibles Redoxverhalten aufweisen und dabei ihre Farbe ändern.<sup>27–29</sup> In den letzten Jahren kamen auch reine polycyclische Kohlenwasserstoffe in den Forschungsfokus bezüglich ihrer elektrochromen Eigenschaften.<sup>13–15</sup>

Der Aufbau eines elektrochromen Fensters kann mit einem Plattenkondensator verglichen werden. Im Grunde besteht ein elektrochromes Fenster aus zwei transparenten Elektroden und einem Elektrolyten. Gängige transparente Elektroden bestehen aus einem Glassubstrat, welches auf einer Seite mit einem transparenten elektrisch leitfähigen Oxid beschichtet ist. Indiumzinnoxid (ITO, aus dem Englischen „indium tin oxide“) und Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) sind häufig genutzte transparente elektrisch leitfähige Oxide.<sup>6,11,31,32</sup> Die elektrochrome Substanz kann dabei im Elektrolyten gelöst sein (Abbildung 20 a.)), oder falls die Substanz im Elektrolyten nicht löslich ist, als Dünnschicht auf die Elektroden aufgetragen werden (Abbildung 20 b.)).



**Abbildung 20:** Struktureller Aufbau eines elektrochromen Fensters.

Es können auch mehrere elektrochrome Substanzen im Elektrolyten gelöst werden oder auf den Elektroden aufgetragen werden. Auf diese Weise können elektrochrome Fenster, die mehrere Farbeindrucksänderungen aufweisen, konstruiert werden.<sup>6</sup>

## 2.6.2 Elektrokristallisation

Der elektrochrome Färbungsmechanismus von Anthracen ist höchstwahrscheinlich mit einer Elektrokristallisation verbunden. Die Elektrokristallisation ist ein elektrochemisches Kristallzuchtverfahren, in dem ein hochleitfähiges Radikalionensalz aus zwei unterschiedlich geladenen Substanzen auf einer Elektrode abgeschieden wird.<sup>24,81</sup> Innerhalb der Elektrokristallisation finden mehrere Teilprozesse während der Kristallzucht statt. Für die Zucht des Radikalkationenkristalls  $(\text{Fa})_2^{\bullet+} \text{PF}_6^-$  (Fa = Fluranthen und  $\text{PF}_6^-$  = Hexafluorophosphat) laufen beispielsweise folgende Prozesse ab:

1.) An der Kathode dissoziiert ein Elektron vom Fluranthen, wodurch dieses oxidiert wird und ein Fluranthen-Radikalkation entsteht.



2.) Im nächsten Schritt dimerisiert das Fluranthen-Radikalkation mit einem Fluranthen-Molekül.



3.) Im Anschluss komplexiert das Fluranthen-Dimer-Radikalkation mit dem entsprechenden Gegenion des Elektrolyten, was in diesen Fall das Hexafluorophosphat-Anion ist.



4.) Im letzten Schritt findet die Kristallisation des Radikalsalz-Komplexes an der Elektrode statt.



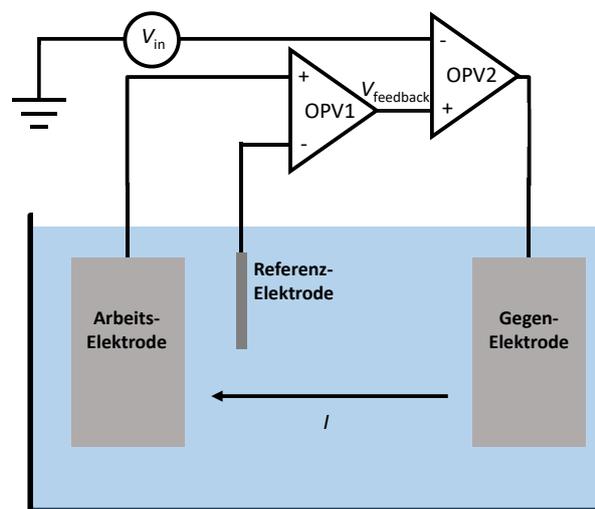
Für die Elektrokristallisation ist der Schritt der Dimerisierung nicht zwangsläufig notwendig. Es gibt Elektrokristallisationsprozesse, in denen nach der Oxidation/ Reduktion die Komplexbildung stattfindet.<sup>81</sup> Allerdings gibt es auch Reaktionen, in denen eine Zersetzungsreaktion stattfinden muss, damit die Elektrokristallisation ablaufen kann. Im Wesentlichen besitzen alle Elektrokristallisationsreaktionen von molekularen Festkörpern einen Ladungstransfer-Schritt (Oxidation/ Reduktion), eine Komplexbildung und die finale Kristallbildung. Mittels des Lösungsmittels, des Stroms, der Spannung, der Leitfähigkeit sowie der Elektrodenbeschaffenheit lässt sich die Kristallzucht beeinflussen.<sup>24,81</sup> Die elektrochrome Färbung von Anthracen wird wahrscheinlich durch eine nicht vollständige Elektrokristallisation hervorgerufen, die nach der Komplexbildung abbricht.

### 3. Grundlagen der Messmethoden

#### 3.1 Grundlagen der elektrochemischen Messungen

##### Funktionsweise eines Potentiostats

Potentiostaten sind hochohmige Regelgeräte, die die Spannung zwischen zwei Elektroden konstant halten. Ein typisches Experiment mit einem Potentiostaten ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei wird ein Strom zwischen der Arbeitselektrode und Gegenelektrode eingespeist und die Spannungsdifferenz zwischen der Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode reguliert.<sup>82</sup> Referenzelektroden sind Elektroden, die ein konstantes Potential gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) aufweisen.<sup>83</sup> Dieses Setup wird auch als Drei-Elektroden-Konfiguration bezeichnet.



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung des Grundprinzips eines Potentiostats.

Mithilfe von zwei Differenz-Operationsverstärkern (OPV) kann ein Potentiostat realisiert werden. Ein OPV besitzt drei Schnittstellen. Wird eine Spannung am nicht-invertierten Eingang angelegt, so liefert der Ausgang ein verstärktes Signal mit gleichem Vorzeichen. Falls eine Spannung am invertierten Eingang angelegt wird, resultiert am Ausgang des OPV ein invertiertes, verstärktes Signal. Der OPV verstärkt die Potentialdifferenz zwischen den Eingangsspannungen und speist einen entsprechenden Strom am Ausgang in das System. Wenn das Ausgangssignal eines OPVs in eines seiner Eingänge geleitet wird, resultiert eine Rückkopplung, die einen Spannungsausgleich verursacht. Diese Rückkopplung bewirkt, dass am OPV-Ausgang die Spannung gegen null läuft.<sup>84</sup>

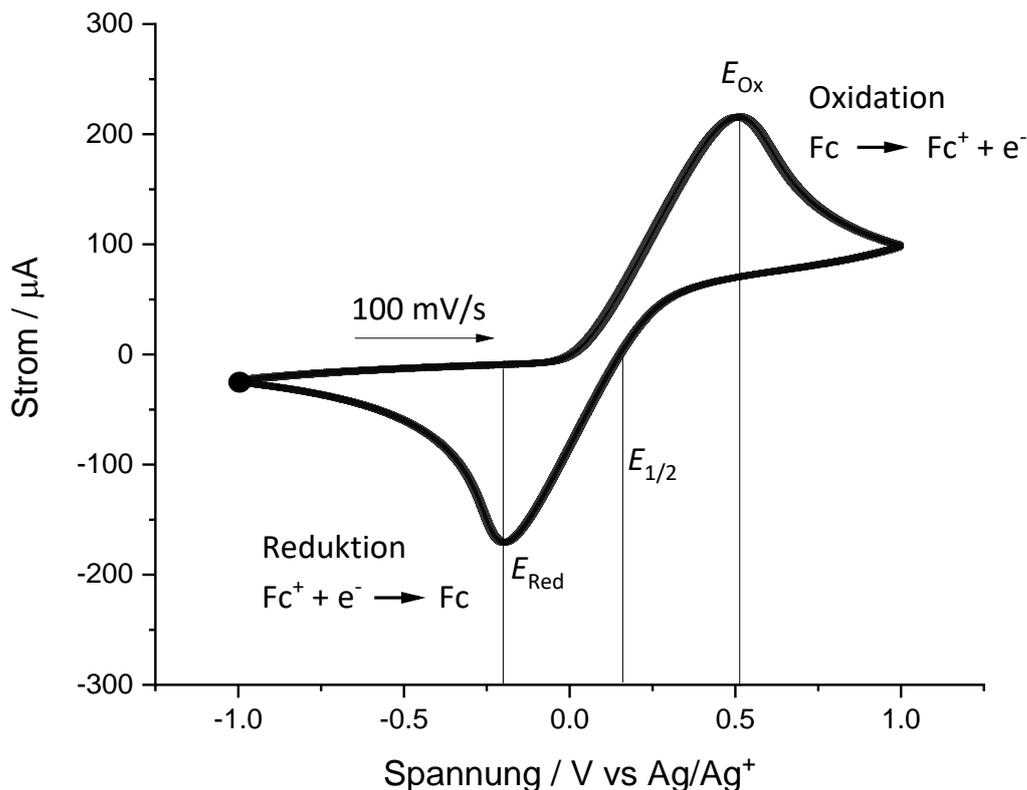
Der in Abbildung 21 dargestellte Potentiostat besteht aus zwei OPVs. Im Falle des ersten OPV (OPV1) ist am invertierten Eingang (-) die Referenzelektrode angeschlossen, am nicht-invertierten Eingang (+) die Arbeitselektrode und am Ausgang der nicht-invertierten Eingang von OPV2. Am invertierten Eingang von OPV2 kann eine beliebige Spannung ( $V_{in}$ ) angelegt werden. Der Ausgang von OPV2 geht in die Gegenelektrode, welche über den Elektrolyten mit der Arbeitselektrode verbunden ist. Auf diese Weise ist eine Rückkopplung gegeben.<sup>82,84</sup>

Wenn  $V_{in} = 0$  entspricht, wird die Rückkopplungsspannung  $V_{feedback}$  zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode verstärkt und weitergeleitet. Dabei speist OPV2 einen entsprechenden Strom in die

Gegenelektrode, der durch den Elektrolyten weitergeleitet wird. Wenn ein Strom durch eine Elektrode fließt, verschiebt sich ihr Potential, sie wird polarisiert. Damit das Potential der Referenzelektrode konstant bleibt, besitzt diese einen großen Widerstand im Gigaohmbereich. Dadurch fließt der Strom durch die Arbeitselektrode, die so weit polarisiert wird, bis keine Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode vorliegt und  $V_{\text{feedback}}$  null entspricht. Falls  $V_{\text{in}} \neq 0$  wird  $V_{\text{feedback}}$  mithilfe des OPV 2 auf die entsprechende Sollspannung einreguliert. Der entsprechende Strom, der zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode fließt, kann an der Arbeitselektrode oder an der Gegenelektrode gemessen werden. Abhängig von der verwendeten Messgeometrie, dem Messmedium, den verwendeten Elektroden und den zu messenden Proben, können unterschiedliche Probleme in einem Experiment mit einem Potentiostaten auftreten. Diese Probleme werden bei der Beschreibung der verwendeten Messmethoden erläutert.<sup>82,84,85</sup>

### Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine Messmethode, in der durch Anlegen einer Dreiecksspannung eine Strom-Spannungs-Hysterese gemessen wird. Auf diese Weise lassen sich anodische und kathodische Prozesse miteinander vergleichen und Aussagen über elektrochemische Prozesse, wie Oxidation, Reduktion und Korrosionseffekte treffen. Cyclovoltammogramme (CVs) werden für gewöhnlich in einer Drei-Elektroden-Konfiguration gemessen.<sup>85</sup> Dabei werden je nach Anwendung unterschiedliche Referenzelektroden genutzt, die ein konstantes Potential besitzen, um die jeweiligen Prozesse in Bezug auf die NHE zu setzen, damit die observierten Prozesse mit anderen Forschungsergebnissen verglichen werden können.<sup>83</sup> Für die cyclovoltammetrische Untersuchung von organischen Substanzen sind Wasser als Lösungsmittel und Referenzelektroden mit wässrigen Elektrolyten nicht geeignet, da viele organische Substanzen in Wasser unlöslich sind und das elektrochemische Spannungsfenster aufgrund der Zersetzungsspannung von Wasser begrenzt ist. Weshalb für elektrochemische Untersuchungen an organischen Substanzen wasserfreie Lösungsmittel verwendet werden.<sup>85</sup> Die internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC, aus dem Englischen „*international Union of pure and applied chemistry*“) empfiehlt für Cyclovoltammetrie-Messungen in organischen Lösemitteln die Verwendung von Ferrocen/ Ferrocenium ( $\text{Fc}/ \text{Fc}^+$ ) als Redoxpaar und einen Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode als Referenzsystem.<sup>86–88</sup> Das CV von 1 mM Ferrocen, welches mit einer Silber- Pseudoelektrode in THF und 100 mM [BMPYR] [FAP] gemessen wurde, ist in Abbildung 22 abgebildet.



**Abbildung 22:** Cyclovoltammogramm von 1 mM Ferrocen gemessen in einem 100 mM [BMPYR] [FAP]/THF Elektrolyten mit einer Silber-Pseudoelektrode, ITO Arbeitselektrode, Platin Gegenelektrode und einer Vorschubspannung von 100 mV/s.

Die Bedingungen, in denen ein CV aufgenommen wird, müssen gründlich dokumentiert werden, da die Redoxpotentiale in einem CV durch mehrere Faktoren beeinflusst werden. Beispielsweise beeinflussen die Überspannungen an den verwendeten Elektroden und die Vorschubspannung die Position der Redoxpotentiale. Zudem limitiert das elektrochemische Fenster des verwendeten Lösungsmittels zusätzlich den Messbereich der CV. Abbildung 22 zeigt ein quasi-reversibles CV für Fc/ Fc<sup>+</sup> mit einer Oxidations-Spitzenspannung ( $E_{Ox}$ ) von 517 mV und einer Reduktions-Spitzenspannung ( $E_{Red}$ ) von -196 mV. Die Stromspitzen resultieren aus der Vervollständigung der diffusen Doppelschicht und einer damit verbundenen Reduzierung des Ladungstransports. Da die Position der Spitzenströme stark durch die Vorschubspannung beeinflusst wird, ist das Halbstufenpotential ( $E_{1/2}$ ) eine genauere Größe, um ein Redoxpaar zu beschreiben. Im Gegensatz zu den Redox-Spitzenströmen bleibt das Halbstufenpotential bei variabler Vorschubspannung konstant. Das Halbstufenpotential lässt sich wie folgt berechnen:<sup>88</sup>

$$E_{1/2} = E_{Ox} - \frac{E_{Ox} - E_{Red}}{2} = 517 \text{ mV} - \frac{517 + 196}{2} \text{ mV} = 160,5 \text{ mV} \quad (3.1.1)$$

Anhand der Redoxpotential-Abstände lassen sich CVs in reversible, quasi-reversible oder irreversible CVs einteilen. Falls die Redoxsignale weniger als 57 mV auseinander liegen,<sup>89</sup> handelt es sich um einen reversiblen Prozess. Irreversible Prozesse zeichnen sich dadurch aus, dass die Redoxsignale weit auseinanderliegen und das CV eine asymmetrische Form besitzt. Falls eine nicht umkehrbare Reaktion stattfindet, ist sogar nur ein Redoxsignal erkennbar. Im Falle eines quasi-reversiblen Prozesses besitzen die Redoxsignale eine symmetrische Form, sind aber weiter als 57 mV voneinander entfernt.<sup>89</sup>

Der Ausdruck „quasi-reversibel“ muss vorsichtig genutzt werden, da ein reversibler Prozess unter der Verwendung einer unreinen Elektrode oder eine durch die Messbedingungen verursachte Limitierung der kinetischen Prozesse, quasi-reversibel aussehen kann.<sup>85,89</sup> Dies ist auch in der CV der Fall, welche in Abbildung 22 dargestellt ist. Hier wurde das Fc/ Fc<sup>+</sup>-Redoxpaar mit einer ITO-Arbeits Elektrode gemessen, die durch eine Zerstäubungs-Deposition hergestellt wurde.

### Zwei-Elektroden-Konfiguration

Die Zwei-Elektroden-Konfiguration ist die einfachste Konfiguration einer elektrochemischen Messung. Allerdings sind die daraus resultierenden Messergebnisse deutlich komplexer. In einer Zwei-Elektroden-Konfiguration fungiert die Gegenelektrode auch als Referenzelektrode. Während der elektrochemischen Messungen ändert sich das Potential der Referenz-/ Gegenelektrode. Dies hat zur Folge, dass die gemessenen Redoxpotentiale sich von den beobachteten Potentialen in einer Drei-Elektroden-Konfiguration unterscheiden. Des Weiteren sind die Redoxpotentiale nicht eindeutig zuordenbar, aufgrund der Tatsache, dass während einer elektrochemischen Messung die Prozesse an der Anode und Kathode simultan beobachtet werden. Daher sind Messungen in einer Drei-Elektroden-Konfiguration notwendig, um die jeweiligen Halbzellenprozesse zu verstehen. Dennoch werden die meisten technischen Anwendungen (Batterien, Photokatalytische-Zelle, elektrochrome Fenster, etc.) in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration betrieben, weshalb Messungen in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration notwendig sind, um Aussagen bezüglich der finalen Anwendung zu treffen.<sup>89</sup>

### 3.2 Grundlagen der optischen Messungen Absorptions- und Reflexionsmessungen

Das Absorptionsspektrum einer Substanz gibt Aufschluss über die Übergänge der Elektronen, siehe Abschnitt 2.2. Der Anteil des transmittierten Lichts kann unter den folgenden Annahmen mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz beschrieben werden: Die Substanz liegt homogen verteilt vor und keine Emissions-, Mehrfachstreuung oder sonstige Interferenz- und Aggregationsprozesse finden statt. Zudem ist die Reflexion vernachlässigbar. In diesem Fall sieht die vereinfachte Form des Lambert-Beer'schen Gesetzes wie folgt aus:<sup>90</sup>

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = e^{-\alpha_m c d}, \quad (3.2.1)$$

mit dem Absorptionskoeffizient  $\alpha$  (im Falle eines Festkörpers) beziehungsweise dem molaren Absorptionskoeffizient  $\alpha_m$  (im Falle einer Lösung), der Intensität des einfallenden Strahls ( $I_0$ ), der Intensität des transmittierten Strahls ( $I$ ), der Konzentration der Lösung  $c$  und der Dicke  $d$  des Mediums, welches das Licht passieren muss. Die Absorptionsspektroskopie ist eine nützliche Methode, um beispielsweise die Bandlücke in Halbleitern zu bestimmen. Die Absorption einer Substanz lässt sich anhand des transmittierten oder reflektierten Lichts ermitteln. Dabei entspricht die Intensität des transmittierten Lichts ( $T$ ) folgendem Zusammenhang:

$$I = T = I_0 - (A + R_s + R_d + S), \quad (3.2.2)$$

und die Intensität des diffus reflektierten Lichts ( $R_d$ ):

$$R_d = I_0 - (A + R_s + T + S), \quad (3.2.3)$$

mit der gerichteten Reflexion  $R_s$  und der Absorption  $A$ .  $S$  steht für Streueffekte. Die optische Bandlücke, welche mittels Absorptionsspektroskopie bestimmt werden kann, entspricht nicht zwangsläufig der Energiedifferenz zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau (beziehungsweise dem Valenz- und Leitungsband). Absorptions- und Reflexionsmessungen lassen sich durch zahlreiche Faktoren beeinflussen. Effekte wie beispielsweise die optische Anregung und Emission von Fremdsubstanzen und Defekten sowie die Emission des zu untersuchenden Moleküls können Absorptions- und Reflexionsmessungen verfälschen. Des Weiteren kann die Probenstruktur ebenfalls solche Messungen durch strukturell hervorgerufene Lichtinterferenzen verkomplizieren.<sup>90-92</sup>

Mithilfe der Tauc-Auftragung ist es möglich, falls die theoretischen Daten bezüglich der Bandübergangsart bekannt sind, die Bandlücken zwischen zwei parabolischen Zuständen über eine lineare Anpassung des Einsatzpunktes der Absorption zu bestimmen. Die Tauc-Auftragung besitzt folgende Beziehung in Abhängigkeit zur Übergangsart der Bandstruktur:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (3.2.4)$$

mit der Photonenenergie  $h\nu$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ . Der Wert  $n$  entspricht je nachdem ob ein direkter Übergang vorliegt  $1/2$ ,  $2$  für einen indirekten Übergang, im Falle eines direkten verbotenen Übergangs  $3/2$  und für einen indirekten verbotenen Übergang  $3$ .<sup>90-92</sup> Anhand eines diffusen Reflexionsspektrums ist es möglich den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  mithilfe des semi-empirischen Kubelka-Munk-Theorems zu bestimmen:

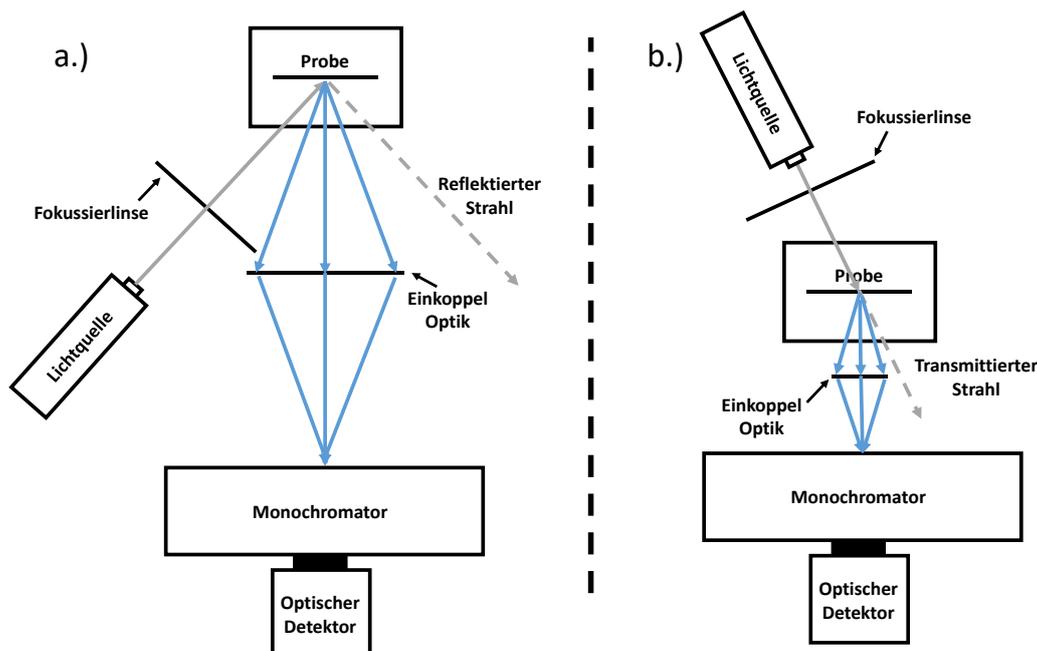
$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}, \quad (3.2.5)$$

dabei ist  $f(R)$  die Kubelka-Munk Funktion,  $R$  die diffuse Reflexion und  $s$  der Streukoeffizient.<sup>90</sup>

Um Absorptions- und Reflexionsmessungen durchzuführen, sind im Grunde drei Komponenten essenziell. Eine Lichtquelle, ein optischer Detektor (wie beispielsweise eine Photodiode oder eine CCD-Kamera) und ein Monochromator. Der Monochromator spaltet das Licht in seine Wellenlängen auf. Der Monochromator fährt dabei mehrere Wellenlängen an und erzeugt dadurch ein Spektrum, dessen Intensitäten mithilfe des Detektors aufgenommen werden können. Je nach Messgeometrie lässt sich aus den drei Komponenten ein Transmissions- oder Reflexionsaufbau realisieren.<sup>90</sup> Skizzen aller verwendeten Absorptions-/ Reflexionsgeometrien sind im Anhang aufgeführt.

### Photolumineszenz-Messungen

Generell besitzen alle Lumineszenz-Messgeräte ein ähnliches Aufbauprinzip, siehe Abbildung 23. Eine Probe wird mit dem (fokussierten) Licht einer Lichtquelle bestrahlt. Die Lichtquelle kann dabei ein gepulster Laser, ein Dauerstrichlaser (cw-Laser, aus dem Englischen „*continuous wave laser*“) oder eine andere Lichtquelle mit ausreichender Strahlungsleistung sein. Das emittierte Licht der Probe ist die Photolumineszenz (PL) und wird mithilfe einer Optik (zum Beispiel einer Linse) auf den Eingang eines Monochromators abgebildet. Im Monochromator wird ein Lumineszenz-Spektrum mit äquidistanten Wellenlängenabständen erzeugt, welches vom Photodetektor aufgenommen wird. Lumineszenz-Messungen können dabei in einer Reflexions- oder Transmissionsgeometrie aufgebaut sein.



**Abbildung 23:** a.) Schema eines Lumineszenz-Aufbaus in Reflexionsgeometrie und b.) Schema eines Lumineszenz-Aufbaus in Transmissionsgeometrie.

Das reflektierte/ transmittierte Licht der Anregungslichtquelle wird abgefangen und nicht in das Spektrometer geleitet. Außerdem werden diverse Kurz- und Langpassfilter verwendet, damit die Messung nicht durch Streu- und Hintergrundstrahlung verfälscht wird. Die aufgenommenen Spektren müssen daraufhin auf die spektralen Antworten der Lichtquelle, des Detektors und des Strahlengangs korrigiert werden. Dafür wird eine geeignete Kalibrierlampe mit bekanntem Spektrum verwendet. Das Spektrum der Kalibrierlampe wird dafür mit dem Messaufbau aufgenommen und auf das bekannte Referenzspektrum kalibriert.<sup>23,90</sup> Wenn die Wellenlängen in Energien umgerechnet werden sollen, ist eine zusätzliche Transformation notwendig.

Die vom Photodetektor aufgenommenen Intensitäten sind abhängig von den entsprechenden Wellenlängen. Falls die Wellenlängen ( $\lambda$ ) in Energien ( $E$ ) umgewandelt werden sollen, gilt folgender Zusammenhang:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \leftrightarrow \lambda = \frac{hc}{E} \quad (3.2.6)$$

Allerdings müssen nicht nur die Energien umgewandelt werden, sondern auch die Intensitäten, da es sich bei den ausgegebenen Spektren um eine wellenlängenabhängige Verteilung handelt:<sup>93</sup>

$$|f(E)dE| = |f(\lambda)d\lambda| \quad (3.2.7)$$

$$\rightarrow |f(E)| = \left| f(\lambda) \frac{d\lambda}{dE} \right| = \left| f(\lambda) \frac{d}{dE} \frac{hc}{E} \right| = \left| -f(\lambda) \frac{hc}{E^2} \right| \quad (3.2.8)$$

PL-Messungen können zum Gewinnen von unterschiedlichen Informationen genutzt werden. Im Falle einer stationären PL-Messung wird die Emission eines Materials für die Dauer eines ausgewählten Zeitintervalls integriert. Dabei kann jede Art von monochromatischem Licht zur Erzeugung der PL verwendet werden, um die Probe optisch anzuregen. Die Lichtquelle muss lediglich über genügend Leistung im notwendigen Wellenlängenbereich verfügen. Bei organischen Molekülen wird die Emission aus dem  $S_1$ - oder dem  $T_1$ -Zustand während einer PL-Messung beobachtet, falls die Kasha-Regel erfüllt ist. Durch konzentrationsabhängige Messungen ist es möglich Aggregationseffekte zu untersuchen. Über temperaturabhängige Messungen lassen sich Prozesse erkennen, die eine thermische Aktivierung benötigen. Solche Effekte sind beispielsweise temperaturabhängige Konformationsänderungen, Photonenstreuungsprozesse, Excimerbildung oder TADF.<sup>21,23,65,67,94</sup>

Wird ein gepulster Laser als Lichtquelle in Kombination mit einem Detektor verwendet, der über eine ausreichende zeitliche Auflösung verfügt, lassen sich zeitaufgelöste Lumineszenz-Untersuchungen durchführen. Falls beispielsweise eine schwache Phosphoreszenz von einer breiten fluoreszierenden Emission überlagert wird, eignet sich eine zeitaufgelöste Lumineszenz-Untersuchung in der Nanosekundenskala, um beide Prozesse voneinander zu unterscheiden. Um eine derartige Messung durchzuführen, ist eine gepulste Lichtquelle, mit einer niederfrequenten Puls- Repetitionsrate (kHz-Bereich), notwendig. Die niedrige Repetitionsrate ist notwendig, damit die Phosphoreszenz vollständig zerfallen kann bevor der nächste Strahlungsimpuls die Probe wieder anregt. Die Detektoren, die dabei verwendet werden, sind sogenannte ICCD-Kameras (aus dem Englischen „*intensified charge-couple-device-camera*“).<sup>23</sup>

Die Lebenszeit ( $\tau$ ) einer fluoreszierenden oder phosphoreszierenden Emission lässt sich bestimmen, indem die Intensität ( $I(t)$ ) der Photolumineszenz als eine Funktion der Zeit ( $t$ ) aufgenommen wird. Mithilfe einer exponentiellen Zerfallsfunktion lässt sich die Lebenszeit eines Emissionsprozesses bestimmen. Die Funktion eines monoexponentiellen Lumineszenz-Prozesses sieht wie folgt aus:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + c, \quad (3.2.9)$$

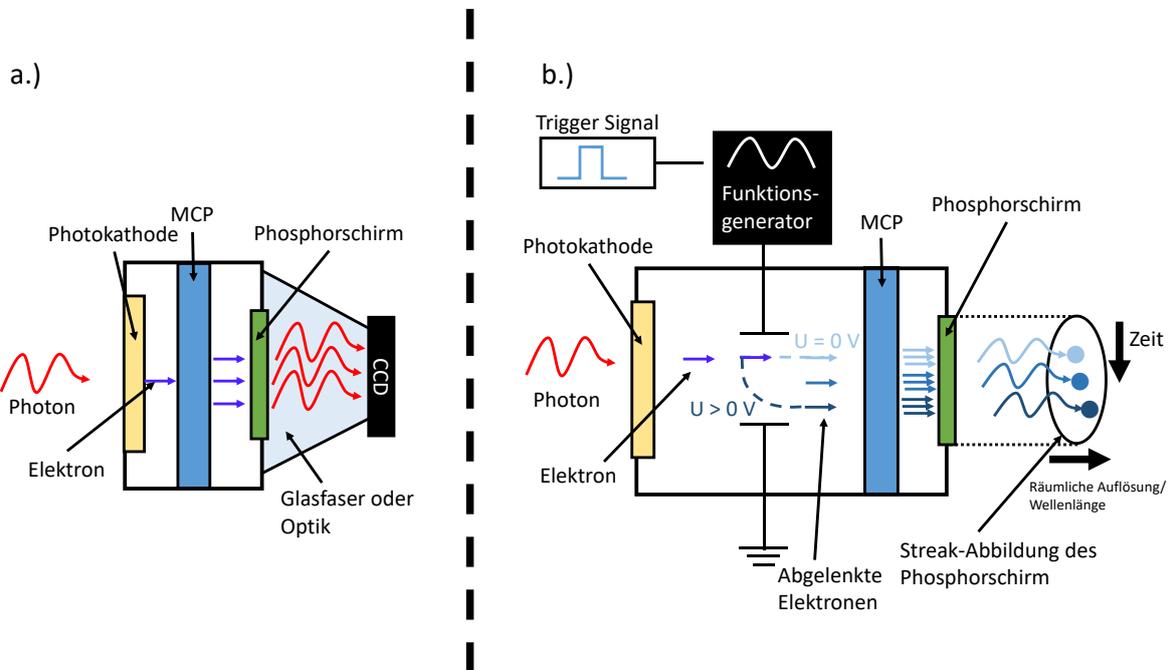
wobei  $I_0$  die Intensitäts-Amplitude und  $c$  die Basislinie des Detektorrauschlevels ist. Durch die Subtraktion einer idealen Hintergrundmessung lässt sich die Basislinie des Detektorrauschlevels auf null setzen. Falls  $N$  unterschiedliche Emissionsprozesse stattfinden, so wird auch in der zeitlich aufgelösten PL-Messung ein exponentieller Zerfall  $N$ -ter Ordnung beobachtet.<sup>23</sup>

$$I(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots + I_N e^{-\frac{t}{\tau_N}} + c \quad (3.2.10)$$

Die Zuordnung von mehreren Zerfallsprozessen ist äußerst kompliziert, weshalb eine genaue Überprüfung notwendig ist, welche Lebensdauern zu welchen Prozessen gehören. Für die Untersuchung von Emissionsprozessen in der Subnanosekundenskala sind Lichtquellen mit

Femtosekundenimpulsen notwendig. Eine solche Lichtquelle ist beispielsweise ein Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa). Das Emissionsspektrum kann mithilfe einer Streak-Kamera aufgenommen werden.<sup>23</sup>

Um eine zeitliche Auflösung während einer PL-Messung zu realisieren, nutzt sowohl eine ICCD-Kamera (Abbildung 24 a.) als auch eine Streak-Kamera (Abbildung 24 b.) den photoelektrischen Effekt, um Elektronen durch Photonen aus einer Photokathode zu lösen.



**Abbildung 24:** a.) Funktionsprinzip einer ICCD-Kamera und b.) einer Streak-Kamera.<sup>95,96</sup>

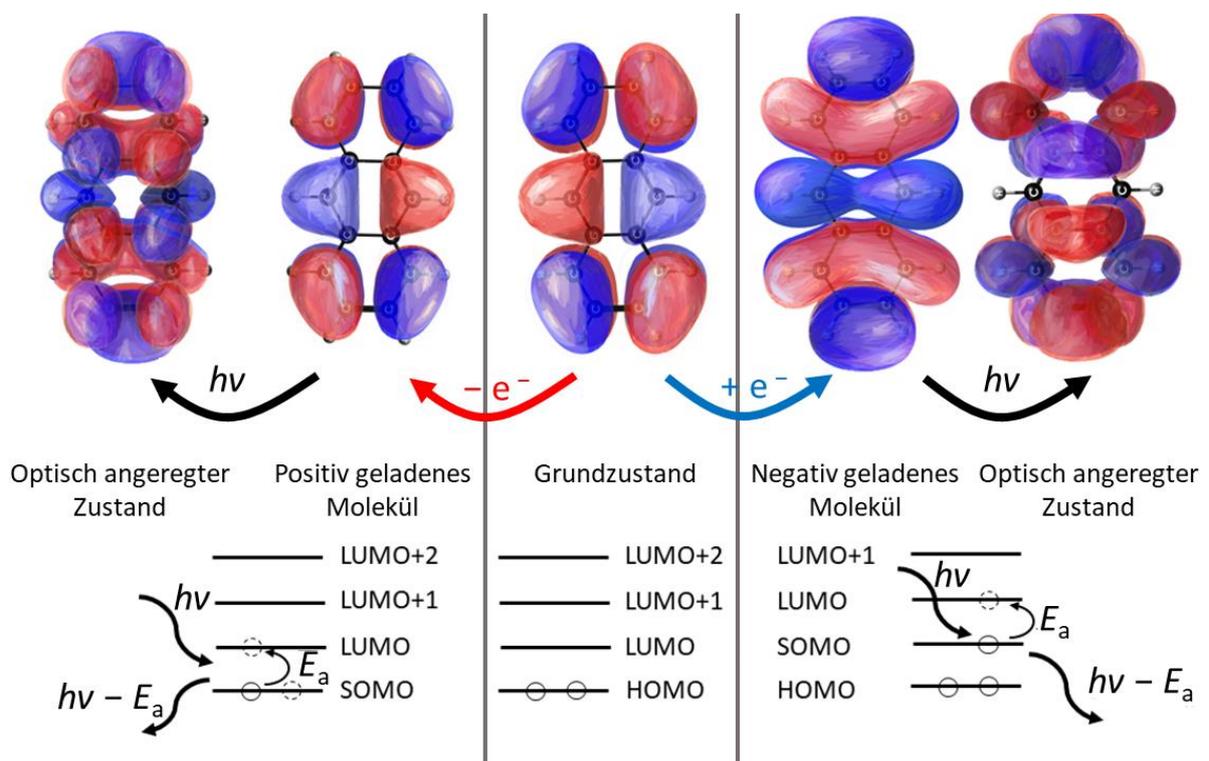
Im Falle der ICCD-Kamera (Abbildung 24 a.) werden die durch den photoelektrischen Effekt ausgelösten Elektronen durch eine Mikrokanalplatte (MCP, aus dem Englischen „*microchannel plate*“) geleitet, wodurch die Elektronen vervielfältigt werden. Die MCP wird durch eine angelegte Gleichstromspannung betrieben. Indem die Polarität der Betriebsspannung des MCP gewechselt wird, kann die MCP als Shutter genutzt werden, da bei einer Spannungsumkehrung der Betriebsspannung die Elektronen vom MCP zur Photokathode beschleunigt werden. Nachdem die Elektronen im MCP vervielfältigt wurden, treffen sie auf einem Phosphorschirm auf, woraufhin sie in Photonen umgewandelt werden, die durch Glasfasern oder eine entsprechende Optik auf einen CCD-Chip geleitet und detektiert werden. Im Falle der ICCD-Kamera wird die Zeitauflösung (Nano- bis Millisekundenbereich) durch die schnellen Shutterfunktionen sowie der hohen Sensibilität der Kamera realisiert. Dabei wird die Repetitionsrate des Lasers als Triggersignal genutzt, um das Signal für eine bestimmte Integrationszeit über ein definiertes Zeitfenster für mehrere sequenzierte Zeitintervalle aufzunehmen.<sup>95</sup> Im Falle der Streak-Kamera (Abbildung 24 b.) wird das Triggersignal mit einem Funktionsgenerator in eine Sinusspannung umgewandelt. Der Funktionsgenerator betreibt einen Plattenkondensator, der in Abhängigkeit der angelegten Spannung ein elektrisches Feld erzeugt. Das erzeugte elektrische Feld steht senkrecht zu den Photoelektronen und lenkt diese abhängig von der angelegten Spannung ab. Durch die vom elektrischen Feld abhängige vertikale Ablenkung werden die zeitlichen Informationen in räumliche Koordinaten umgewandelt. Die abgelenkten Elektronen werden im Anschluss durch eine MCP geleitet, wodurch die Elektronen vervielfältigt werden. Die abgelenkten und verstärkten Elektronen werden mit einem Phosphorschirm aufgefangen. Das aufgefangene Bild des Phosphorschirms zeigt entlang seiner vertikalen Achse die zeitlichen Informationen und auf der horizontalen Achse die spektralen Informationen.<sup>96</sup>

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Einfluss der chemischen Umgebung auf das Absorptionsverhalten von Anthracen-Ionen

#### 4.1.1 Aktueller Forschungsstand und Forschungszielsetzung

Polycyclisch aromatische Kohlenwasserstoffe sind in den letzten Jahren als vielversprechende Materialien für elektrochrome Anwendungen in den Fokus der Forschung gerückt. Der zugrundeliegende Färbungsmechanismus basiert auf einem reinen Elektronenanregungs-Prozess. Dabei wird ein Elektron, durch das Anlegen einer externen Spannung in das nächst höchste unbesetzte Orbital injiziert, wodurch ein halb besetztes Orbital (SOMO, aus dem Englischen für „Singly occupied molecular orbital“) resultiert. Dieses Elektron kann durch optische Anregung auf noch höhere Orbitale angeregt werden (Abbildung 25) und durch einen vibronischen nichtstrahlenden Prozess mit dem Elektronenloch rekombinieren. Die aufgrund der optischen Anregung resultierenden Quasiteilchen werden innerhalb dieser Arbeit als molekulare Plasmonen bezeichnet. Das Ladungsverhalten von PAKs wird im Folgenden anhand des modellhaften PAKs Anthracen erläutert. Die Orbitalstrukturen des neutral, positiv und negativ geladenen Anthracens und die des zusätzlich optisch angeregten geladenen Anthracens sind in Abbildung 25 dargestellt.<sup>12–15</sup>



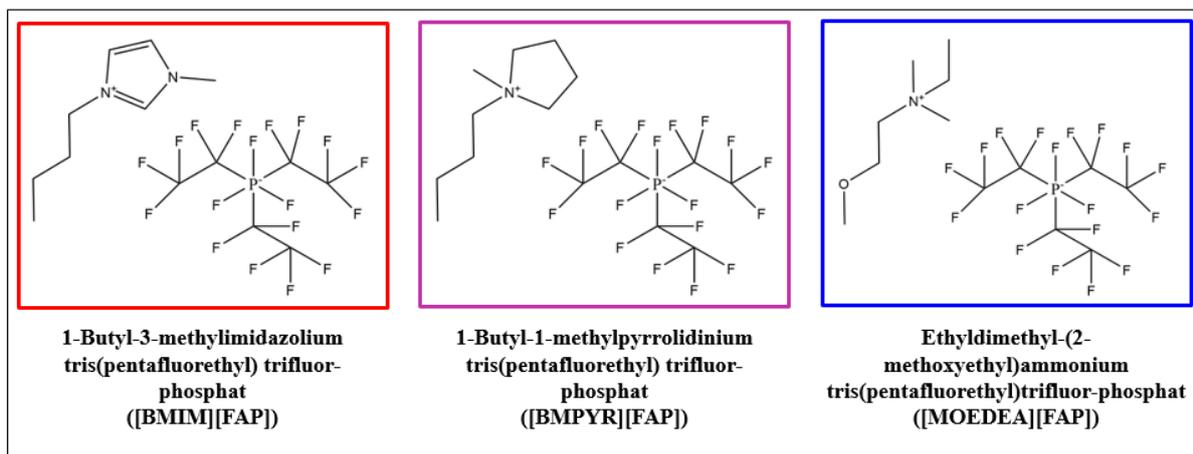
**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der Orbitalstruktur von Anthracen im Grundzustand (in der Mitte), das Modell der Färbungsmechanismen des negativ geladenen Anthracen-Radikals (rechts) und des positiv geladenen Anthracen-Radikals (links).

Der IUPAC zufolge ist ein Plasmon definiert als das Quasiteilchen, welches die kollektive Oszillation aufgrund der Anregung von Valenzbandelektronen beschreibt.<sup>97</sup> Der Begriff molekulares Plasmon ist nicht eindeutig definiert. Derzeit wird dieser Ausdruck für mehrere Prozesse verwendet. Zum einen beschreibt der Begriff die Wechselwirkungen eines plasmonischen Materials mit benachbarten Molekülen, wodurch deren spektroskopischen Signaturen verstärkt werden. Des Weiteren wird der Begriff verwendet, um die Gemeinsamkeiten zwischen plasmonischen und molekularen

Anregungsprozessen zu veranschaulichen. Der in dieser Arbeit verwendete Begriff „molekulares Plasmon“, bezieht sich auf die Eigenschaft von PAKs, im geladenen Zustand lichtinduzierte kollektive Oszillationen der angeregten Elektronen zu zeigen.<sup>98</sup>

An Graphen wurde die Existenz von Plasmonen mittels oberflächensensibilisierter Raman-Spektroskopie nachgewiesen. Die Arbeitsgruppe von Halas *et al.*<sup>12-15</sup> zeigte die Existenz von strominduzierten molekularen Plasmonen anhand von mehreren unterschiedlichen PAKs in einer Elektrolytlösung. Die PAKs wiesen dabei in elektrisch geladener Form ein starkes Absorptionsverhalten im sichtbaren Spektralbereich auf.<sup>12</sup> Dabei zeigten die PAKs eine zur Molekülgröße proportionale Rotverschiebung des Absorptionsspektrums. Da die erlaubte Anregung und vibronische Rekombination in molekularen Strukturen extrem schnelle Prozesse im Femtosekundenbereich sind und elektrisch geladene PAKs ausgeprägte Absorptionseigenschaften ausweisen, sind PAKs für elektrochrome Applikationen interessant.<sup>12,15</sup> Lauchner *et al.*<sup>12-15</sup> postulierten für das elektrochrome Verhalten der PAKs einen Färbungsmechanismus, der ausschließlich auf einem Elektronentransfer basiert. Daher sollten sich elektrochrome Geräte auf Basis von PAKs deutlich schneller färben als Geräte, die verhältnismäßig langsame ionische Interkalationsprozesse nutzen.<sup>12</sup>

Allerdings vernachlässigt der von Lauchner *et al.*<sup>12-15</sup> vorgeschlagene Färbungsmechanismus auf Basis der molekularen Plasmonik die Wechselwirkungen zwischen dem Elektrolyten und dem verwendeten PAK-Derivat. Die Ionen des Elektrolyten bilden eine Solvatationshülle um die verwendeten PAK-Derivate, woraus eine dielektrische Abschirmung resultiert, die die elektronische Struktur der PAK-Moleküle beeinflusst (siehe Abschnitt 2.5.1). Zudem haben Stec *et al.* gezeigt, dass es sich beim elektrochromen Färbungsmechanismus von PAKs um einen diffusionslimitierten Prozess handelt, wobei ebenfalls Diffusionsprozesse des Elektrolyten vernachlässigt wurden.<sup>15</sup> Diese Arbeit untersucht die ionischen Einflüsse auf den Färbungsmechanismus der PAKs. Dazu wird die Wechselwirkungen zwischen Anthracen und drei unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten untersucht. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 26 gezeigt.



**Abbildung 26:** Verwendete ionische Flüssigkeiten.

Die unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten besitzen dabei verschiedene Kationen und dasselbe Anion (tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, kurz [FAP]). Die verwendeten Kationen, 3-Butyl-1-methylimidazolium [BMIM], Ethyldimethyl (2-methoxyethyl)ammonium [MOEDEA] und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium [BMPYR], besitzen unterschiedliche strukturelle Eigenschaften. So besteht [MOEDEA] (Abbildung 26, rechts) lediglich aus kovalenten Einfachbindungen und besitzt eine zusätzlich Methoxygruppe, [BMPYR] (Abbildung 26, Mitte) besitzt das cyclische Pyrrolidinium als Zentralgruppe und das Imidazolium des [BMIM] besitzt konjugierte  $\pi$ -Bindungen (Abbildung 26, links). Aufgrund dieser

strukturellen Unterschiede sind verschiedene Wechselwirkungen zwischen den ionischen Flüssigkeiten und Anthracen zu erwarten, welche die elektronischen und optischen Eigenschaften beeinflussen. Experimentell wurden CV-Messungen und spannungsabhängige Absorptionsmessungen in einer elektrochemischen Zelle in einer Drei-Elektroden-Konfiguration sowie mit einer Polymer-Elektrolyt-Zelle in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration durchgeführt. Zusätzlich zu den experimentellen Messungen wurden diverse Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) von Dennis S. Pietruschka aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Doreen Mollenhauer durchgeführt. Er simuliert die Wechselwirkungen zwischen Anthracen in seiner geladenen oder neutralen Form mit den jeweiligen Gegenionen der drei verwendeten ionischen Flüssigkeiten. Dabei wurde die strukturelle Verzerrung eines geladenen Anthracen-Moleküls in unterschiedlichen Ladungszuständen untersucht, wenn dieses in Kontakt mit dem jeweiligen Gegenion aus der ionischen Flüssigkeit kommt. Zudem wurde die Oszillatorstärke der optischen Übergänge für modellierte Anthracen-Gegenion-Interaktionspaare simuliert. Die gewonnenen Erkenntnisse geben einen zusätzlichen Einblick in die zugrundeliegenden optischen und elektrochemischen Prozesse der Spezies.

#### **4.1.2 Experimentelle Durchführung**

##### **Cyclovoltammetrische Messungen (CV)**

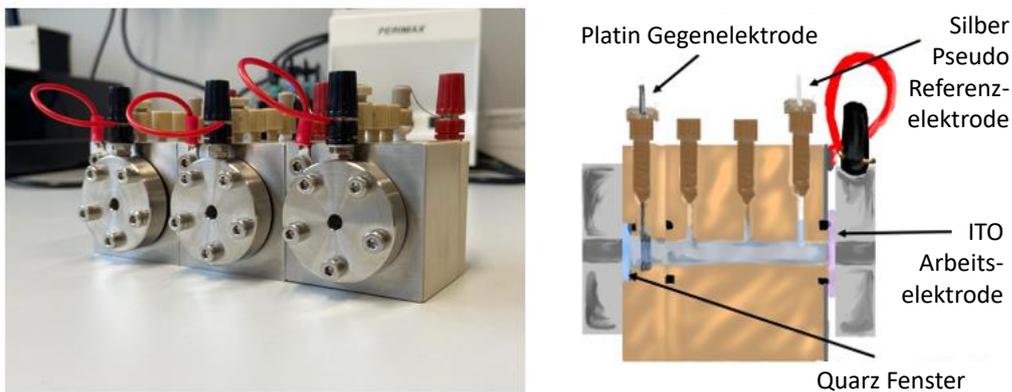
Alle CV Messungen wurden mit einem Potentiostaten (Stanford Research Systems EC301) zwischen  $-3$  und  $+3$  V und einer Vorschubspannung von  $100$  mV/s aufgenommen. Vor jeder einzelnen Messung wurden die Proben für  $10$  Sekunden Spannungen von  $-1$  und  $+1$  V ausgesetzt. Dies dient der Reduzierung möglicher Verunreinigungen an der Elektrode durch Reduktion/ Oxidation.

##### **Messungen der Absorptionsspektren**

Alle Absorptionsmessungen wurden zwischen  $1,6$  und  $3,2$  eV ( $775$  und  $388$  nm) aufgenommen. Die Absorptionsspektren der Halbzellenprozesse wurden mithilfe eines Kompaktspektrometers (Ocean Optics USB4000) und einer Wolframlampe als Lichtquelle aufgenommen. Für die Messung der elektrochromen Polymer-Elektrolyt-Zellen wurde ein kommerzielles UV/Vis-Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 900) verwendet.

##### **Messungen der Halbzellenprozesse**

Die Halbzellenprozesse wurden in einer selbstkonstruierten elektrochemischen Zelle durchgeführt, siehe Abbildung 27. Die elektrochemische Zelle besteht aus drei identischen Kammern, die ein Quarzfenster auf der Seite der Gegenelektrode und eine transparente ITO Arbeitselektrode besitzen. Eingerollte Platindrähte fungieren als Gegenelektroden. Die Gegenelektroden sind dabei am Rand der Messkammer positioniert, wodurch eine optische Messung von Lösungen in den jeweiligen Kammern möglich ist.



**Abbildung 27:** Aufbau der verwendeten elektrochemischen Zelle. Die Zelle besteht aus Polyetheretherketon und besitzt drei identische Messkammern, die jeweils eine aufgerollte Platin-Gegenelektrode, eine ITO-Arbeits-elektrode und einen Silberdraht als Pseudoreferenz-elektrode besitzen. Jede Kammer hat zwei Zuläufe, durch die der Elektrolyt hinzugegeben werden kann und ein Quarzfenster.

Als Pseudoreferenz-elektrode wurde ein Silberdraht verwendet. In der ersten Kammer werden die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten (Lösung 1) bestimmt. Die zweite Kammer dient dazu, das Redoxverhalten von Anthracen im jeweiligen Elektrolyten (Lösung 2) zu untersuchen. Die letzte Kammer wurde aufgrund der IUPAC-Empfehlung für elektrochemischen Messungen an organischen Lösungsmitteln dafür verwendet, um die elektrochemischen Messungen gegen das  $Fc/Fc^+$ -Redoxpaar zu messen (Lösung 3).<sup>86</sup>

### Herstellung der Lösungen

Lösung 1 besteht aus 100 mM der jeweiligen verwendeten ionischen Flüssigkeit (3-Butyl-1-Methylimidazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ([BMIM] [FAP]), 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ([BMPYR] [FAP]), Ethyldimethyl-(2-methoxyethyl)ammonium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ([MOEDEA] [FAP])) und wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF). Lösung 2 setzt sich aus 7 mL von Lösung 1 und 7 mg (0,04 mM) Anthracen zusammen. Lösung 3 besteht aus 1 mg (0,005 mM) Ferrocen das in 4 mL der Lösung 1 gelöst wurde. Die ionischen Flüssigkeiten stammen alle von Merck Millipore und hatten eine Reinheit von 98 %. Alle anderen Chemikalien wurden von Sigma Aldrich erworben. Das gekaufte Anthracen wurde vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt.

### Konstruktion der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen

Die elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen wurden anhand einer leicht modifizierten Methode von Lauchner *et al.*<sup>12</sup> konstruiert. Dafür wurde in Argon-Atmosphäre eine kleine Menge an elektrochromen Polymer-Gel zwischen zwei ITO-Substrate gepresst. Dabei diente eine klebende Kunststoffolie (Grace Bio Labs Adhesive bio spacer) mit einer Dicke von 240  $\mu\text{m}$  als Abstandshalter, um Kurzschlüsse zu vermeiden. Die Zelle wurde im Anschluss mit einem wasserfreien Zweikomponentenkleber (Dow Corning 3-4207) luftdicht versiegelt.

Das elektrochrome Polymer-Gel wurde ebenfalls mit einem modifizierten Rezept von Lauchner *et al.*<sup>12</sup> hergestellt. Dafür wurden 5 mg (0,028 mM) Anthracen, 1 mM der jeweiligen ionischen Flüssigkeit und 30 mg Poly(Styrol(10.5k)-Ethylenoxid(48k)-Styrol(10.5k) zusammen unter Vakuum über Nacht entgast und getrocknet. Im Anschluss wurden die Substanzen in 2 mL wasserfreien Dichlormethane (DCM) unter Rühren für 2 Stunden bei 30 °C gelöst. Das DCM wurde dann bei 60 °C durch Destillation entfernt. Das resultierende Gel wurde daraufhin für mindestens 2 Stunden unter Vakuum getrocknet, bevor es für die Konstruktion der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen weiterverwendet wurde.

## Beschreibung der quantenchemischen Rechnungen

Die Wechselwirkungen des Anthracens mit den ionischen Komponenten der ionischen Flüssigkeiten wurden von Dennis S. Pietruschka aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Doreen Mollenhauer mittels quantenchemischer Simulationen untersucht. Um ein Verständnis über die strukturellen Prozesse zwischen dem geladenen Anthracen-Ion und dem Gegenion zu erhalten, wurde eine Untersuchung der Konformer-Rotamer-Ensembles der möglichen Interaktionspaare durchgeführt. Für die Erstellung dieser Simulationen wurde das *crest*-Programm genutzt, welches von der Grimme-Gruppe entwickelt wurde.<sup>99–101</sup> Diese Methode nutzt die semi-empirische „*tight-binding*“-Methode *xTB* zur Erkundung des Phasenraumes in der Nähe lokaler Minima.<sup>102,103</sup>

„Die *xTB*-Methode ist eine störungstheoretische Erweiterung der DFT. Das x im Namen *xTB* steht für „*eXtended tight-binding*“. Das *xTB*-Programm ist in der Lage alle Elemente bis  $Z \leq 86$  ( $Z$  = Kernladungszahl) zu parametrisieren. In Bezug auf das Atomorbital-Basis-Set, die Näherung von Multipolen und das Behandeln von elektrostatischen sowie dispersionsabhängigen Wechselwirkungen weist das *xTB*-Programm einige Verbesserungen auf.“<sup>103</sup>

Das *xTB*-Programm erlaubt auf diese Weise eine qualitative Abschätzung über energetisch günstige Strukturen, die ein Anthracen-Molekül im geladenen oder neutralen Zustand in Gegenwart eines Anions oder Kations annehmen kann. Um die möglichen Konformer-Strukturen der Interaktionspaare zu finden, wurde ein energetisches Fenster von 20 kcal/mol gewählt. Die Optimierungen der Konformer-Strukturen wurden unter der Berücksichtigung des Konvergenzkriteriums  $1 \cdot 10^{-7} E_h$  für den Grundzustand und  $2 \cdot 10^{-4} E_h q$  als Gradientennorm mit dem „*tight-binding*“-Ansatz berechnet.<sup>99–101</sup>

Sämtliche mittels semiempirischer Methoden erhaltenen Strukturen wurden im *Gaussian09*-Programmpaket (Revision D.01) optimiert und durch eine Frequenzberechnung als lokale Minima bestätigt. Die DFT-basierten Rechnungen wurden vollständig auf dem PBE-D3/ cc-pVTZ-Theorieniveau durchgeführt,<sup>102,104</sup> wobei Grimmes D3-Dispersionskorrektur und die Becke-Johnson-Dämpfung verwendet wurden.<sup>105,106</sup>

Zusätzlich zu den expliziten Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Anthracen und dem Kation der jeweiligen ionischen Flüssigkeit wurde das „*polarizable continuum model*“ (PCM) verwendet.<sup>107,108</sup> Die Lösungsumgebung wurde dabei anhand strukturell ähnlicher ionischer Flüssigkeiten parametrisiert, weshalb eine dielektrische Permittivität von 16,0 und eine dynamische Permittivität von 1,713 gewählt wurden. Letztendlich wurden die direkten Absorptionen vom Grundzustand der Interaktionspaare mit zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (TD-DFT-Berechnungen), die das PBE-Funktional und das cc-pVTZ-Basis-Set nutzen, durchgeführt. Dabei wurden die Übergänge der zehn niedrigsten vibronischen Niveaus der zwei elektronischen Zustände betrachtet.

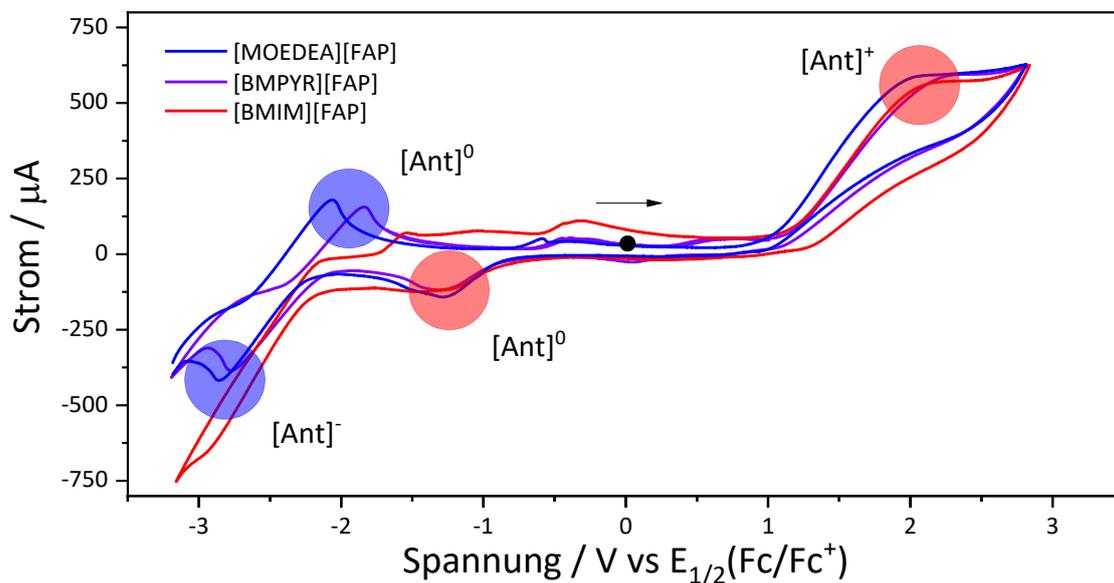
### 4.1.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die elektrochemischen Halbzellenmessungen der Anthracen/Ionischen Flüssigkeiten/ THF-Lösungen durch CV-Messungen untersucht. Im Anschluss werden die Absorptionsspektren des positiv und negativ geladenen Anthracens mit einer Absorptionsmessung der neutral geladenen Lösungen verglichen. Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen beschrieben und mit den Ergebnissen der vorangegangenen Experimente verglichen. Der dritte Abschnitt befasst sich mit den Prozessen, welche in den elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen ablaufen. Dafür wurden ebenfalls zunächst CV- und Absorptionsmessungen durchgeführt. Die daraus resultierenden Beobachtungen wurden mit den Erkenntnissen aus den Halbzellenmessungen und den quantenchemischen Berechnungen verglichen. Zusätzlich wurde die Zeitdynamik des Färbungsmechanismus der einzelnen elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mithilfe einer *in-operando* CV-Absorptionsmessung aufgenommen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden in Bezug mit dem, in der Literatur vorgeschlagenen, Färbungsmodell der molekularen Plasmonik gesetzt.

#### 4.1.3.1 Halbzellen Untersuchungen

##### Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die CV-Messungen der Anthracenlösungen besitzen für die positiv und negativ geladenen Anthracen-Radikale zwei unterschiedliche Redox-Hysteresen. Dabei sind unterschiedliche Verhalten zu beobachten, welche von der verwendeten ionischen Flüssigkeit abhängen (siehe Abbildung 28).



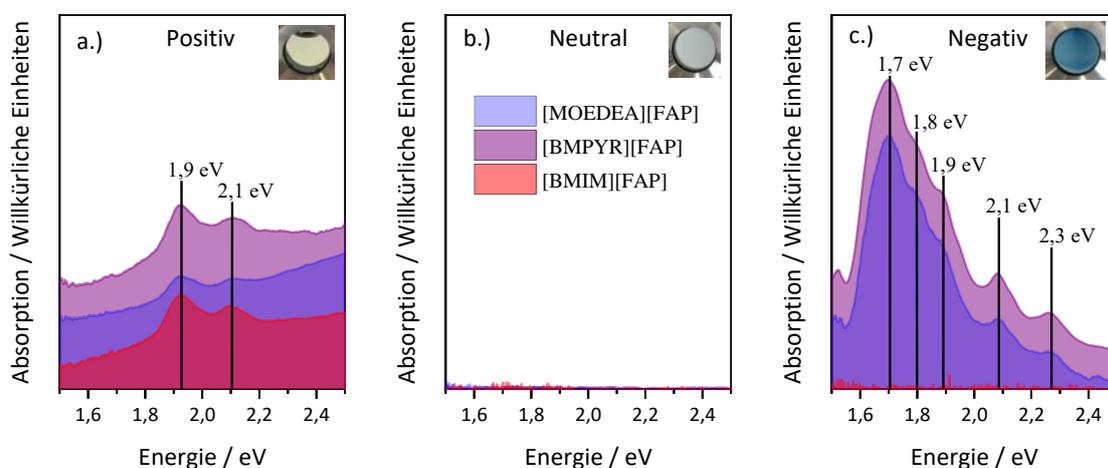
**Abbildung 28:** Halbzellenpotentiale einer 1 mg/mL Anthracen/ THF-Lösung mit 100 mM/mL der jeweiligen ionischen Flüssigkeit als Leitsalz. Die CV-Messung wurde in einem Spannungsfenster von  $\pm 3$  V aufgenommen, mit einer Vorschubspannung von 100 mV/s, einem aufgerollten Draht als Platin-Gegenelektrode, einem ITO-Substrat als Arbeitselektrode und einem Silberdraht als Pseudo-referenzelektrode (welche gegen  $Fc/Fc^+$  kalibriert wurde). Die roten und blauen Kreise markieren die Redoxpotential-Positionen der Anthracen-Kationen (rot) und -Anionen (blau).

Die Halbzellenpotentiale mit den ionischen Flüssigkeiten [BMPYR] und [MOEDEA][FAP] zeigen ein vergleichbares Redoxverhalten. Beide CV-Messungen besitzen ein Oxidations-Potential bei +2,3 V (roter

Kreis Abbildung 28,  $[\text{Ant}]^+$ ). Während der Oxidation gibt Anthracen ein Elektron ab und bildet das positiv geladene Anthracen-Ion. Das zugehörige Reduktionspotential liegt bei  $-1\text{ V}$  (roter Kreis Abbildung 28,  $[\text{Ant}]^0$ ). Während der Reduktion nimmt das positiv geladene Anthracen-Ion ( $[\text{Ant}]^+$ ) ein Elektron auf und wird wieder zum ungeladenen Anthracen ( $[\text{Ant}]^0$ ). In Abbildung 28 sind die Redox-potentiale des Anthracen-Kationradikals durch blaue Kreise markiert. Die Redoxpotentiale des negativ geladenen Anthracen-Ions ( $[\text{Ant}]^-$ ) sind in Abbildung 28 durch blaue Kreise markiert und besitzen ein quasi-reversibles Verhalten. Das Reduktionspotential liegt dabei zwischen  $-2,6$  und  $-2,8\text{ V}$ , wohingegen die dazugehörigen Reoxidations-Potentiale zwischen  $-2,2$  und  $-1,8\text{ V}$  ( $[\text{Ant}]^0$ ) liegen. Während der Reduktion entsteht das Anthracen-Anionradikal durch Aufnahme eines Elektrons (blauer Kreis Abbildung 28,  $[\text{Ant}]^-$ ). Während der rückwirkenden Oxidation bildet sich das neutrale Anthracen aus, indem das Anthracen-Anionradikal das überschüssige Elektron abgibt (blauer Kreis Abbildung 28,  $[\text{Ant}]^0$ ). Diese Beobachtungen stimmen mit den Untersuchungen von Lauchner *et al.*<sup>12</sup> überein. Lediglich die Messungen mit  $[\text{BMIM}][\text{FAP}]$  als Elektrolyt zeigen ein sichtbar unterschiedliches Redoxverhalten. Die CV-Messungen mit  $[\text{BMIM}][\text{FAP}]$  zeigen in der dazugehörigen Hysterese keine erkennbaren Anzeichen für die Ausbildung des Anthracen-Anionradikals.

## Absorptionsmessungen

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen stimmen mit den Beobachtungen der CV-Messungen überein. Ohne ein angelegtes externes elektrisches Feld weisen die Proben nahezu keine Absorption im sichtbaren Spektrum zwischen  $1,6$  und  $2,6\text{ eV}$  ( $775$  und  $477\text{ nm}$ ) auf und sind nahezu transparent (Abbildung 29 b.).



**Abbildung 29:** Spannungsabhängige Absorptionsspektren von  $1\text{ mg/mL}$  Anthracen gelöst mit  $100\text{ mM/mL}$  der jeweiligen ionischen Flüssigkeit in THF (a.)  $+2,5\text{ V}$ , b.)  $0\text{ V}$  und c.)  $-2,6\text{ V}$ ). Die Absorptionsspektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit mit einem Offset der Absorptionsintensität versehen.

Im Falle der Proben mit  $[\text{BMPYR}]$  und  $[\text{MOEDEA}][\text{FAP}]$  als ionische Flüssigkeiten ist im negativ geladenen Zustand (Abbildung 29 c.) die Adsorption der blauen, reduzierten Anthracen-Spezies auf der Arbeitselektrode zu beobachten. Die Absorptionsspektren dieser zwei Proben besitzen ihre stärkste Absorptionsbande bei  $1,7\text{ eV}$  ( $730\text{ nm}$ ) und weisen vier weitere Banden auf, die charakteristisch für das Anthracen-Anionradikal sind.<sup>12</sup> Y. Cui *et al.* zufolge liegt der Ursprung der Absorptionsmoden in den longitudinalen und transversalen Schwingungsmoden des organischen Plasmons.<sup>13</sup> Sobald die Spannung wieder auf  $0\text{ V}$  erhöht wird, löst sich die blaue Substanz von der Arbeitselektrode ab und die Probe wird

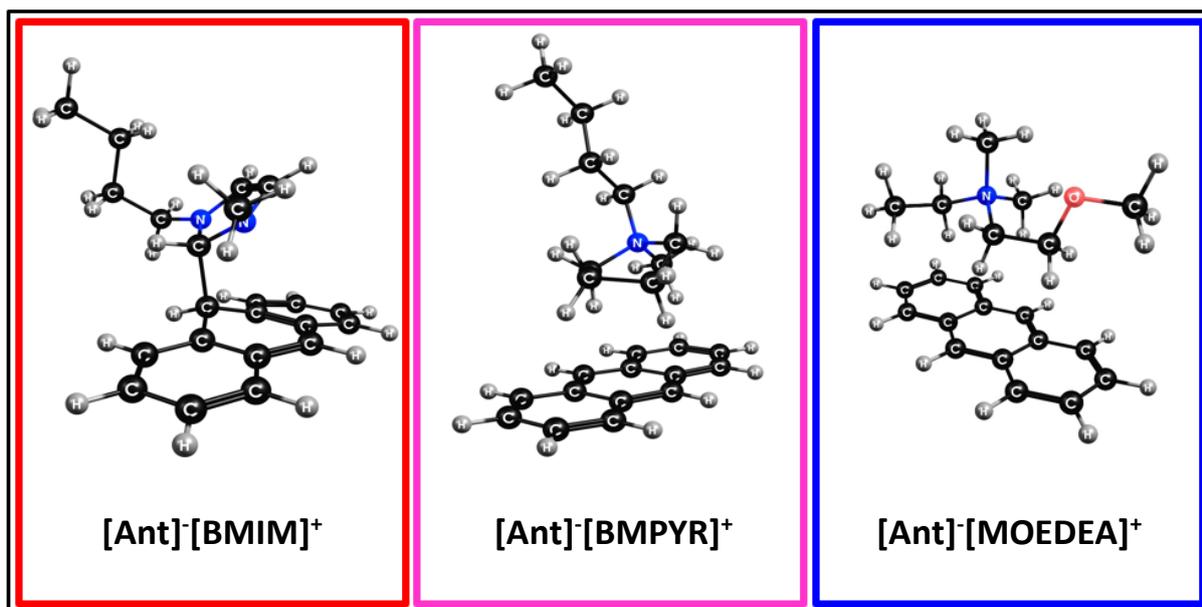
wieder zu einer farblosen Flüssigkeit. Wenn eine negative Spannung von  $-2.6$  V angelegt wird, zeigt die Probe mit [BMIM][FAP] als Elektrolyt keine Farbänderung.

Wenn eine positive Spannung von  $+2,4$  V angelegt wird, zeigen alle drei Proben dasselbe Verhalten. Es lagert sich eine leicht gelbliche Substanz ab (Abbildung 29 a.)). Die dazugehörigen Absorptionsspektren der Zellen besitzen zwei Absorptionsbanden bei  $1,9$  und  $2,1$  eV ( $650$  und  $590$  nm) auf einem breiten Untergrund. Diese Beobachtung widerspricht der gängigen Literatur, welche besagt, dass die energetischen Übergänge eines Anthracen-Kationradikals und eines Anionradikals nahezu identisch sein sollen. Daher sollten das Anthracen-Anion und das -Kation ähnliche Absorptionsspektren besitzen. Diese Vermutung wurde in zahlreichen Simulationen belegt.<sup>13,52,109–112</sup> Um die verschwundenen Plasmonen-Moden bei  $1,7$  und  $1,8$  eV ( $730$  und  $690$  nm) zu erklären, wird die Hypothese herangezogen, dass die Plasmonen-Moden aufgrund von sterischen Wechselwirkungen zwischen [Ant]<sup>+</sup> und dem Anion der ionischen Flüssigkeiten [FAP]<sup>-</sup> unterdrückt werden. Diese Hypothese wird bei den quantenchemischen Simulationen tiefgehender behandelt (siehe Abschnitt 4.1.3.2). Zudem sind Anthracen und viele weitere PAKs dafür bekannt, unterschiedlich gefärbte Komplexe in der Gegenwart von unterschiedlichen Gegenionen auszubilden.<sup>113–117</sup> Allerdings sind ein geeignetes Lösungsmittel und eine passende Elektrode notwendig, damit besagte Komplexe über eine Elektrokristallisation gezüchtet werden können.<sup>115–117</sup> Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die ungewöhnliche Färbung des positiv geladenen Anthracen-Kationradikals sowie die gehinderte Reduktion des Anthracen-Anionradikals mit [BMIM]<sup>+</sup>, auf die Komplexierungsprozesse zwischen den jeweiligen Anthracen-Radikalen und den beteiligten Gegenionen zurückzuführen sind.

#### 4.1.3.2 Computersimulationen der Anthracen-Radikationen und Gegenionen-Wechselwirkungen

Die Gültigkeit der zuvor getroffenen Schlussfolgerungen werden durch die quantenchemischen Simulationen, die von Dennis S. Pietruschka (aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Doreen Mollenhauer) erstellt wurden, in diesem Abschnitt unterstützt. Um die Wechselwirkungen zwischen den Anthracen-Anionradikalen und den Kationen der ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen, wurde zunächst eine statistische Evaluation der Solvatisierungs-Topologie durchgeführt. Für die statistische Evaluation wurde untersucht, wie sich das geladene und ungeladene Anthracen in Gegenwart des jeweiligen Gegenions strukturell ändert und sich das Kation der ionischen Flüssigkeit zum Anthracen anordnet. Um möglichst viele mögliche Strukturen der Interaktionspaare zu erfassen und die Wechselwirkungen nicht auf einzelne Molekülregionen zu limitieren, wurde das Ensemble möglicher Konformere innerhalb eines vorgegebenen Energiefensters zu diesem Zweck mit dem *crest*-Programm untersucht.<sup>99–101</sup> Die Betrachtung wurde auf die energetisch niedrigsten, vorgefundenen Konformere begrenzt.

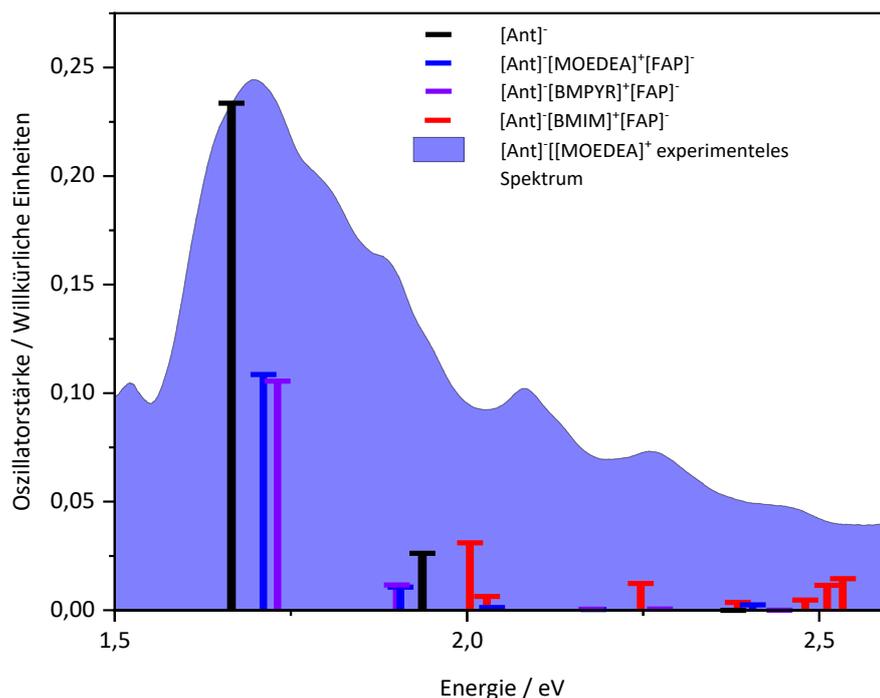
Diese Rechnungen unterstützen die Erklärung für die ungewöhnlichen spektralen Eigenschaften des negativ geladenen Anthracen-Radikals mit [BMIM][FAP] als ionische Flüssigkeit. Die topologischen Wechselwirkungen des [Ant]<sup>-</sup>[BMIM]<sup>+</sup>-Interaktionspaars und die resultierende sterische Änderung ist in Abbildung 30 im Vergleich zu den anderen zwei Interaktionspaaren ([Ant]<sup>-</sup>[BMPYR]<sup>+</sup> und [MOEDEA]<sup>+</sup>) dargestellt. Wie die chemische Natur des Gegenions die Struktur des Anthracen-Radikalsalzkomplexes beeinflusst, ist aus den simulierten Strukturen der Interaktionspaare ersichtlich.



**Abbildung 30:** Struktur der Interaktionspaare zwischen [Ant]<sup>-</sup> und den Kationen der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten. Die Konformere wurden dabei mit dem *crest*-Programm bestimmt und auf TD-PBE/ cc-pVTZ-Theorieniveau optimiert.

Die Simulationen zeigen, dass sich die Kationen der ionischen Flüssigkeit größtenteils planar zur Anthracen-Facette anordnen. Außerdem zeigt sich für das [Ant]<sup>-</sup>[BMIM]<sup>+</sup>-Interaktionspaar, dass das [BMIM]<sup>+</sup> eine starke Wechselwirkung mit dem C9-Kohlenstoff des Anthracens eingeht (Abbildung 30, linke Abbildung). Die dazugehörige Orbital-Analyse zeigt, dass eine kovalente Bindung durch einen partiellen Elektronentransfer zwischen dem [Ant]<sup>-</sup> und dem [BMIM]<sup>+</sup> stattfindet. Die Ausbildung der kovalenten Bindung ist zwangsläufig mit einer Änderung der Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffe von  $sp^2$  zu  $sp^3$  verbunden. Zudem findet eine strukturelle Verzerrung des Anthracen-Moleküls statt. Im Falle der anderen zwei Interaktionspaare konnte durch die natürliche Bindungs-Orbital-Analyse kein derartiger Elektronentransfer und keine strukturelle Verzerrung der Anthracen-Struktur festgestellt werden (Abbildung 30, mittlere und rechte Abbildung).

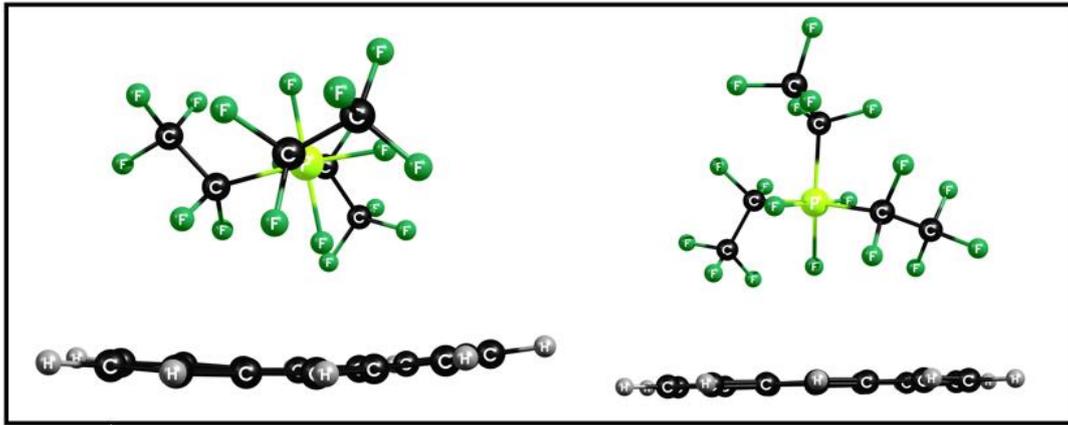
Die in einer TD-PBE/ cc-pVTZ-Rechnung bestimmten Oszillatorstärken und benötigten Energiebeträge für die optischen Übergänge der [Ant]<sup>-</sup>-Kation-Interaktionspaare stehen in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen, siehe Abbildung 31.



**Abbildung 31:** Absorptionsverhalten des Anthracen-Anions mit und ohne Einfluss der [MOEDEA]<sup>+</sup>-, [BMPYR]<sup>+</sup>- und [BMIM]<sup>+</sup>-Ionen im Vergleich zum experimentell gemessenen Spektrum des negativ geladenen Anthracens mit [MOEDEA]<sup>+</sup> als Gegenion. Die simulierten Spektren wurden um -180 meV verschoben, damit diese mit den experimentellen Spektren übereinstimmen.

Die berechneten Übergänge wurden energetisch an das gemessene Spektrum angeglichen, da DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen nicht optimal für die Berechnung absoluter Energiewerte sind.<sup>118,119</sup> Das reine Anthracen-Anion (schwarze Balken, Abbildung 31) soll eine maximale Absorption bei 1,62 eV (1,80 eV vor der Korrektur) und eine schwächere Absorption bei 1,92 eV (2,10 eV vor der Korrektur) aufweisen. Die Position des Absorptionsmaximums in Gegenwart von [MOEDEA]<sup>+</sup> und [BMPYR]<sup>+</sup> ist nur geringfügig zu höheren Energien verschoben (ca 0,06 eV). Innerhalb der experimentellen Messergebnisse in Abbildung 29 (rechts) ist keine Absorption für das [Ant]<sup>-</sup>[BMIM]<sup>+</sup>-Interaktionspaar erkennbar. Daher ist zu vermuten, dass die berechneten Spektren keine oder lediglich schwache Absorptionsübergänge aufweisen. Auch die TD-DFT-basierte Berechnung des [Ant]<sup>-</sup>[BMIM]<sup>+</sup>-Interaktionspaares weist lediglich einige schwache optische Übergänge auf. Dabei liegt das Absorptionsmaximum bei 2,02 eV (2,20 eV vor der Korrektur), siehe rote Balken in Abbildung 31. Zusammenfassend stimmen die Oszillatorstärken der quantenchemischen Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen näherungsweise überein, unter der Annahme, dass das anionische Anthracen mit einem [MOEDEA]<sup>+</sup>- oder [BMPYR]<sup>+</sup>-Ion wechselwirkt. Im Falle des [Ant]<sup>-</sup>[BMIM]<sup>+</sup>-Wechselwirkungspaares wird eine schwache/ keine Absorption im experimentellen Spektrum beobachtet (Abbildung 29, rechts) und die dazugehörigen TD-DFT-Rechnungen zeigen lediglich einige schwache optische Übergänge.

Im Falle des positiv geladenen Anthracen-Kationradikals ordnet sich das [FAP]<sup>-</sup> ebenfalls planar auf die positiv geladene Anthracen-Facette. Dabei wird das Anthracen-Molekül geringfügig verzerrt, siehe Abbildung 32. Liegt das ungeladene Anthracen vor, ordnet sich weder das [FAP]<sup>-</sup> planar auf die Anthracen-Facette an, noch wird das Anthracen-Molekül verzerrt.



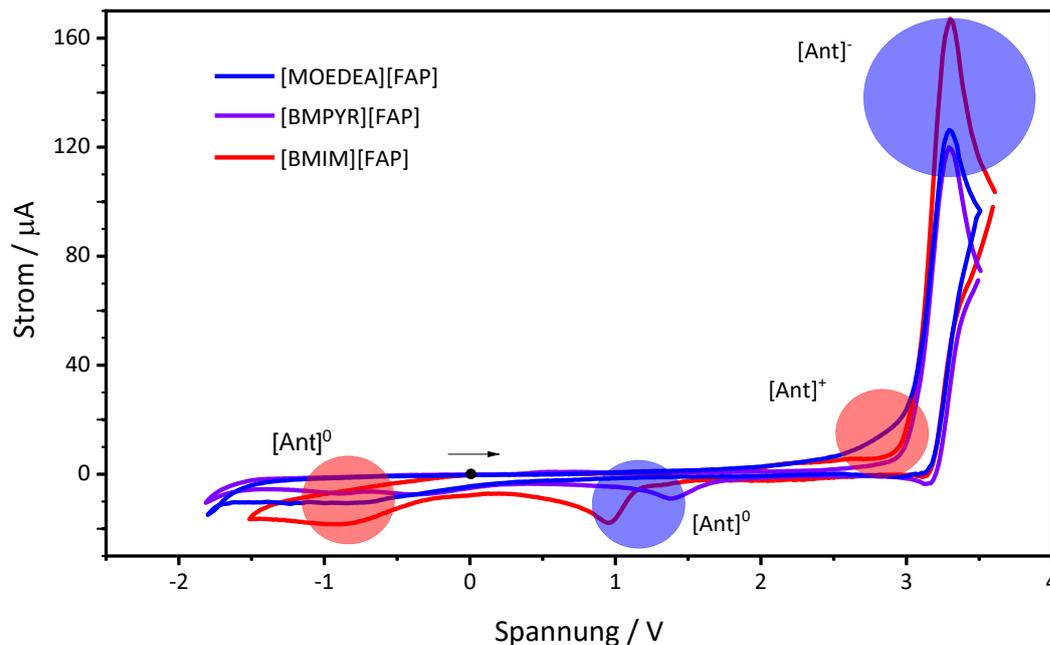
**Abbildung 32:** Struktureller Wechselwirkungseinfluss beim  $[\text{Ant}]^+[\text{FAP}]^-$ -Interaktionspaar (links) und des ungeladen  $[\text{Ant}]$  in Gegenwart vom  $[\text{FAP}]^-$  Anion. Die Strukturen der Konformere wurden mithilfe des *crest*-Programms gewonnen und auf das PBED3(BJ)/ pVTZ-T Theorielevel optimiert.

Die Ursache für die Verzerrung des geladenen Anthracens ist durch die attraktive und die repulsive elektrostatische Wechselwirkung zu erklären, welche bei Kontakt mit dem  $[\text{FAP}]^-$ -Anion wirkt. Die Annahmen, die für die quantenchemischen Simulationen getroffen wurden, reichen nicht aus, um die Spektren vollständig zu erklären. Höchstwahrscheinlich wechselwirkt das geladene Anthracen mit mehreren Gegenionen. Dennoch lassen die Simulationen die Hypothese zu, dass sich zwei oder mehrere  $[\text{FAP}]^-$ -Anionen um das Anthracen-Kation anordnen. Das Gleiche gilt auch für das reduzierte Anthracen-Anion und die jeweiligen Gegenionen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten. Dies hätte zur Folge, dass das Anthracen-Ion aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen zusätzlich verzerrt wird, wodurch einige optische Übergänge begünstigt oder unterdrückt werden. Somit untermalen die in Abbildung 32 simulierten Konformere die Hypothese, dass das Absorptionsspektrum (Abbildung 29, links) auf die Ausbildung eines  $[\text{Ant}]^+[\text{FAP}]^-$ -Komplexes zurückzuführen ist.

### 4.1.3.3 Untersuchungen der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen

#### Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Um die Limitierungen einer elektrochromen Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zelle zu verstehen, wurde das cyclische Strom/ Spannungsverhalten der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen aufgenommen (Abbildung 33) sowie das Absorptionsverhalten der Zellen im positiv, negativ und neutral geladenen Zustand gemessen (Abbildung 34).



**Abbildung 33:** CV-Messungen der Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration, mit einer ITO-Arbeits- und Gegenelektrode, einem Spannungsfenster zwischen  $-1,8$  bis  $3,5$  V und einer Vorschubspannung von  $100$  mV/s.

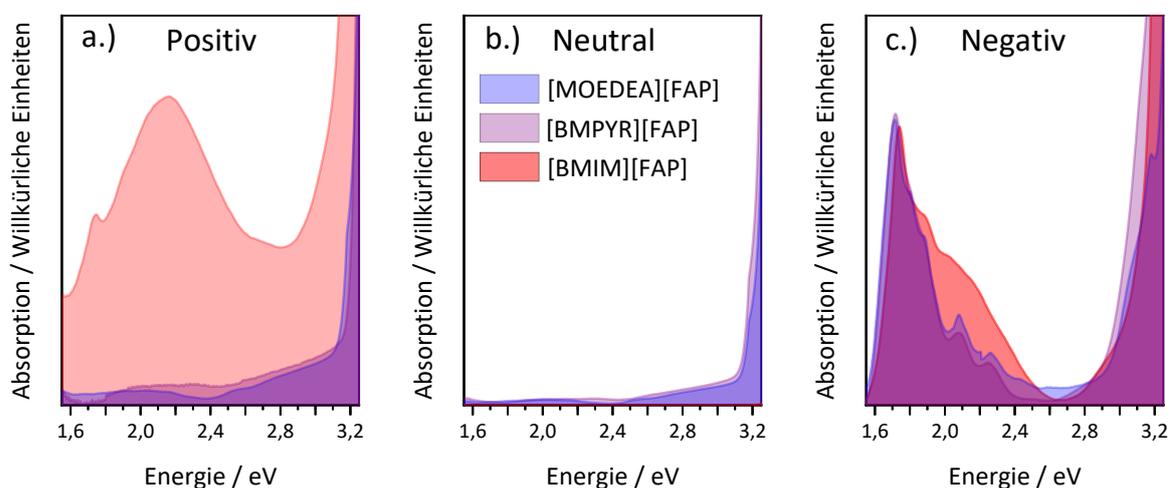
Die CV-Messungen der Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen sind deutlich schwerer zu deuten als die CV-Messungen in der elektrochemischen Zelle. Das cyclische Strom/ Spannungsverhalten der Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen wurde in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration gemessen. Da in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration die Gegenelektrode auch als Referenzelektrode fungiert, werden die Redoxreaktionen an der Anode und Kathode simultan beobachtet und die Referenzelektrode besitzt kein konstantes Potential. Wie in Abbildung 28 gezeigt, markieren die Kreise in Abbildung 33 die zu den Anthracen-Anion/ Kationradikalen zugehörigen Redoxprozesse. Die blauen Kreise markieren die Redoxreaktionen, welche zur Ausbildung des Anthracen-Anionradikals und die roten Kreise die Prozesse, die zum Anthracen-Kationradikal gehören.

Auf den ersten Blick weisen die CV-Messungen der Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen im Vergleich zu den Halbzellenmessungen Überpotentiale von ca.  $700$  mV auf. Die Halbzellenmessungen fanden in einer elektrochemischen Zelle statt, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Dabei wurde eine THF/ Anthracen/ ionische Flüssigkeits-Lösung als Elektrolyt verwendet und eine Silber-Pseudoreferenzelektrode sowie eine Platin Gegenelektrode genutzt. In den Anthracen-Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen wurden nicht nur die Referenz- und Gegenelektrode durch ITO-Substrate ersetzt,

sondern auch die verwendeten Flüssigelektrolyte durch Polymer-Gel-Elektrolyte ausgetauscht. Die beobachteten Überpotentiale sind dabei auf alle diese Änderungen zurückzuführen. Die Polymer-Gel-Elektrolyt-Matrix scheint zudem das Ionisierungsverhalten des Anthracens signifikant zu beeinflussen. In Abbildung 33 ist zu erkennen, dass alle Proben lediglich eine Redox-Hysterese besitzen. Diese Hysterese gehört wahrscheinlich zur Bildung des Anthracens-Anionradikals und besitzt ein Reduktionspotential von 3,3 V sowie ein rückwirkendes Oxidationspotential zwischen 1 und 1,5 V (blaue Kreise, Abbildung 33). Wenn jedoch ein kleineres Spannungsfenster zwischen -1,8 und 3 V betrachtet wird, so werden Redoxsignale sichtbar, die der Ausbildung des Anthracen-Kationradikals zugeordnet werden können. Das Oxidationspotential des positiven geladenen Anthracens liegt dabei zwischen 2 und 2,6 V und das dazugehörige rückwirkende Reduktionspotential bei -1 V (roter Kreis, Abbildung 33).

## Absorptionsmessungen

Die Zuordnung der Redoxreaktionen wird durch das Hinzuziehen der Absorptionsmessungen eindeutig, siehe Abbildung 34.

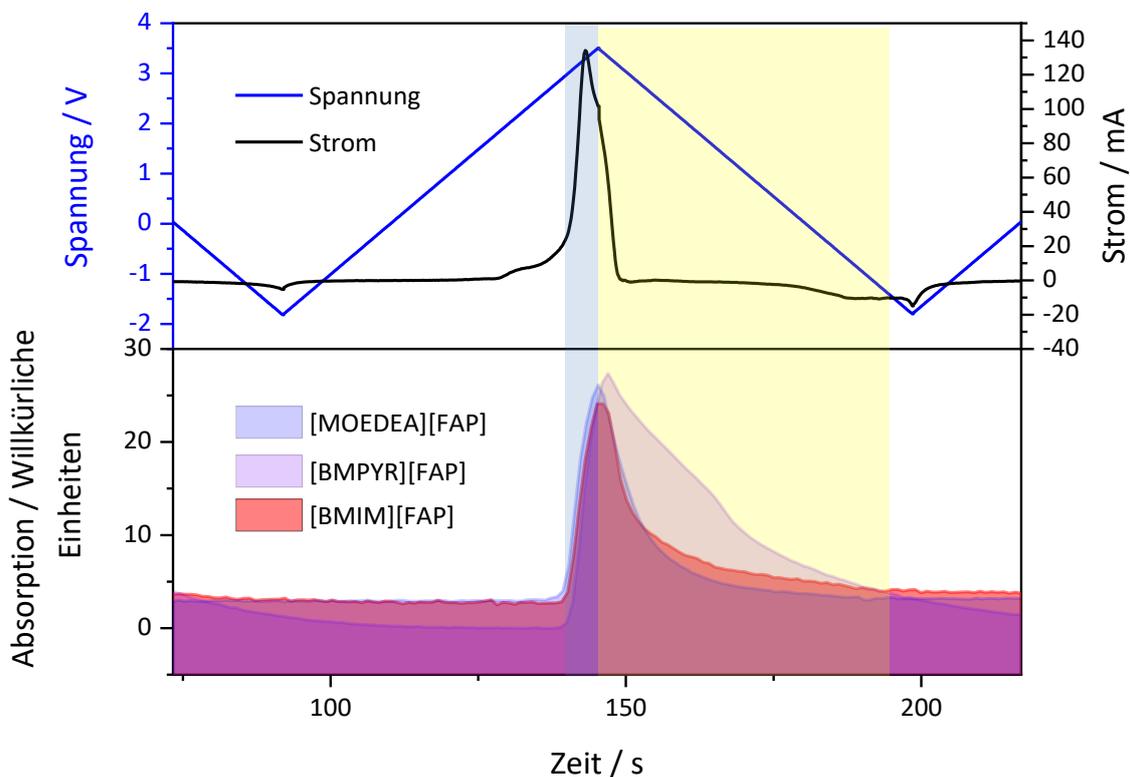


**Abbildung 34:** Spannungsabhängige Absorptionsspektren der elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 2,6 V (a.), 0 V (b.) und 3,5 V (c.).

Wenn eine Spannung von 0 V anliegt, zeigen alle elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen eine starke Absorption oberhalb von 3 eV (413 nm), unabhängig von der ionischen Flüssigkeit. Diese Absorption gehört zum gelblichen Poly(Styrol(10,5k)-Ethylenoxid(48k)-Styrol(10,5k)-Polymer, das für die Herstellung der verwendeten Polymer-Gel-Elektrolyte genutzt wurde. Bei einer angelegten Spannung von 2,6 V zeigt lediglich die elektrochrome Polymer-Gel-Elektrolyt-Zelle mit [BMIM][FAP] ein verändertes Absorptionsverhalten. Dieses Absorptionsspektrum, mit einer breiten Absorptionsbande zwischen 1,7 und 2,6 eV, wird dem positiv geladenen Anthracen-Kationradikal zugeordnet. Unter einer angelegten Spannung von 3,5 V weisen die [BMPYR]- und [MOEDEA][FAP]-Proben das charakteristische Absorptionsspektrum des Anthracen-Anionradikals mit dem typischen Absorptionsmaximum bei 1,7 eV auf. Das Absorptionsspektrum der [BMIM][FAP]-Probe ist bei einer angelegten Spannung von 2,6 V eine lineare Kombination aus den Spektren des Anthracen-Kation- und -Anionradikals. Da im Gegensatz zur elektrochemischen Zelle die Gegenelektrode in den elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen nicht versteckt ist, sollten die Absorptionen der positiv und negativ geladenen Anthracen-Radikale unter einer angelegten Spannung von 3,5 V immer zusammen beobachtet werden. Da die Ausbildung des  $[\text{Ant}]^+[\text{FAP}]^-$ -Komplexes bei den [BMPYR]- und [MOEDEA][FAP]-Proben nicht beobachtet werden kann, scheint die Polymer-Matrix einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Prozesse zu besitzen.

### *In-operando* CV-Absorptionsmessung bei 1,75 eV

Um den Einfluss der Polymer-Gel-Elektrolyt-Matrix auf die Redoxreaktionsprozesse des Anthracens näher zu untersuchen, wurde eine *in-operando* CV-Absorptionsmessung durchgeführt. Dabei wurde die Spannung zwischen  $-1,8$  bis  $3,5$  V variiert und der Strom sowie die Absorptionsstärke bei einer festen Photonenenergie von  $1,75$  eV ( $710$  nm) gemessen (Abbildung 35).



**Abbildung 35:** Überblick der *in-operando* CV-Absorptionsmessung bei  $1,75$  eV, mit dem Verlauf der über die Zeit variierten Spannung (oberer Graph, blaue Linie), dem gemessenen Strom (oberer Graph, schwarze Linie) und der beobachteten Absorption für die elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit den unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten (unterer Graph) bei einer Vorschubspannung von  $100$  mV/s.

Der Vergleich der gemessenen Ströme und Absorptionsstärken bei den angelegten Spannungen zeigt, dass die Reduktion von Anthracen bei  $3$  V beginnt. Dies ist durch den rapiden Anstieg des gemessenen Stroms und am Anstieg der Absorption zu erkennen. Die schnelle Ausbildung des Anthracen Anions ist durch die blau hervorgehobene Fläche in Abbildung 35 zu erkennen. Der rapide Absorptionsanstieg in der blau hervorgehobene Zone spricht für eine Reduktion und Komplexbildung des Anthracens, welches sich in der Nähe der Elektrodenoberfläche befindet.<sup>15</sup> Das Reduktionspotential ist dabei bei etwa  $3,3$  V erreicht. Wenn die Spannung daraufhin weiter erhöht wird, wird der gemessene Strom mit zunehmender Spannung niedriger. Die Abnahme des Stromflusses ist auf die Reduzierung des Ladungsträgertransports zurückzuführen, der durch die Vervollständigung der diffusen Doppelschicht entsteht. Die Absorption steigt dennoch mit zunehmender Spannung weiter an, da mit zunehmender Spannung mehr Anthracen-Radikale entstehen. Für alle drei Proben ist eine ähnlich schnelle anfängliche Absorptionszunahme zu beobachten. Der beobachtete rapide Anstieg der Absorption spricht für einen Färbungsmechanismus, der auf einem reinen Elektronenanregungs-Prozess basiert.<sup>12,14,15</sup> Allerdings

zeigten die beobachteten Ströme und Absorptionen während des Entfärbungsprozesses dass diese Hypothese ergänzt werden muss. Bei einem ausschließlich auf Elektronenanregung basierenden Färbungsmechanismus mit einem rapiden Absorptionsanstieg wäre auch ein rapides Abnehmen der Absorption zu erwarten, nachdem das rückwirkende Oxidationspotential erreicht wurde. Das Absorptionsverhalten in Abbildung 35 hingegen deutet auf eine komplexere Zeitdynamik hin. Die gelb markierte Fläche hebt dabei den spannungsabhängigen Strom und das Absorptionsverhalten während der Entfärbung hervor. Es ist zu erkennen, dass die Entfärbung signifikant länger dauert als der Färbungsprozess. Zudem nimmt die Absorption im Falle der [BMPYR][FAP]-Probe kurzzeitig zu, obwohl die Spannung reduziert wurde. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass verzögerte ionische Prozesse ablaufen, wie beispielsweise die Ausbildung und Zersetzung von chemischen Komplexen. Diese verzögerten ionischen Prozesse sind die limitierenden Faktoren der Zeitdynamik. Wie in Abbildung 35 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Beobachtungen abhängig davon, welches kationische Molekül in der verwendeten ionischen Flüssigkeit vorhanden ist. Weiterer Faktoren, die einen großen Einfluss auf die Eigenschaften einer elektrochromen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zelle haben könnten, sind die elektronischen und ionischen Ladungsträgerbeweglichkeiten des Polymer-Gel-Elektrolyten. Eine Abhängigkeit der ionischen Ladungsträgerbeweglichkeit von der Polarität des verwendeten Polymers und der jeweiligen Kationen und Anionen, könnte das unterschiedliche Verhalten erklären, welches in Abbildung 35 zu beobachten ist.

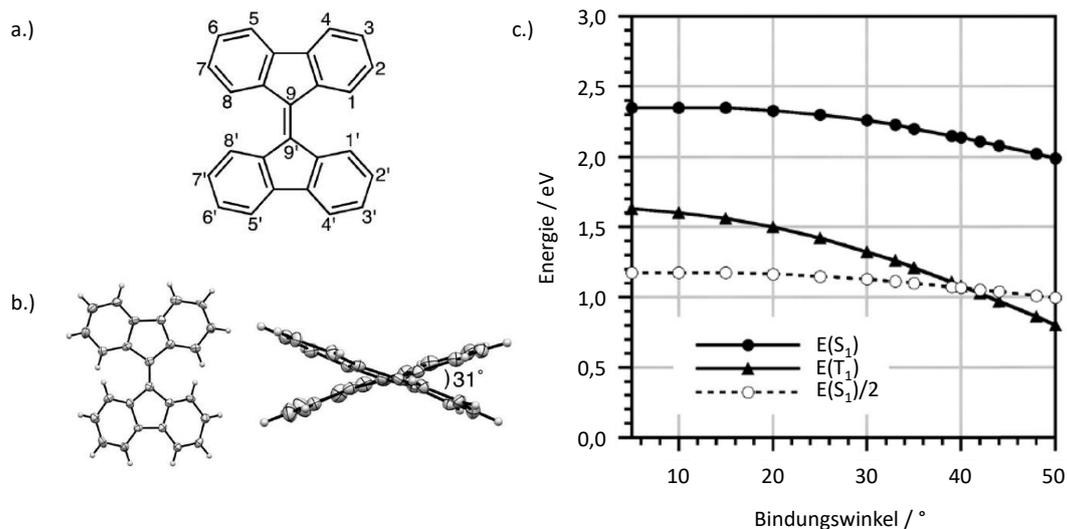
#### 4.1.4 Zusammenfassung

Innerhalb dieses Abschnitts wurde gezeigt, dass der Färbungsmechanismus nicht auf einem reinen Elektronentransfer-Prozess basiert. Durch die Variation der verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurde gezeigt, dass das Anthracen im geladenen Zustand wahrscheinlich eine Komplexbildungsreaktion mit den umgebenden Ionen eingeht und somit das Färbungsverhalten zusätzlich beeinflusst werden kann. Das dabei beobachtete Färbungsverhalten ist zeitlich durch das Diffusionsverhalten der Ionen und des Anthracens beschränkt. Die TD-DFT basierenden Simulationen zeigen zudem, dass sich im Falle des [Ant]<sup>-</sup>[BMIM]<sup>+</sup>-Interaktionspaars eine reversible kovalente Bindung ausbildet, die das Färbungsverhalten signifikant beeinflusst. Zudem wurde das topologische Solvationsverhalten der geladenen Anthracen-Spezies mit den jeweiligen Gegenionen der ionischen Flüssigkeiten untersucht. Die daraus resultierenden Simulationen unterstützen die Hypothese, dass das Farbverhalten durch eine Komplexbildung des Anthracens mit der ionischen Umgebung hervorgerufen wird. Die Untersuchungen des Farbverhaltens in einer Polymer-Gel-Elektrolyt-Zelle zeigen, dass das verwendete Polymer einen deutlichen Einfluss auf die optischen und elektrochemischen Prozesse des Anthracens besitzt. Der genaue Einfluss des Polymers muss noch näher untersucht werden. Folgende Fragen bleiben weiterhin zu klären: Beeinflusst die Polarität der Polymerbausteine den Komplexbildungsprozess des Anthracens mit den jeweiligen Gegenionen? Interagiert die Polymer-Matrix direkt mit den geladenen Anthracen-Radikalen oder spielt der elektronische oder ionische Ladungsträgertransport der Polymer-Gel-Elektrolyte eine übergeordnete Rolle? Dennoch wurde gezeigt, dass der allein auf molekular Plasmonik basierende Färbungsmechanismus nicht allein der Realität entspricht. Elektronische und ionische Prozesse sind entscheidend für die elektrochromen Eigenschaften einer auf PAKs basierenden elektrochromen Zelle.

## 4.2 Untersuchung der optischen Prozesse der (E)-/ (Z)-Isomere von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden

### 4.2.1 Aktueller Forschungsstand und Forschungszielsetzung

Die Derivate des 9,9'-Bifluorenylids sind aufgrund ihrer komplexen energetischen Struktur in den Fokus als vielversprechende Elektronendonatoren für Photovoltaikanwendungen gekommen. 9,9'-Bifluorenyliden ist ein zweikettiges Molekül. Es besteht aus zwei Fluorenyliden-Bausteinen, die über eine C=C Doppelbindung an der C9-Position miteinander verbunden sind (Abbildung 36 a.).<sup>17</sup>

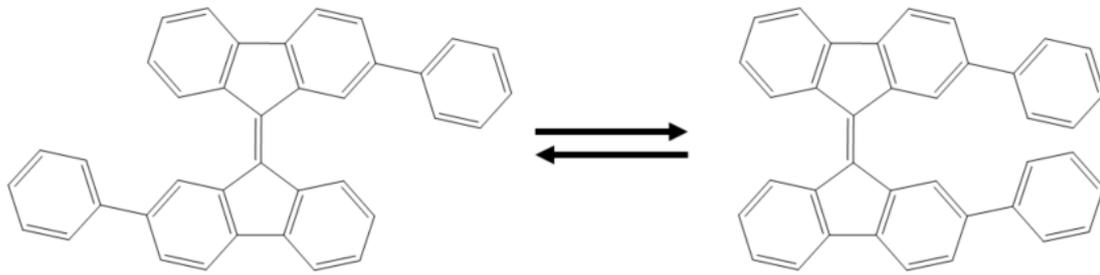


**Abbildung 36:** a.) Strukturformel des 9,9'-Bifluorenyliden-Moleküls mit den nummerierten Kohlenstoffatomen, b.) gemessene Molekülstruktur aus Röntgenbeugung (XRD) und c.) berechneten Energiewerte der S<sub>1</sub>- und T<sub>1</sub>-Zustände in Abhängigkeit des C=C Bindungswinkels.<sup>17</sup>

Quantenmechanische Berechnungen von Kawata *et al.*<sup>17</sup> zeigen, dass die energetische Lage der Singulett- und Triplett-Zustände des 9,9'-Bifluorenylids vom Bindungswinkel der zentralen Doppelbindung abhängen (Abbildung 36 c.)). Von besonderem Interesse ist dabei, dass die Energie des T<sub>1</sub>-Zustands unterhalb der halben Energie des S<sub>1</sub>-Zustands liegt, wenn der Bindungswinkel einen Wert von 40° überschreitet. Eine solche energetische Konstellation der Singulett- und Triplett-Zustände ermöglicht die Singulett-Spaltung. Die XRD-Analysen von Kawata *et al.*<sup>17</sup> zeigen, dass bei 9,9'-Bifluorenyliden in seiner kristallinen Form ein Bindungswinkel von 31° vorliegt. Aufgrund der vielversprechenden energetischen Struktur des 9,9'-Bifluorenylids wurde eine Vielzahl von unterschiedlichen Derivaten synthetisiert, um diese als potenzielle Elektronendonator-Materialien für Photovoltaikanwendungen zu nutzen.<sup>17,18,41</sup>

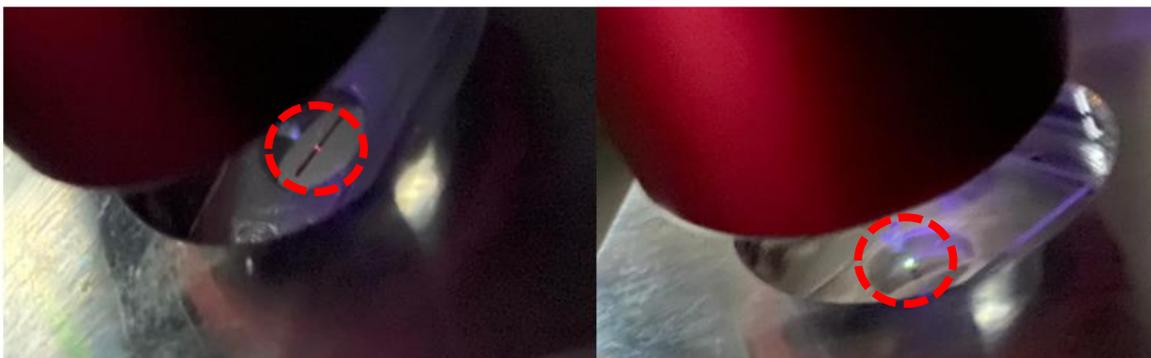
Singulett-Spaltung ist nicht die einzige Anwendung für die 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate, die aufgrund der Bindungswinkelabhängigkeit ihrer energetischen Zustände infrage kommen. Es gibt eine Vielzahl an interessanten 9,9'-Bifluorenyliden-Derivaten, an denen Emissionsprozesse beobachtet wurden, die mit Singulett-Triplett-Übergängen verbunden sind.<sup>20</sup> Unglücklicherweise koppelt der angeregte Singulett-Zustand des 9,9'-Bifluorenylids mit einer vibronischen Mode, wodurch die Quanteneffizienz dieses Materials limitiert ist.<sup>120</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Derivat 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden untersucht. Das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden besitzt dabei eine interessante Eigenschaft: Es

kristallisiert selektiv in seine (*E*)- und (*Z*)-Isomere aus. (*E*) steht dabei dafür, dass die Substitutionsgruppen in entgegengesetzte Richtungen zeigen (Abbildung 37, links) und (*Z*) dafür, dass die Substituenten zusammen auf einer Seite angeordnet sind (Abbildung 37, rechts).



**Abbildung 37:** Strukturformel des (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene (links) und des (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene (rechts).

Die Kristalle des (*E*)- und (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene zeigen unter optischer Anregung unterschiedliche Farbeindrücke, wie in Abbildung 38 zu sehen.



**Abbildung 38:** Bilder der Lumineszenzen der (*E*)- und (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle unter Bestrahlung mit einem 3,10 eV-Laser. Die Kristalle und die Emissionen sind durch rot gestrichelte Kreise hervorgehoben. Die linke Abbildung zeigt die schwache rote Emission des (*E*)-Isomer-Kristalls und die starke weiße Lumineszenz in der rechten Abbildung gehört zu dem Kristall des (*Z*)-Isomers.

Das (*E*)-Isomer (hellroter Kristall, Abbildung 38, links) emittiert eine rote PL, wohingegen bei dem (*Z*)-Isomer (dunkelroter Kristall, Abbildung 38, rechts) eine weiße PL beobachtet wird. Der Grund für diesen unterschiedlichen optischen Eindruck wird in den nächsten Abschnitten näher diskutiert. Dies hat den Zweck, um die Mechanismen der beobachteten optischen Prozesse zu identifizieren. Die daraus gewonnenen Informationen können genutzt werden, damit effizientere 9,9'-Bifluorenylidene-Derivate für organische Leuchtmittel oder organische Photovoltaikanwendungen konzipiert werden können.

## 4.2.2 Experimentelle Durchführung

Innerhalb dieses Abschnittes wird die Durchführung der optischen Experimente zur Untersuchung des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens beschrieben. Alle Untersuchungen wurden bei einer Umgebungstemperatur von 20 °C durchgeführt. In den Bildunterschriften der Spektren im Auswertungsabschnitt werden die genaueren Messbedingungen der einzelnen Messungen angegeben. Dies beinhaltet die Anregungswellenlänge, die Anregungsdichte sowie die Repetitionsrate der Anregungslaser.

### Durchführung der Absorptions- und Reflexionsmessungen

Die Bestimmung der Bandlücken des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens wurde mit Absorptionsmessungen in unterschiedlichen Lösungen oder mittels Reflexionsmessungen an den stereoisometrischen Kristallen des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens durchgeführt. Die Bandlücke wurde nach Tauc aus dem Anstieg der Absorption bestimmt.<sup>91,92,121</sup> Eine Halogenlampe mit einer Leistung von 10 W wurde als Lichtquelle für alle Messungen verwendet. Die Spektren wurden zwischen 1,5 und 3,75 eV (830–330 nm) aufgenommen. Für die Präparation der Lösungen wurden nur Lösungsmittel mit UV/IR-Reinheitsgrad oder besser verwendet. Dabei wurde eine definierte Menge an 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens in den jeweiligen Lösungsmitteln gelöst. Die daraus resultierten Mischungen wurden mit einer Spritze und einer dünnen Kanüle in Küvetten von Hellma-Analytics (Model QX-High Precision Cell) überführt und untersucht. Als 0 % Absorptions-Referenz wurde das jeweils verwendete reine Lösungsmittel genutzt. Zur Detektion der Absorption wurde eine Silizium-CCD-Kamera (Andor DU420-OE) an einem Gittermonochromator (Andor Kymera 328i) verwendet.

Die Reflexionsmessungen an den Kristallen wurden mithilfe eines Mikroabsorptionaufbaus gemessen. Alle Proben wurden auf einem Siliziumsubstrat gemessen. Das Siliziumsubstrat wurde als Reflexionsreferenz für die Reflexionsmessungen verwendet. Alle gemessenen Reflexionsdaten wurden nachträglich normiert.

### Durchführung der zeitintegrierten Photolumineszenzmessungen

Für die Messungen der zeitintegrierten Photolumineszenz wurden unterschiedliche Aufbauten und Lichtquellen verwendet. Für eine Anregungswellenlänge von 3,10 eV (400 nm) wurde ein gepulster Ti:Sa-Laser (Spectra-Physics Tsunami HP) verwendet. Der Ti:Sa erzeugt 120 fs-lange Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 1,55 eV (800 nm) und einer Repetitionsrate von 78 MHz. Die Zielwellenlänge von 3,10 eV wurde durch Frequenzverdopplung der 1,55 eV Pulse durch einen BBO-Kristall ( $\beta$ -Bariumborat-Kristall) erreicht. Die PL der Lösungen wurde in einem Makro-PL-Setup in Reflexionsgeometrie gemessen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die gleichen Lösungen wie für die Absorptionsmessungen verwendet. Die Photolumineszenz der Kristalle wurde liegend mit einem Mikro-PL-Setup aufgenommen. In beiden Fällen wurde eine Silizium-CCD-Kamera (Andor DU420-OE) und ein Gittermonochromator (Andor Kymera 328i) verwendet.

Für die Messungen der Proben im Infrarotbereich mit einer Anregungsenergie von 1,97 eV (630 nm) wurde ein optisch parametrischer Verstärker (Lightconversion Orpheus-Fv2), der durch einen Nd:YAG Laser (Lightconversion Pharos) gepumpt wird, verwendet. Die Pulse haben eine Länge von 60–400 fs und eine Wiederholrate von 100 kHz. Die Kristalle wurden dabei auf ein Silizium Substrat oder Suprasil-Substrat aufgebracht. Die präparierten Proben wurden mit dem Substrat an einen Probenhalter oder in einen Kryostaten gehalten. Analog zur Messung im sichtbaren Bereich, fanden die Messungen in einer

Reflexionsanordnung statt. Die Spektren wurden mit einer InGaAs-CCD-Kamera (Andor DU490A-1.7) an einem Gittermonochromator (Andor Kymera 328i) aufgenommen. Bei allen Spektren wurde vor jeder Messung mithilfe der ersten und zweiten Ordnung des Anregungslasers überprüft, ob die spektrale Kalibrierung ordnungsgemäß war und mit einer Neonkalibrierlampe kalibriert, falls dies nicht der Fall war. Die spektrale Abhängigkeit der verwendeten Instrumente wurde gegen eine kalibrierte Weißlichtquelle für alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren korrigiert. Im Falle der Messungen bei einer Anregung von 3,10 eV wurde ein 750 nm-Kurzpassfilter (Thorlabs FESH750) in den Anregungslichtpfad eingebaut. Die Verwendung des Kurzpassfilters ist notwendig, um unerwünschte Laseremissionen zu unterdrücken, die durch die Frequenzkonversionsprozesse des Lasersystems auftreten. Ein 450 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH450) wurde in der Detektion verwendet, um das restliche Streulicht des Anregungslasers zu unterdrücken. Für die Messungen mit einer Anregung von 1,97 eV wurde ein 1100 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH1100) im Anregungslaser zur Kompensation der Frequenzkonversionsprozesse verwendet und ein 650 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH650) in der Detektion, um das Streulicht des Anregungslasers zu unterdrücken.

### **Durchführung der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen**

Für die zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen (TR-PL Messungen) mit einer Zeitauflösung im Pikosekundenbereich wurde derselbe Aufbau verwendet wie für die zeitintegrierten Photolumineszenzmessungen mit 3,10 eV Anregung. Statt der Si-CCD-Kamera wurde eine Streak-Kamera (Hamamatsu C13440) zur Detektion genutzt. Für die Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von 3 Nanosekunden wurde ein optisch parametrischer Verstärker (Lightconversion TOPAS), der durch einen 800 nm regenerativen Ti:Sa-Verstärker (Spectra-Physics Solstice Ace) gepumpt wird, genutzt. Die Pulse hatten eine Länge von 50 fs und eine Wiederholrate von 5 kHz. Um eine Photonenenergie von 2,88 bis 3,10 eV (430 bis 400 nm) zu erzeugen, wurde eine Frequenzverdopplung (Lightconversion NIRUVIS) genutzt. In diesen Fall wurde eine ICCD-Kamera (Princeton Instruments PI-MAX 4) an einem Gittermonochromator (Andor Kymera 193i) zur Detektion der zeitabhängigen PL-Zerfallsprozesse verwendet. Alle Messungen fanden in Reflexionsgeometrie statt und wurden auf ihren Hintergrund korrigiert. Für die Messungen mit der Streak-Kamera wurde mithilfe eines zeitlich konstanten Weißlichtemitters eine Shading-Korrektur durchgeführt. Für die Messungen der Kristalle wurde entweder ein Kryostat verwendet, oder die Kristalle wurden mithilfe von Fixogum auf einen Probenhalter gehaltert. Die Lösungen wurden in den Suprasil Mikro-Küvetten von Hellma (Model QX-High Precision Cell) in speziell angefertigten Küvetten-Halterungen gemessen. In beiden Fällen wurde ein 750 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH750) in der Anregung verwendet, um unerwünschte Laseremissionen zu unterdrücken, die durch die Frequenzkonversionsprozesse des Lasersystems auftreten. In der Detektion wurde ein 450 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH450) eingesetzt, um das Streulicht des Anregungslasers zu unterdrücken.

## Aufnahme der Photolumineszenz-Anregungsspektren

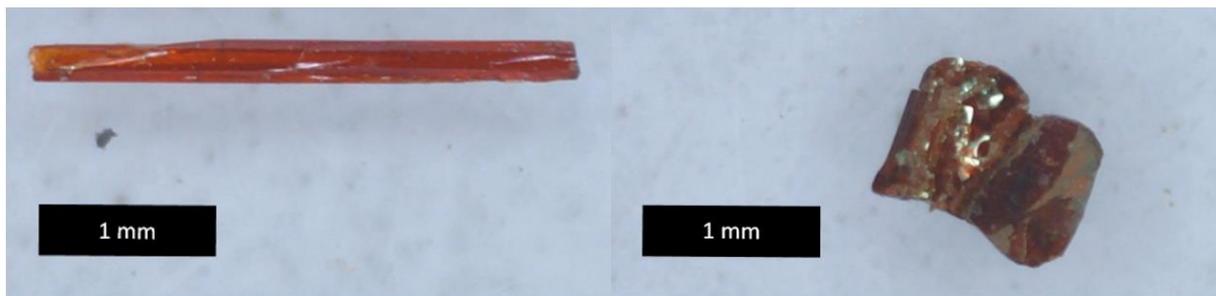
Die Photolumineszenz-Anregungsspektren (PLE, aus dem Englischen „*photolumineszenz excitation*“) wurden mit demselben Setup gemessen wie für die Messungen mit einer zeitlichen Auflösung von 3 Nanosekunden. Allerdings wurde eine Silizium-CCD-Kamera (Andor 420-OE) anstelle der ICCD-Kamera verwendet. Für die PLE Messung wurde ein 750 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH750) genutzt, um nur Emissionen energetisch unterhalb von 1,65 eV zu detektieren. Der optisch parametrische Verstärker (Lightconversion TOPAS) hat eine Laserstrahlung mit einer Leistung von 0,5 mW und einer Repetitionsrate von 5 kHz erzeugt. Die Wellenlänge der Strahlung wurde zwischen 1,70 und 3,10 eV (730 und 400 nm) variiert. In 5 nm-Schritten wurden etappenweise die PL-Spektren aufgenommen und zu einem PLE-Spektrum zusammengefügt. Um unerwünschte Laseremissionen zu unterdrücken, die durch die Frequenzkonversionsprozesse des Lasersystems auftreten, wurden Kurzpassfilter im Anregungspfad verwendet. Für die durchgeführten Messungen wurde ein 550 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH550) für den Messbereich von 2,88 bis 3,10 eV und ein 750 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH750) in dem Messbereich zwischen 1,50 bis 2,88 eV verwendet.

### 4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die strukturellen Zusammensetzungen sowie das visuelle Aussehen der stereoisometrischen 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle miteinander verglichen. Im Anschluss werden die (*E*)-/ (*Z*)-Isomer-Kristalle auf ihr Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht. Die beiden Isomere zeigen, wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, zwei unterschiedliche Emissionsverhalten. Über eine Vielzahl spektroskopischer Messmethoden an den Kristallen und in Lösung wurden die Mechanismen der Lumineszenz-Prozesse identifiziert.

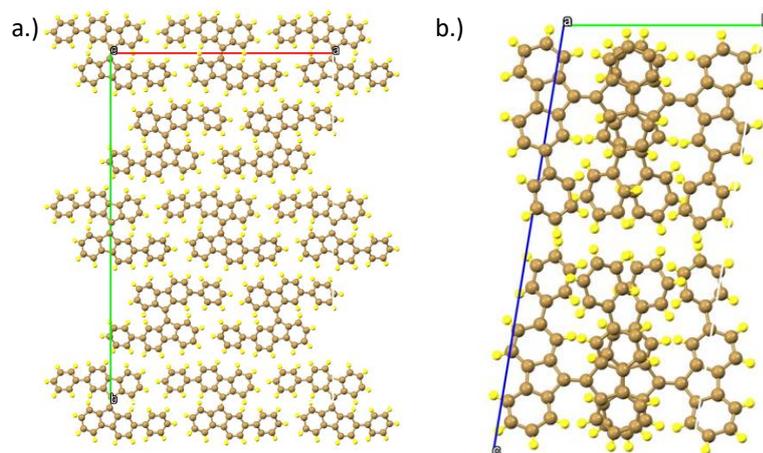
#### 4.2.3.1 Strukturelle Unterschiede der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden kristallisiert selektiv in seine (*E*)-/ (*Z*)-Isomere aus. Dabei kristallisiert das (*E*)-Isomer deutlich reiner aus als das (*Z*)-Isomer. In gelöster Form liegt das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden als eine Mischung der (*E*)-/ (*Z*)-Isomere vor, wobei die (*E*)-/ (*Z*)-Isomere in einem thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Dieses Gleichgewicht lässt sich durch Licht- und Temperatureinwirkung verschieben. Um (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden mit einer für optische Messungen ausreichenden Reinheit zu erzeugen, hat Finn Wilming (aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Schreiner) die Isomere flüssigchromatographisch fraktioniert. Die Kristalle wurden dann durch das Verdampfen des Lösungsmittels ausgefällt. Die auf diese Weise auskristallisierten (*Z*)-Isomer-Kristalle sind nicht phasenrein, dennoch sind sie für die spektroskopischen Untersuchungen geeignet. Ein exemplarisches Bild von zwei der gezüchteten (*E*)- und (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle ist in Abbildung 39 zu sehen.



**Abbildung 39:** Mikroskop Aufnahme eines der roten nagelförmigen (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle (links) und die Mikroskop Aufnahme eines der dunkelroten (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle (rechts).

Wie in Abbildung 39 zu erkennen ist, weisen die stereoisometrischen 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle deutliche visuelle Unterschiede auf. Das (*E*)-Isomer bildet längliche Nadeln mit hexagonalem Querschnitt aus, die eine ausgeprägte rote Färbung aufweisen. Das (*Z*)-Isomer wiederum besitzt keine definierte Form und weist eine Färbung auf, die mit dem Auge tief schwarz wirkt und unter dem Mikroskop einen dunkelroten Farbton besitzt. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, die von Jonathan Becker (aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Siegfried Schindler) durchgeführt wurden, zeigen ebenfalls, dass die (*E*)- und (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle zwei unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen (siehe Abbildung 40).



**Abbildung 40:** a.) Draufsicht auf die Einheitszelle von (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene und b.) Draufsicht auf die Einheitszelle von (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene.

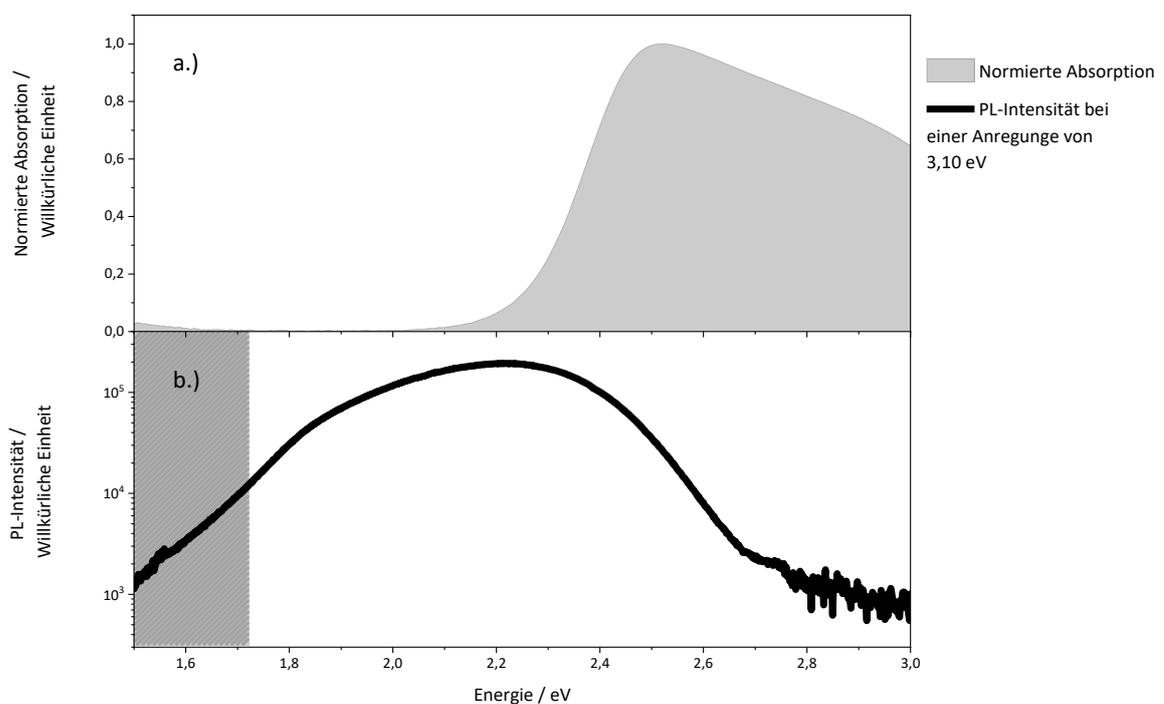
Die kristallographischen Untersuchungen zeigen, dass das (*E*)-Isomer eine orthorhombische Kristallstruktur mit acht Molekülen pro Einheitszelle besitzt (Abbildung 40 a.), wohingegen das (*Z*)-Isomer über eine triklinische Struktur verfügt (Abbildung 40 b.). Zudem ist in Abbildung 40 zu erkennen, dass sich die Moleküle der (*Z*)-Isomer-Einheitszelle leicht versetzt übereinander anordnen. Die Moleküle der (*E*)-Isomer-Einheitszelle ordnen sich dagegen linienförmig an, ohne mit ihren nächsten Nachbarn zu überlagern. Die dichter gepackte triklinische Einheitszelle des (*Z*)-Isomers erklärt ihre stärkere Absorption. Aus dem Röntgendiffraktogramm ergeben sich für die Bindungswinkelwinkel der zentralen C=C Doppelbindung für das (*E*)- und (*Z*)-Isomer ein Winkel von 32°. Inwiefern die Winkelabhängigkeit des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens und die sterischen Wechselwirkungen zwischen Substitutionsgruppen und Nachbarmolekülen die energetische Lage der Singulett- und Triplett-Zustände beeinflussen, wird mit den spektroskopischen Messungen untersucht.

#### 4.2.3.2 Untersuchung der Absorptions- und Emissionsprozesse des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens

Innerhalb dieses Abschnittes werden die Unterschiede des Absorptions- und Emissionsverhaltens zwischen 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid in Lösung sowie der (*E*)-/ (*Z*)-Isomer-Kristalle diskutiert. So sollen Zustände identifiziert werden, die in Absorptions- oder Reflexionsmessungen nicht beobachtet werden und ob die beobachteten Emissionen in Lösung oder in den Kristallen durch dieselben Zustandsübergänge verursacht werden. Durch die zusätzlichen Informationen ist es möglich, neue Hypothesen über die Natur der Lumineszenzprozesse aufzustellen.

##### 4.2.3.2.1 Absorptions- und Emissionsprozesse des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens in Lösung

Für die Messungen in Lösung wurde eine 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Mischung in einer Mikroküvette untersucht. Es wurde eine Transmissionsmessung und eine Makro-PL Messung in Reflexionsgeometrie durchgeführt. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 41 aufgetragen. Das Absorptionsspektrum ist durch eine grau ausgefüllte Fläche markiert (Abbildung 41 a.)) und das PL-Spektrum durch eine schwarze Linie (Abbildung 41 b.)).

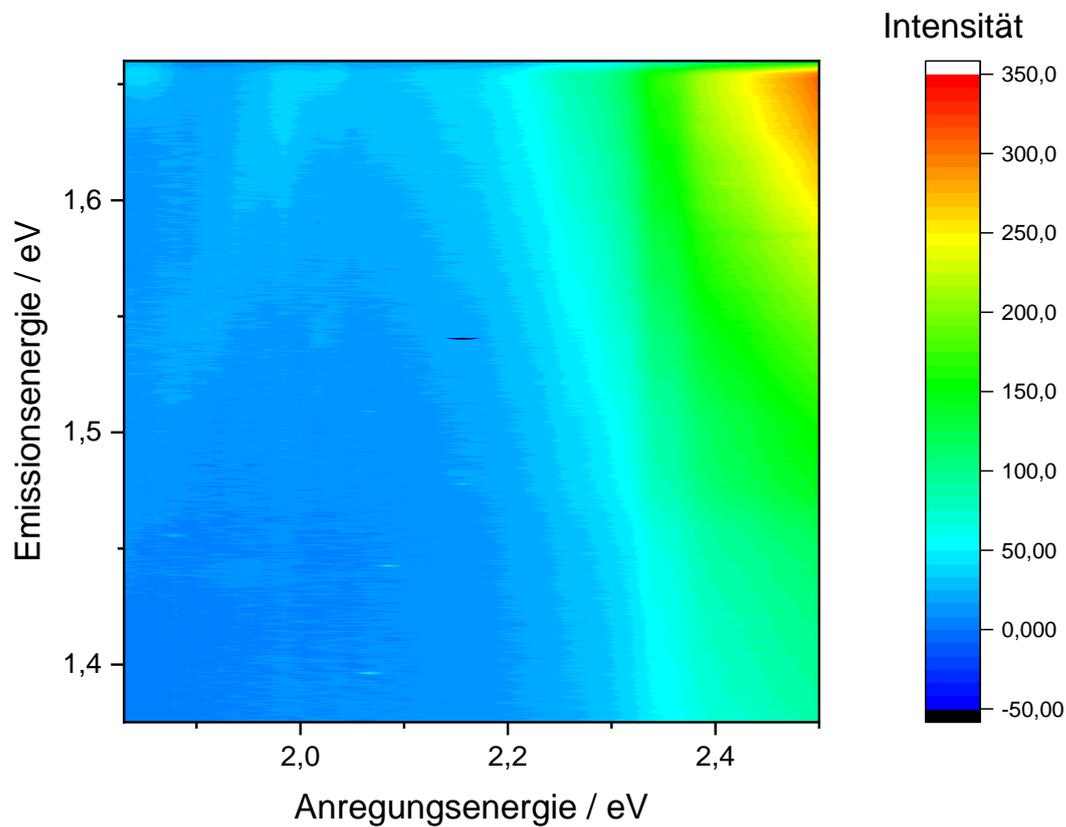


**Abbildung 41:** Graphische Gegenüberstellung der Absorptions- (a.) und PL-Spektren (Anregungsenergie 3,10 eV, Leistungsdichte ca. 16 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 78 MHz, b.) von einer 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Lösung. Die graue Fläche in b.) markiert den Bereich in dem die PL integriert wurde um eine PLE-Messung zu erhalten

Aus dem Absorptionsspektrum in Abbildung 41 a.) ist zu erkennen, dass der Einsatzpunkt der Absorption bei ungefähr 2,1 bis 2,2 eV liegt. Die PL, welche mit einer Anregungsenergie von 3,10 eV gemessen wurde, ist spektral breit (1,2–2,8 eV) und hat ihr Emissionsmaximum bei ca. 2,25 eV (siehe Abbildung 41 b.), schwarze Linie). Nach dem Franck-Condon-Prinzip (siehe Abschnitt 2.2) sollte in einfachen Molekülsystemen die Absorption spiegelsymmetrisch zur Emission sein (siehe Abbildung 6).<sup>23,53,54</sup>

Zudem sollte der Kasha-Regel zufolge die Emission aus einem Zustand erfolgen.<sup>23,76</sup> Dies ist hier offensichtlich nicht der Fall. Absorption und Emission überlappen sich energetisch. Dies gibt einen ersten Hinweis darauf, dass mehrere Prozesse ablaufen, zumal sich auf der niederenergetischen Seite des Emissionsspektrums eine zweite Emissionsbande bei ca. 1,85 eV andeutet. Eine mögliche Erklärung wäre die oben bereits dokumentierte Tatsache, dass in der Lösung das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Molekül in der (*E*)- als auch in der (*Z*)-Konfiguration vorliegt und die Isomere verschiedene spektrale Eigenschaften aufweisen. Derartig breite PL-Banden, mit einer Breite von 1,4 eV, sind ein Indiz dafür, dass die angeregten Moleküle strukturelle Änderungen während der Emissionsprozesse durchlaufen.<sup>59,122</sup> Ähnliche Absorptions- und Emissionsverhalten wurden für diverse 9,9'-Bifluorenylid-Derivate in der Literatur beschrieben.<sup>16–18,38,123</sup> Allerdings wurde dort jeweils eine Emissionsbande gefunden. Die Absorption zwischen 2,30 und 3,10 eV wurde dabei dem  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang zugeschrieben. Bei der dazugehörigen PL handelte es sich es um einen schnellen fluoreszierenden Prozess, dessen Zerfallszeit im Subnanosekundenbereich liegt.<sup>38,59,120,124,125</sup>

Um das Anregungs-/ Rekombinationsverhalten in den Proben umfassender darzustellen, ist eine Konturauftragung der anregungsabhängigen Emission sehr hilfreich (siehe Abbildung 42).



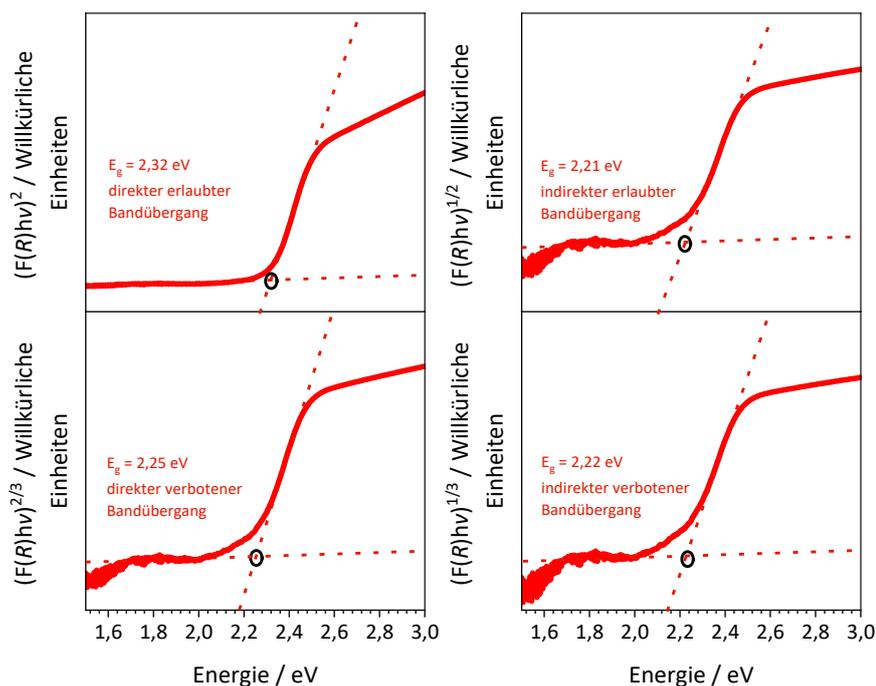
**Abbildung 42:** Konturauftragung der PLE einer 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Lösung bei einer Leistungsdichte von ca. 17,5 W/cm<sup>2</sup>, einer Wiederholungsrate von 5 kHz bei einer variierenden Anregungsenergie zwischen 1,83 und 2,60 eV.

Die Anregungsenergie ist in einer solchen Auftragung die Abszisse und die Emissionsenergie die Ordinate. Die Intensitätsinformationen sind farbcodiert. In der Konturauftragung ist zu erkennen, dass die Emissionsprozesse oberhalb von 2,20 eV angeregt werden können. In Abbildung 42 ist lediglich die Anregung von einem Emissionsprozess zu beobachten, was in Widerspruch zu den Beobachtungen in

Abbildung 41 steht. Um zusätzliche Informationen über das Emissionsverhalten der (*E*)-/ (*Z*)-Isomere-Kristalle zu gewinnen, wurden Reflexion-, PL- und PLE-Messungen an den stereoisomerischen 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristallen durchgeführt. Die Messungen an den Kristallen sollten Aufschluss geben, ob die unterschiedlichen PL-Banden, welche in Abbildung 41 zu erkennen sind, zu den jeweiligen Isomeren gehören. Die Messungen der Isomer-Kristalle werden in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

#### 4.2.3.2 Reflexions- und Emissionsprozesse der (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

Für die Kristalle war eine direkte Absorptionsmessung in Transmission aufgrund ihres starken Absorptionsverhaltens nicht möglich. Aufgrund dessen wurden Reflexionsmessungen durchgeführt und mithilfe der Kubelka-Munk-Theorie das streuungsabhängige Absorptionsverhalten bestimmt.<sup>91,92</sup> Das streuungsabhängige Absorptionsverhalten wird im Folgenden als  $F(R)$  bezeichnet. Das Produkt aus  $F(R)$  und der Photonenenergie wurde für die Bandlückenenergiebestimmung nach der Tauc-Methode genutzt.<sup>91,92,121</sup> Da die Simulationen der Bandstrukturen für die (*E*)- und (*Z*)-Isomer-Kristalle wegen ihrer großen Einheitszellen sehr zeitaufwendig sind und enorme Rechenkapazitäten benötigen, lagen bis dato keinerlei Information über die Natur der Übergänge vor. Die Bandlücken, welche über die Methode von Tauc bestimmt wurden, sind für das (*E*)-Isomer für alle Szenarien (erlaubte direkte und indirekte sowie verbotene direkte und indirekte Bandübergänge) in Abbildung 43 abgebildet.

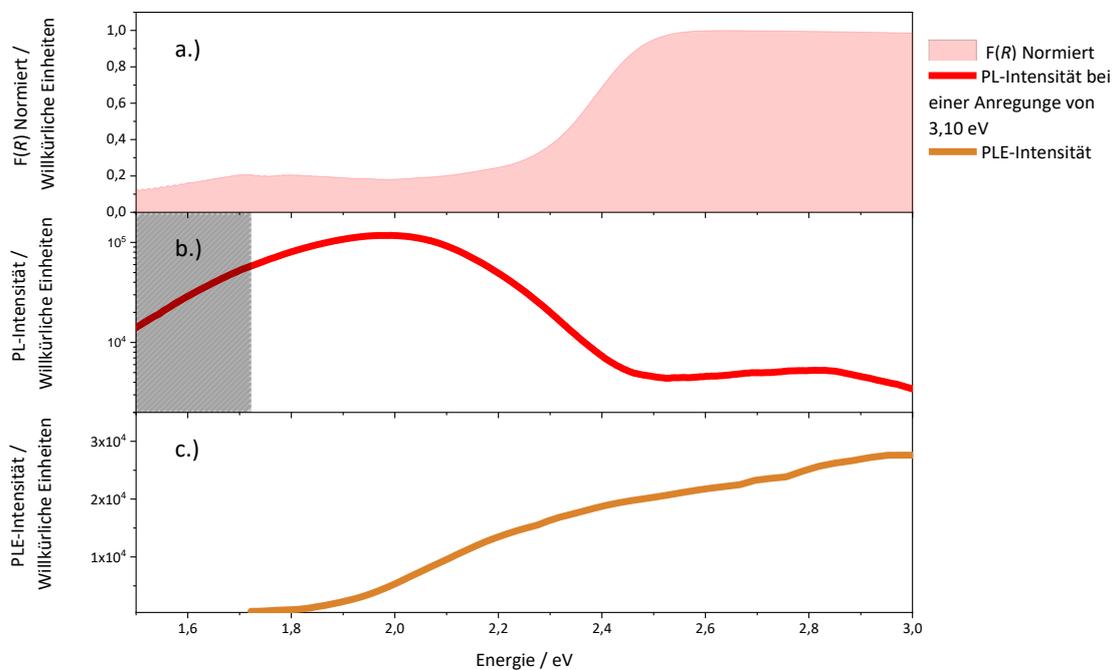


**Abbildung 43:** Tauc-Auftragungen der Reflexionsdaten des (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens. Bei den oberen Graphen handelt es sich um die Auftragung für erlaubte und bei den unteren Graphen für verbotene Bandübergänge. Analog handelt es sich bei den links angeordneten Graphen um direkte und bei den rechts angeordneten Graphen um indirekte Übergänge.

Aus den Tauc-Auftragungen lässt sich der Einsatzpunkt der Absorption ( $F(R)$ ) über zwei lineare Fits bestimmen. Der Wert des Einsatzpunktes entspricht der Bandlücke (siehe Abbildung 43). Mit Ausnahme

der Auftragung des direkten erlaubten Bandübergangs besitzen alle Tauc-Auftragungen eine ähnliche Form (Abbildung 43). Die bestimmten Bandlückenenergien des (*E*)-Isomers liegen für alle Auftragungen im Bereich zwischen 2,21 und 2,32 eV. Aus den Tauc-Auftragungen folgt, dass ein direkter erlaubter Bandübergang am wahrscheinlichsten ist, da diese Tauc-Auftragung den längsten linearen Verlauf besitzt. Die aus dem direkten erlaubten Übergang bestimmte Bandlücke weist dabei die größte Abweichung zu den anderen Werten für die Bandlückenenergie auf. Die mittels der Tauc-Methode bestimmten Bandlückenenergien liegen leicht oberhalb der Bandlückenenergie in einer 1 mM DCM-Lösung, welche bei ca. 2,1 eV liegt. Diese erhöhte Bandlückenenergie kann auf intermolekulare Wechselwirkungen der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Moleküle im Kristall zurückgeführt werden, wie es im Abschnitt 2.5.2 beschrieben ist.

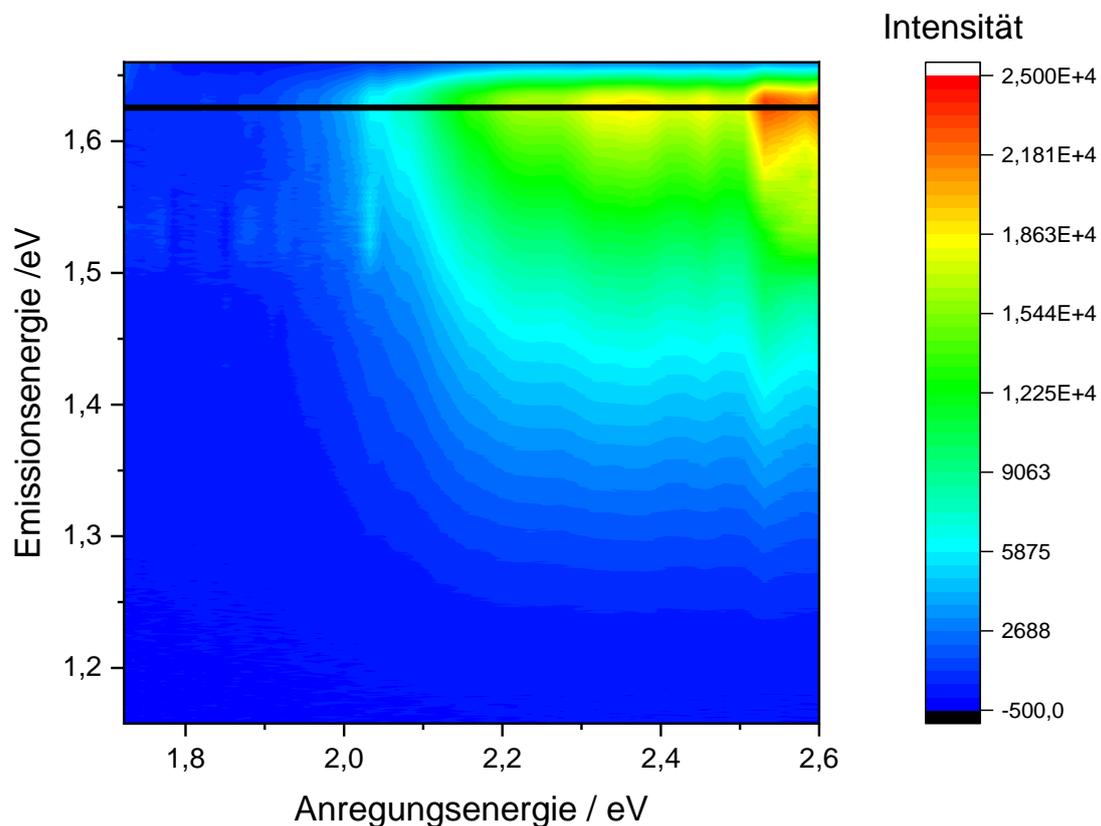
Um das Verhalten der (*E*)-Isomer-Kristalle weiter zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den umgewandelten Reflexions- (Abbildung 44 a.)), PL- (Abbildung 44 b.)) und PLE-Messungen (Abbildung 44 c.)) durchgeführt, die durch die Integration der grauen Fläche in b.) bei unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommen wurden.



**Abbildung 44:** Graphische Gegenüberstellung des umgewandelten Reflexionsspektrums (a.)), des PL-Spektrums (Anregungsenergie 3,10 eV, Leistungsdichte ca. 600 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 78 MHz, b.)) und des PLE-Spektrums (Leistungsdichte ca. 17,5 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 5 kHz, c.)) der (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle.

Die PL (Abbildung 44 b.), rote Linie) des (*E*)-Isomers weist eine starke Rotverschiebung bezogen auf die Absorptionskante der Reflexionsmessung (Abbildung 44 a.)) auf. Zudem liegt das Emissionsmaximum (2,00 eV) ca. 200–300 meV unterhalb des Lumineszenzmaximums in Lösung (Abbildung 41 b.)). Für die Rotverschiebung der Emission des (*E*)-Isomers gegenüber der PL in Lösung gibt es mehrere mögliche Erklärungen.

Eine mögliche Erklärung ist, dass es sich bei der beobachteten PL um eine Phosphoreszenz handelt. Der  $T_1$ -Zustand liegt für gewöhnlich unterhalb des  $S_1$ -Zustands, weshalb phosphoreszierende Emissionen im Vergleich zur Fluoreszenz rotverschoben sind.<sup>23,24,47</sup> Eine weitere Erklärung für die rotverschobene PL ist, dass der Emissionsprozess auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist, wie es in Abschnitt 2.5.2 beschrieben ist. Die Kristallstruktur des (*E*)-Isomers begünstigt, weil sich die Moleküle übereinander anordnen (Abbildung 40 a.)), H-Typ-Wechselwirkungen. Daher könnte es sich um die observierte Lumineszenz um eine Dimer-/ Excimer-Emission handeln. Die beobachtete Absorption (rot markierte Fläche, Abbildung 44 a.)) widerlegt eine Dimer-PL. Falls physikalische Dimere ausgebildet werden, müssen im Absorptionsspektrum zusätzliche Absorptionsbanden erkennbar sein, die auf H-, J- oder willkürliche Wechselwirkungen zurückzuführen wären. Die Existenz einer solchen zusätzlichen Bande ist in Abbildung 44 (rot markierte Fläche) nicht zu erkennen. Excimere hingegen bilden sich nur im angeregten Zustand aus, weshalb sie nicht in normalen Absorptionsmessungen beobachtet werden können. Innerhalb der PLE Messung lässt sich ein optischer Übergang bei niedrigeren Energien beobachten (Abbildung 44, orange Linie, unterer Graph). Analog zur 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Lösung (Abbildung 42) wurde auch für den (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Kristall eine PLE-Konturauftragung erstellt (Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Konturauftragung der PLE eines (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Kristalls bei einer Leistungsdichte von ca.  $17,5 \text{ W/cm}^2$ , einer Wiederholungsrate von 5 kHz und einer variierenden Anregungsenergie zwischen 1,72 und 2,60 eV. Die schwarze horizontale Linie markiert das in Abbildung 44 dargestellten PLE-Spektrum bei 1,62 eV.

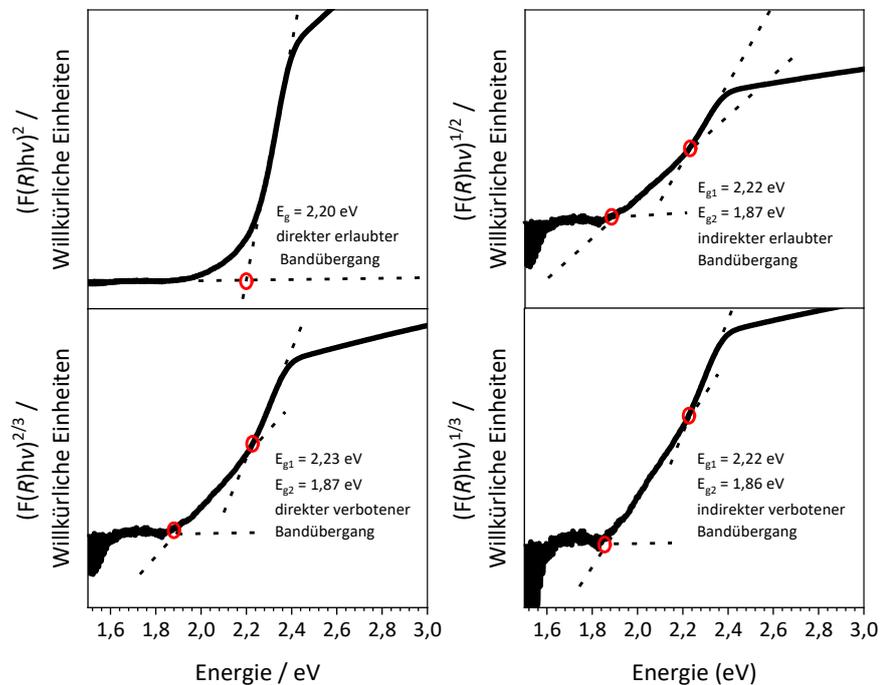
In Abbildung 45 ist zu erkennen, dass erst unterhalb einer Anregungsenergie von 2,00 eV keine Emission zu beobachten ist. Oberhalb einer Anregungsenergie von 2,00 eV sind zwei Emissionsmaxima zu erkennen. Diese Beobachtung zufolge ist eine Anregungsenergie von 2,00 eV notwendig, um eine

Emission zu erzeugen. Das energetisch niedrigere PL-Maximum bei einer Anregungsenergie von 2,34 eV entspricht der Bandlückenenergie, die durch die Tauc-Auftragung für einen direkten erlaubten Bandübergang beobachtet wurde. Das Emissionsmaximum oberhalb von 2,45 eV gehört wahrscheinlich zu höheren Zustandsübergängen.

Aufgrund der komplexen Winkelabhängigkeit der energetischen Zustände des 9,9'-Bifluorenylidens (siehe Abschnitt 4.2.1) gibt es mehrere Effekte, die für das Emissionsverhalten der (*E*)-Isomer-Kristalle verantwortlich sein können. Die wahrscheinlichste Erklärung für das komplexe Emissionsverhalten der (*E*)-Isomer-Kristalle sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Molekülen und die Ausbildung von Dimeren oder Eximieren. Nichtlineare optische Effekte stehen außer Frage, da diese quadratisch von der Feldstärke abhängen und für die Emission der Isomer-Kristalle mit einem Dauerstrich-Laser bei niedrigerer Feldstärke als Anregungsquelle dasselbe Verhalten wie für eine gepulste Anregungsquelle beobachtet wird (siehe Anhang-Abbildung 18). Mögliche Verunreinigungen als Ursache für die rotverschobene PL werden aufgrund des großen Reinigungsaufwandes, der während der Kristallzucht vollzogen wurde, nicht in Betracht gezogen. Dennoch können Verunreinigung als Fehlerquelle nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die (*E*)-Isomer-Kristalle selektiver auskristallisieren und die Messungen deutlich reproduzierbarer sind als für die (*Z*)-Isomer-Kristalle. Es besteht auch die Möglichkeit, dass es sich bei der PL des (*E*)-Isomers um eine Phosphoreszenz handelt. Um die Emission der (*E*)-Isomer-Kristalle weiter zu ergründen, sind zusätzliche spektroskopische Messungen und quantenmechanische Simulationen notwendig.

#### 4.2.3.2.3 Reflexions- und Emissionsprozesse der (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

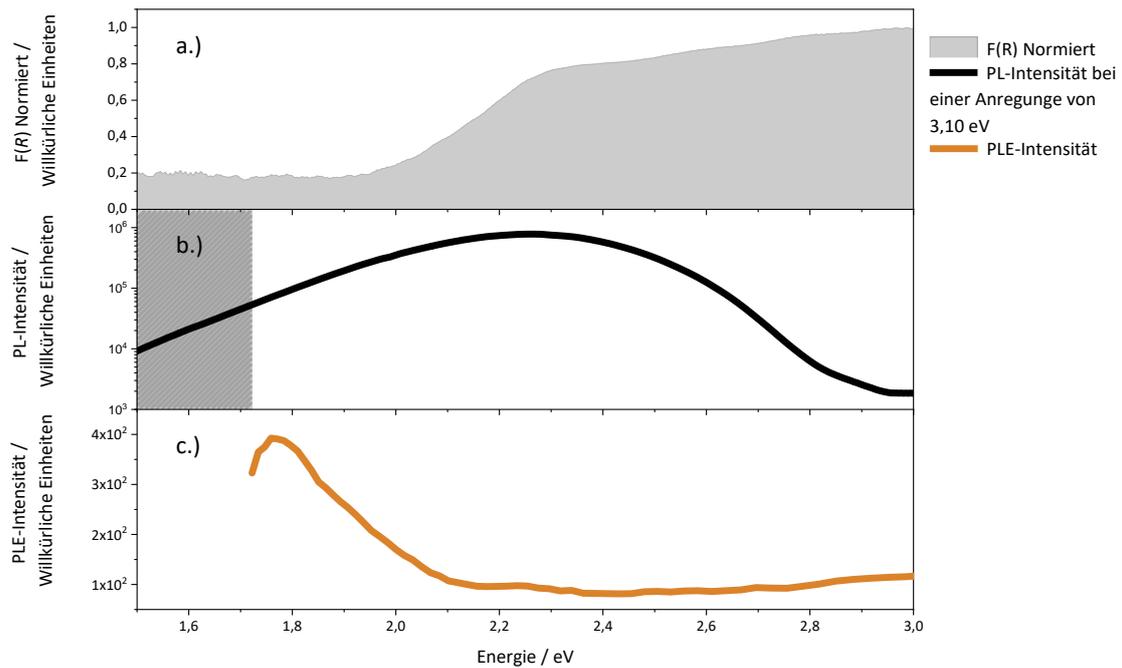
Das Absorptionsverhalten der (Z)-Isomer-Kristalle ist im Vergleich zu dem (E)-Isomer deutlich komplexer, wie es in den Tauc-Auftragungen von  $F(R)$  zu erkennen ist (Abbildung 46).



**Abbildung 46:** Tauc-Auftragungen der Reflexionsdaten des (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens. Bei den oberen Graphen handelt es sich um die Auftragung für erlaubte und bei den unteren Graphen für verbotene Bandübergänge. Analog handelt es sich bei den links angeordneten Graphen um direkte und bei den rechts angeordneten Graphen um indirekte Übergänge.

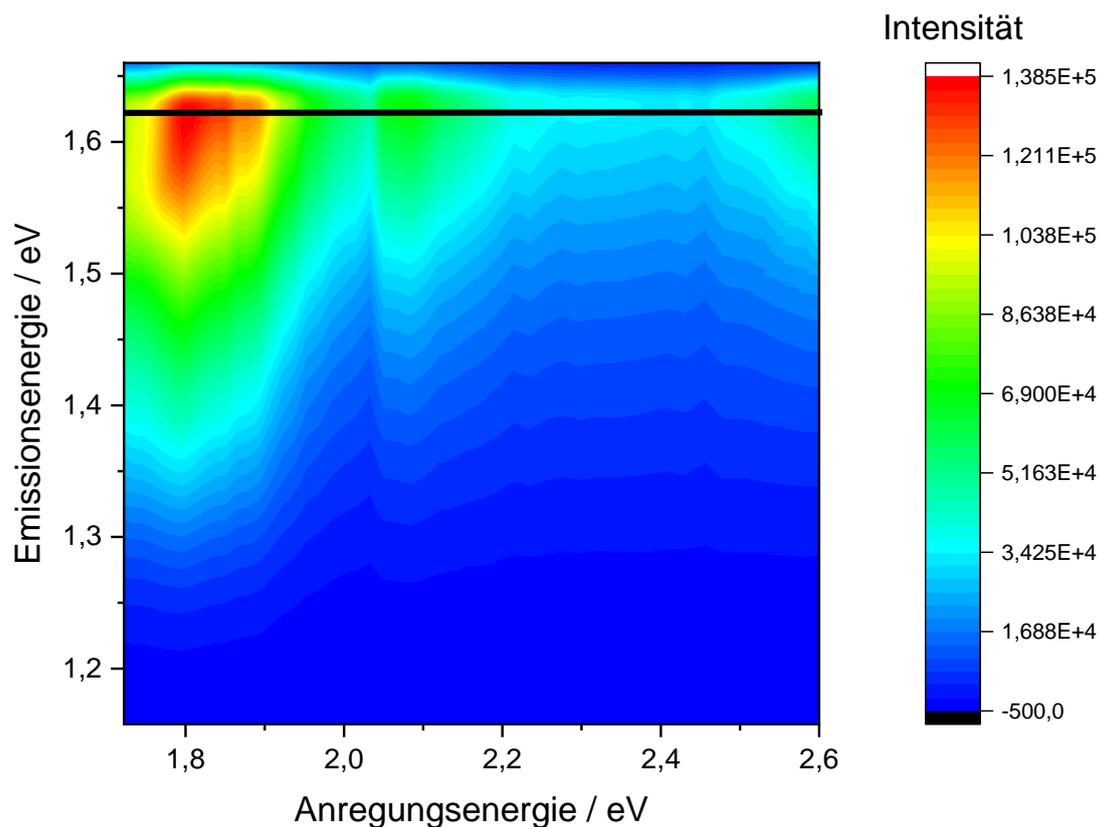
Aus den Tauc-Auftragungen, die aus den mittels der Kubelka-Munk-Funktion umgewandelten (Z)-Isomer-Reflexionsdaten, sind für alle Bandübergangsarten Bandlückenenergien zwischen 2,20 und 2,23 eV zu erkennen. Für die Darstellungen des direkt verbotenen, indirekten erlaubten und indirekten verbotenen Bandübergangs ist jeweils ein zusätzliches Signal erkennbar, welches zwischen 1,86 und 1,87 eV liegt (Abbildung 46). Eine solche zusätzliche Energiestufe lässt sich, analog zur rotverschobenen PL des (E)-Isomers, durch drei mögliche Effekte beschreiben. Der erste Effekt ist die Ausbildung physikalischer Dimere (Abschnitt 2.5.2). Die Kristallstruktur der (Z)-Isomere (Abbildung 40 b.) begünstigt die Ausbildung von J-Typ Dimeren (Abbildung 15). Zudem besteht die Möglichkeit, dass der  $T_1$ -Zustand in dieser Kristallgeometrie optisch adressierbar ist und in einer Absorptions-/ Reflexionsmessung beobachtet werden kann.<sup>62,126–128</sup> Die letzte mögliche Erklärung ist, dass die Bandlückenenergie bei 1,86 eV zu einem energetisch niedrigeren Singulett-Zustand gehört, welcher auf die komplexe Relation zwischen der Struktur und der energetischen Zustandslage der 9,9'-Bifluorenyliden-Struktur zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 4.2.1).

Die umgewandelten Reflexions- (Abbildung 47 a.), PL- (Abbildung 47 b.) und die PLE-Spektren (Abbildung 47 c.) der (Z)-Isomer-Kristalle in einer Auftragung übereinander dargestellt.



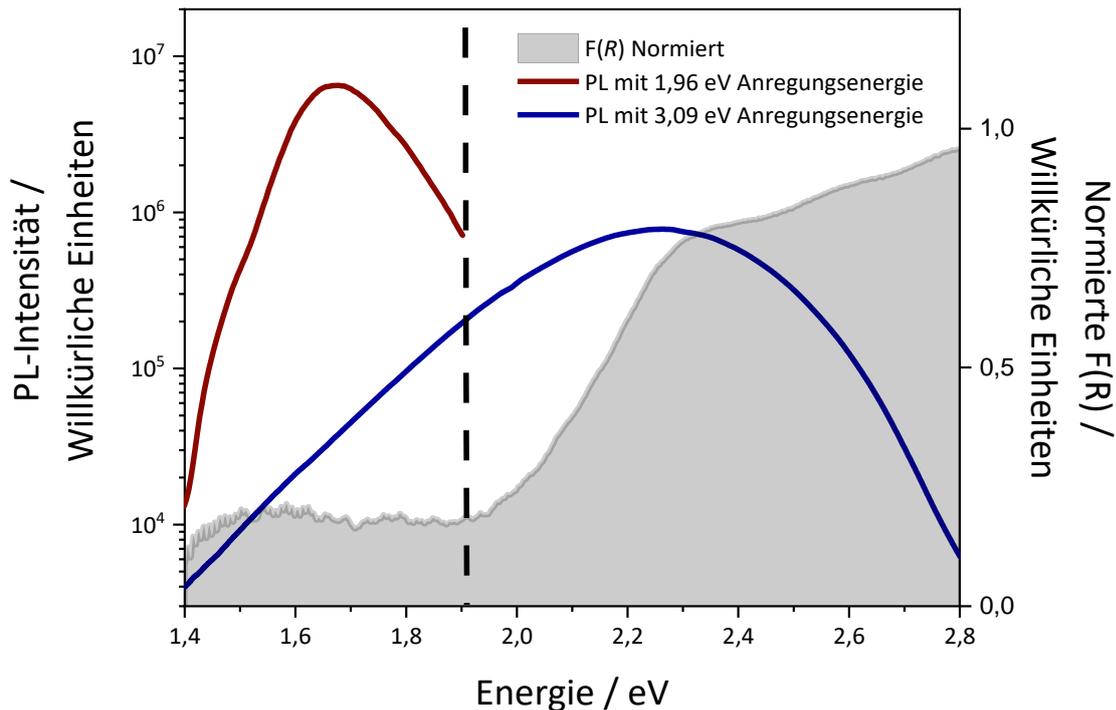
**Abbildung 47:** Graphische Gegenüberstellung des umgewandelten Reflexionsspektrums (a.), des PL-Spektrums (Anregungsenergie 3,10 eV, Leistungsdichte ca. 310 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 78 MHz, b.) und des PLE-Spektrums (Leistungsdichte ca. 17,5 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 5 kHz, c.) der (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Kristalle.

Die (Z)-Isomer-Kristalle zeigen eine deutlich stärkere Absorption zwischen 2,00 und 2,20 eV verglichen mit den (E)-Isomer-Kristallen und der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Lösung (Vergleich ausgefüllte Flächen Abbildung 41, Abbildung 44 und Abbildung 47 a.)). Die PL der (Z)-Isomer-Kristalle besitzt dabei ein Maximum bei 2,25 eV und weist ein breites Emissionsspektrum zwischen 1,20 und 2,80 eV auf (schwarze Linie Abbildung 47 b.)). Die Emission der (Z)-Isomer-Kristalle ähnelt der PL der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Lösung (Abbildung 41 b.)). Dieses ähnliche Emissionsverhalten lässt die Hypothese zu, dass die strahlende Rekombination in den (Z)-Isomere-Kristallen und der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Lösung über denselben Zustand erfolgen könnte. Allerdings unterscheidet sich das PLE-Spektrum der (Z)-Isomer-Kristalle (Abbildung 47 c.)) deutlich von der Lösung und von der Absorption (Abbildung 47 b.)). In der PLE-Konturauftragung des (Z)-Isomers ist die komplexe Zustandsstruktur noch deutlicher zu erkennen, siehe Abbildung 48.



**Abbildung 48:** Konturauftragung der PLE eines (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalls bei einer Leistungsdichte von ca.  $17,5 \text{ W/cm}^2$ , einer Wiederholungsrate von 5 kHz und einer variierenden Anregungsleistung zwischen 1,72 und 2,60 eV. Die schwarze horizontale Linie markiert das in Abbildung 47 dargestellte PLE-Spektrum bei 1,62 eV.

Die eingezeichneten Intensitätsmaxima in Abbildung 48 korrespondieren zu den Bandlückenenergien, die in Abbildung 46 bestimmt wurden. Dies ist ein Indiz dafür, dass es in den (Z)-Isomer-Kristallen mehrere Absorptionzustände gibt. Um zu überprüfen, ob sich der Zustand bei einer Anregungsenergie von 1,80 eV optisch adressieren lässt, wurde ein PL-Spektrum mit einer Anregungsleistung von 1,96 eV aufgenommen und mit dem Emissionsspektrum verglichen, welches mit einer Anregungsleistung von 3,10 eV aufgenommen wurde (siehe Abbildung 49).

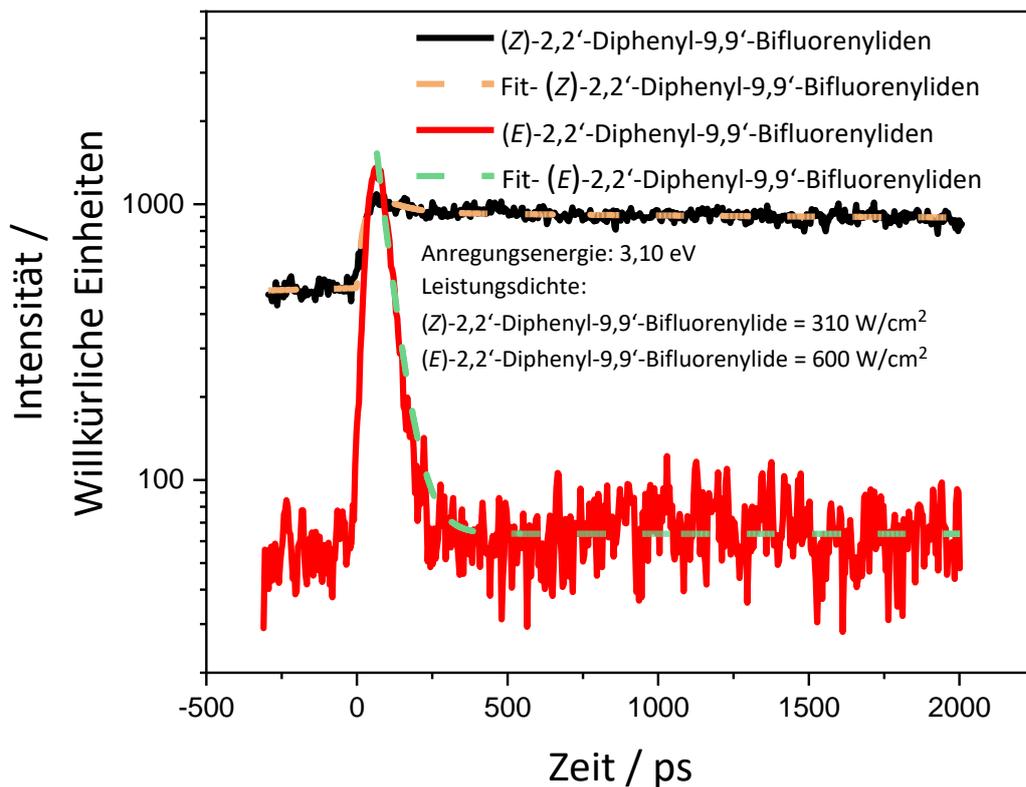


**Abbildung 49:** Graphische Gegenüberstellung des Absorptionsspektrums, des PL-Spektrums mit einer Anregungsenergie von 1,96 eV (Leistungsdichte ca. 2 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 100 kHz) und des PL-Spektrums mit einer Anregungsenergie von 3,10 eV (Leistungsdichte ca. 310 W/cm<sup>2</sup>, Wiederholungsrate 78 MHz) von einem (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene Kristall.

Aus Abbildung 49 lassen sich zwei wesentliche Schlüsse ziehen: Der niederenergetische Zustand aus der Tauc-Auftragung in Abbildung 46 lässt sich optisch adressieren und kann strahlend rekombinieren. Seine niederenergetische Emission besitzt ein breites Spektrum mit einem Intensitätsmaximum bei 1,67 eV (rote Linie Abbildung 49). Außerdem wird bei einer Anregung von 3,10 eV nur die hochenergetische PL mit einem Intensitätsmaximum von 2,25 eV detektiert. Dies widerspricht der Kasha-Regel, der zufolge die Emission immer aus dem energetisch niedrigsten Zustand abläuft. Es ist nicht bekannt, ob es sich bei der Emission bei 1,67 eV um einen phosphoreszierenden oder fluoreszierenden Prozess handelt. Im Falle einer Fluoreszenz würde die Emission der (Z)-Isomer-Kristalle ein Sonderfall der Azulene-Anomalie sein.<sup>42</sup> Die Azulene-Anomalie beschreibt das Phänomen, wenn die Emission aus dem zweiten angeregten Singulett-Zustand stattfindet. Allerdings sind dafür zwischen dem ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand Energiedifferenzen von mindestens 1 eV notwendig,<sup>23,129</sup> die in diesem Fall nicht vorliegen. Falls es sich bei der niederenergetischen PL um einen phosphoreszierenden Prozess handelt, könnten die angeregten Elektronen aufgrund eines RISC-Prozesses von dem T<sub>1</sub>- in den S<sub>1</sub>-Zustand überführt werden und über den S<sub>1</sub>-Zustand rekombinieren (siehe Abschnitt 2.4.2). Im Falle einer Dimer-Emission kann ein RISC-Prozess, der durch einen heißen Exziton-Mechanismus abläuft, ebenfalls die niederenergetische PL unterdrücken. Da für die Formation von Dimeren und Excimeren Triplett-Wechselwirkungen notwendig sein können,<sup>130,131</sup> könnte die Excimer-Emission zwangsweise unterdrückt werden, wenn die Triplett-Elektronen durch einen RISC-Prozess in die Singulett-Zustände überführt werden. Aufgrund dessen, dass keinerlei quantenmechanische Simulationen über die energetische Lage der Zustände vorliegen, lassen sich über die beobachteten Prozesse lediglich Hypothesen aufstellen, weshalb zusätzliche Messungen zur Beschreibung der beobachteten Phänomene notwendig sind.

#### 4.2.3.3 Zeitaufgelöste PL-Untersuchungen der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

Die zeitabhängigen Emissionsprozesse der (*E*)- und (*Z*)-Isomer-Kristalle wurden mit einer Streak-Kamera untersucht (siehe Anhang-Abbildung 14). Da die Variation der Anregungsenergien in diesem speziellen Setup begrenzt ist, wurden die Proben nur mit einer Anregungsenergie von 3,10 eV untersucht. Die Transienten der dabei aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 50 dargestellt.



**Abbildung 50:** Transienten der (*E*)-/ (*Z*)-Isomer-Kristalle. Die Transiente des (*E*)-Isomers ist durch eine rote Linie markiert und die des (*Z*)-Isomers durch eine schwarze. Der Fit für die Transiente des (*E*)-Isomers ist durch eine grün gestrichelte Linie markiert und die des (*Z*)-Isomers durch eine orange gestrichelte. Für die Anregung der Proben wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Repetitionsrate von 78 MHz verwendet.

In Abbildung 50 ist zu erkennen, dass die PL des (*E*)-Isomers (rote Linie) deutlich kürzer lebt, als die des (*Z*)-Isomers (schwarze Linie). Die Emission des (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens scheint im Zeitintervall zwischen den Laserimpulsen des Anregungslasers nicht zu zerfallen. Dies ist daran zu erkennen, dass die Intensität der PL nicht auf das Rauschlevel des Detektors zurückfällt. Im Vergleich zu den recht langen Lebenszeiten des (*Z*)-Isomers, fällt die Intensität der Emission des (*E*)-Isomers nach wenigen hundert Pikosekunden auf das Rauschniveau der Streak-Kamera zurück. Die Lebensdauern, welche aus Exponential-Anpassungen, die für die zwei beobachteten Emissionen bestimmt wurden, betragen 40 Pikosekunden (für das (*E*)-Isomer) und 10 Nanosekunden (für das (*Z*)-Isomer). Die Zerfallszeit der (*E*)-Isomer PL liegt unterhalb der Zeitauflösung und zerfällt daher in weniger als 40 Pikosekunden. Aufgrund des für das (*Z*)-Isomer beobachteten Pile-Ups der PL (siehe schwarze Linie Abbildung 50) ist die Verlässlichkeit der gefitteten Daten bedenklich. Die Fluoreszenz von 9,9'-Bifluorenyliden und dessen Derivate sowie diverse andere Moleküle, welche sich aus zwei

Molekülblöcken zusammensetzen und über eine C=C Doppelbindung verbunden sind, leben im Piko- und Subpikosekundenbereich.<sup>16–18,38,59,122,123</sup> Ein eindeutiger Hinweis dafür, dass es sich bei der Emission des (*E*)-Isomers um keine Phosphoreszenz handelt ist die kurze Lebenszeit der (*E*)-Isomer-Emission. Die im Vergleich zur Emission des (*Z*)-Isomers kurzen Lebenszeiten sind zudem ein Indiz dafür, dass die beobachtete breite PL des (*Z*)-Isomeres mit einem RISC-Prozess verbunden sein könnten.<sup>19,44,132</sup> Um festzustellen, ob es sich bei dem niederenergetischen Emissionsprozess des (*Z*)-Isomers um einen phosphoreszierenden Prozess handelt, wurde die Zeitdynamik der PL mit einer ICCD-Kamera und einem 1,96 eV Anregungslaser mit einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 70 W/cm<sup>2</sup> aufgenommen. Die aus der Transiente bestimmte Lebenszeit (1 bis 2 Nanosekunden) liegt unterhalb der minimalen Zeitauflösung von 3 Nanosekunden der ICCD-Kamera. Aufgrund dessen, dass die Zerfallszeiten unterhalb der Messauflösung der ICCD-Kamera liegen, lässt sich postulieren, dass die beobachtete niederenergetische Emission des (*Z*)-Isomers und die Emission des (*E*)-Isomers auf einem ähnlichen Mechanismus beruhen. Auch hier gibt die Zeitdynamik keinerlei Hinweis darauf, ob ein phosphoreszierender Prozess stattfindet. Allerdings ist es aufgrund der ausgeprägten Rotverschiebung der PL unwahrscheinlich, dass es sich bei der niederenergetischen PL des (*Z*)- und (*E*)-Isomers um fluoreszierende Emissionen in dem S<sub>0</sub>-Zustand handelt. In Anbetracht der kurzlebigen Fluoreszenzen der literaturbekannten 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate kann die Rotverschiebung auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden.<sup>16–18,38,59,122,123</sup> Die Fluoreszenz von Dimeren und Excimeren leben im Vergleich zu ihren Monomeren ungefähr dreimal länger<sup>23</sup> und sie weisen eine deutliche Rotverschiebung auf (siehe Abschnitt 2.5.2). Aus diesem Grund wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt, um die beteiligten intermolekularen Wechselwirkungen zu bestimmen.

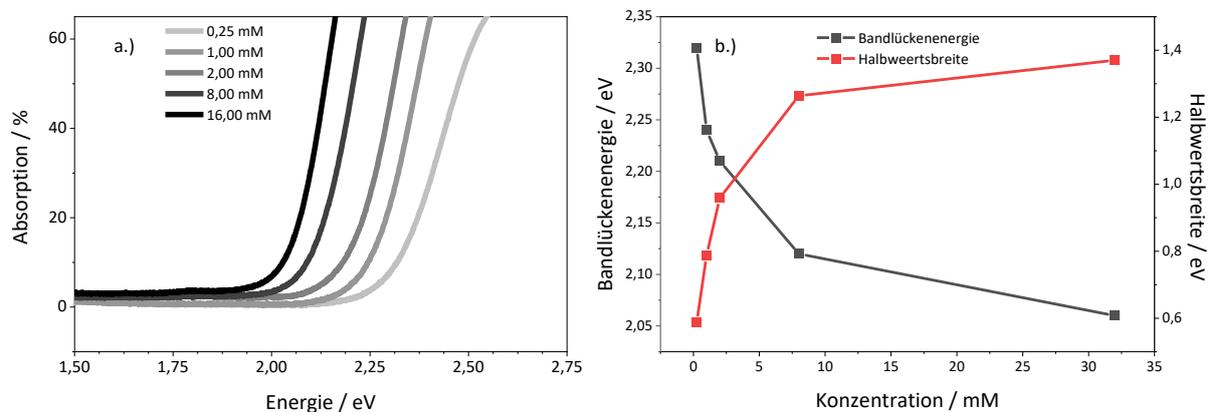
#### 4.2.3.4 Untersuchungen der Dimer-/ Excimerbildung in 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösungen

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die beobachteten niederenergetischen Emissionen der (*E*)- und (*Z*)-Isomer-Kristalle auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Eine simple Nachweismethode für Excimer- oder Dimer-Emissionen sind konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsmessungen in Lösung. Mit zunehmender Monomer-Konzentration steigt die Wahrscheinlichkeit für intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Dies hat die Folge, dass bei hohen Konzentrationen die physikalischen Einflüsse von Dimeren und Excimeren dominanter sind als bei niedrigen Konzentrationen.<sup>77,94,133,134</sup>

##### 4.2.3.4.1 Untersuchungen des konzentrationsabhängigen Absorptionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden gelöst in DCM

Falls Dimere ausgebildet werden, kann die Absorption auf drei Arten beeinflusst werden. Im Falle von H-Typ-Wechselwirkungen wird eine zusätzliche blauverschobene Absorptionsbande beobachtet, für J-Typ-Wechselwirkungen eine rotverschobene und für eine willkürliche Anordnung der Monomer-Interaktionspaare resultiert eine willkürliche Verbreiterung der Absorption. Wenn lediglich Excimere ausgebildet werden, sollte keine konzentrationsabhängige Änderung der Absorption beobachtet werden (siehe Abschnitt 2.5.2). In Abbildung 51 ist die konzentrationsabhängige Verschiebung der Absorption von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM graphisch aufgetragen (Abbildung 51 a.)). Die Werte der Bandlückenenergie sind in Abbildung 51 b.) aufgetragen (schwarze Punkte). Mit zunehmender 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden Konzentration wird eine willkürliche Verbreiterung der Absorption beobachtet. Die konzentrationsabhängigen, graphisch bestimmten Halbwertsbreiten

(rote Punkte) der Absorptionsbanden sind in Abbildung 51 b.) mit der konzentrationsabhängigen Bandlückenverschiebung aufgetragen.

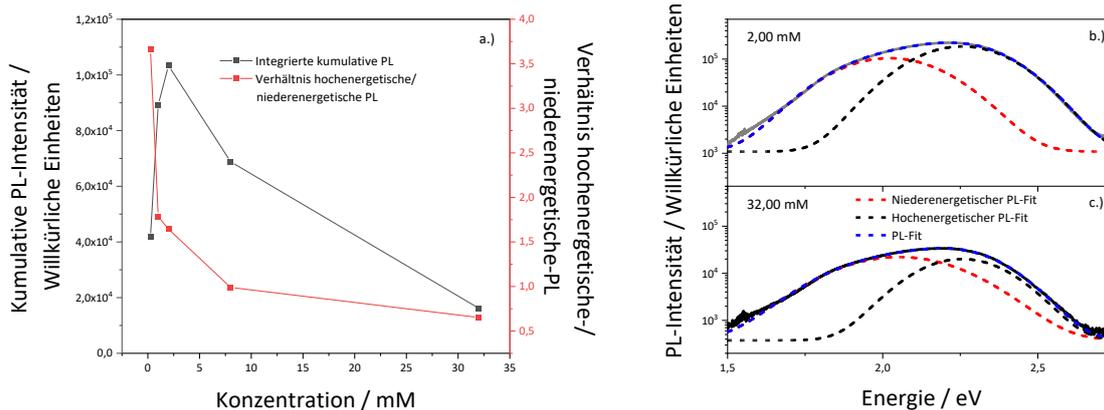


**Abbildung 51:** Konzentrationsabhängige Absorptionsänderung von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM. In a.) ist die Rotverschiebung der Absorptionsbande aufgetragen. Je höher die Konzentration der Lösung, desto dunkler ist die Linie (Übersättigungseffekte können nicht ausgeschlossen werden). In b.) ist die Bandlückenenergie (schwarze Punkte) und die Halbwertsbreite der Absorption (rote Linien) über die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen.

In Abbildung 51 ist eine Rotverschiebung mit zunehmender Konzentration zu beobachten. Aus dem Vergleich der konzentrationsabhängigen Bandlückenenergie und der Halbwertsbreite (Abbildung 51 b.)) ist zu erkennen, dass eine antiproportionale Beziehung vorliegt: je höher die Konzentration, desto größer die Halbwertsbreite und umso kleiner die Bandlückenenergie. Dies bedeutet im Umkehrschluss, je höher die Konzentration, desto breiter die Absorptionsbande und desto geringer die HOMO-LUMO-Energiedifferenz. Dies lässt darauf schließen, dass in Lösung die Ausbildung von physikalischen Dimeren stattfindet. Da die Absorption mit zunehmender Konzentration breiter wird, finden intermolekulare Wechselwirkungen statt, die darauf hinweisen, dass eine Aggregation der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Moleküle in einer willkürlichen Geometrie stattfinden.

#### 4.2.3.4.2 Untersuchungen des konzentrationsabhängigen Emissionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden gelöst in DCM

Auch im Falle der Emission ist ein deutlicher Einfluss der Monomer-Konzentration auf die PL des Monomers und der Dimere/ Excimere zu erkennen. Mit zunehmender Konzentration ist eine Abnahme der Monomer-Emission zu erwarten. Da mit steigender Konzentration die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von intermolekularen Prozessen zunimmt. Dieser Prozess sollte mit der Zunahme der Dimer-/ Excimer-Emission verbunden sein.<sup>77,94,133,134</sup> Die konzentrationsabhängige kumulative PL-Intensität und das Verhältnis der hochenergetischen zur niederenergetischen PL von 2,2' Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösungen sind in Graph a.) von Abbildung 52 dargestellt. Das Emissionsspektrum mit den dazu gefitteten niederenergetischen (rot gestrichelte Linie) und der hochenergetischen PL (schwarz gestrichelte Linie) für 2 mM (Abbildung 52 b.)) und 32 mM (Abbildung 52 c.)) sind zusätzlich abgebildet.

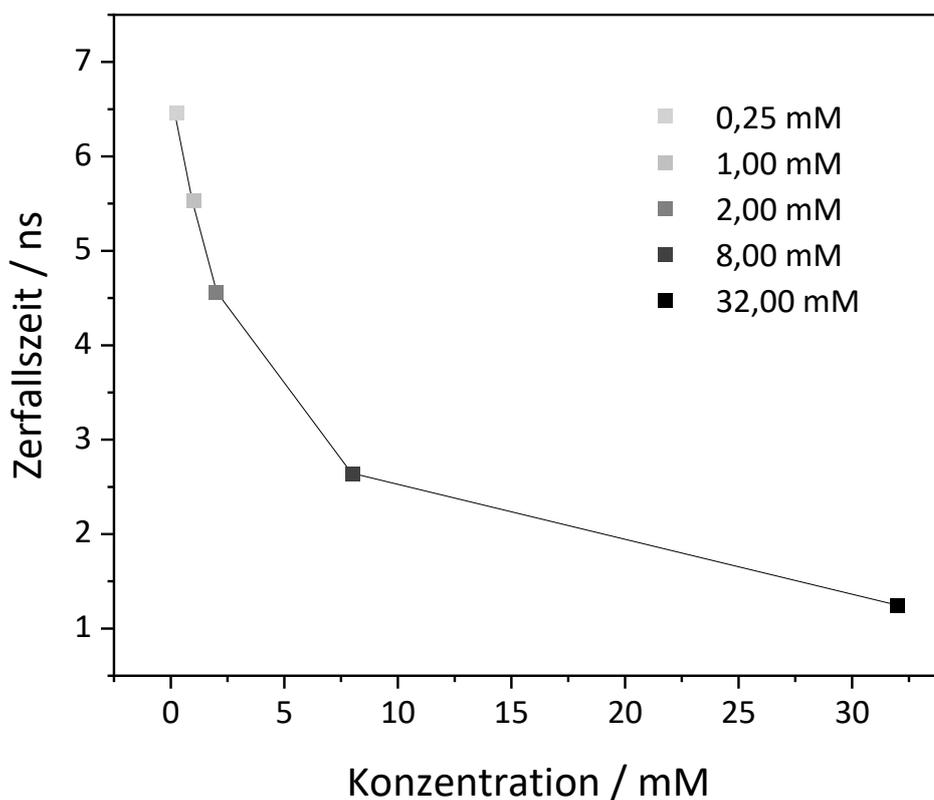


**Abbildung 52:** Konzentrationsabhängige kumulative PL-Intensität und das Verhältnis der hochenergetischen zur niederenergetischen PL von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM (a.) sowie das Emissionsspektrum einer 2,00 mM-Lösung mit den gefitteten PL-Spektren (b.) und das Emissionsspektrum einer 32,00 mM-Lösung mit den gefitteten PL-Spektren (c.). Für die Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Energie von 3,10 eV, einer Repetitionsrate von 78 MHz und einer Leistungsdichte von  $16 \text{ W/cm}^2$  verwendet.

In Graph a.) von Abbildung 52 ist zu erkennen, dass die PL-Intensität zunächst von 0,25 bis 2,00 mM zunimmt und für Konzentrationen über 2,00 mM wieder sinkt. Die anfängliche Zunahme der kumulativen Emissionsintensität ist dadurch zu erklären, dass der Konzentrationseinfluss auf die PL-Intensität zu Beginn ausgeprägter ist, als der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen. Bei Konzentrationen über 2,00 mM ist eine Abschwächung der kumulativen Emissionsintensitäten zu beobachten, weil nun die Dimer-/ Excimer-Emission dominiert. Dies ist ebenfalls in der Auftragung der PL-Verhältnisse zu erkennen, die in Abbildung 52 a.) zu sehen sind. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich das Verhältnis der PL zugunsten der niederenergetischen PL. Da die Monomer-Lumineszenz bei einer Anregungsenergie von 3,10 eV begünstigt ist (siehe Abbildung 49) und die Monomer- als auch die Dimer-/ Excimer-PL spektral sehr breit sind, hat es den Anschein, als ob beide Prozesse bei Konzentrationen über 2,00 mM abnehmen. Dies kann auf Konzentrations-Quenchings-Effekte zurückgeführt werden, wie die Ausbildung von willkürlichen und H-Typ Aggregaten (siehe Abschnitt 2.5.2) oder der Selbstabsorption der PL durch die Moleküle selbst.<sup>23,134</sup> Der Vergleich von Abbildung 52 b.) und c.) zeigt, dass für alle Konzentrationen eine breite PL zu beobachten ist, die ein Maximum bei ca. 2,25 eV und ein zweites PL-Maximum bei 1,85 eV besitzt. Das zweite PL-Maximum ist bei der höchsten Konzentration von 32,00 mM am stärksten ausgeprägt (siehe Abbildung 52 c.)). Aus den Graphen in Abbildung 52 ist erkennbar, dass eine Konzentrationserhöhung die niederenergetische PL bei 1,85 eV weniger stark abschwächt als die hochenergetische PL bei 2,25 eV. Die Maxima der gefitteten Gaußkurven entsprechen den Maxima der Emissionen der (E)-/ (Z)-Isomer-Kristalle. Mit steigender Konzentration verschiebt sich zudem das Verhältnis von der hochenergetischen zur niederenergetischen Emission zugunsten der niederenergetischen PL (Abbildung 52). Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass es sich bei der niederenergetischen PL (rot gestrichene Linie Abbildung 52 b.) und c.)) um eine Emission handelt, welche durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wird.

#### 4.2.3.4.3 Untersuchungen der Zerfallszeiten des Emissionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden gelöst in DCM

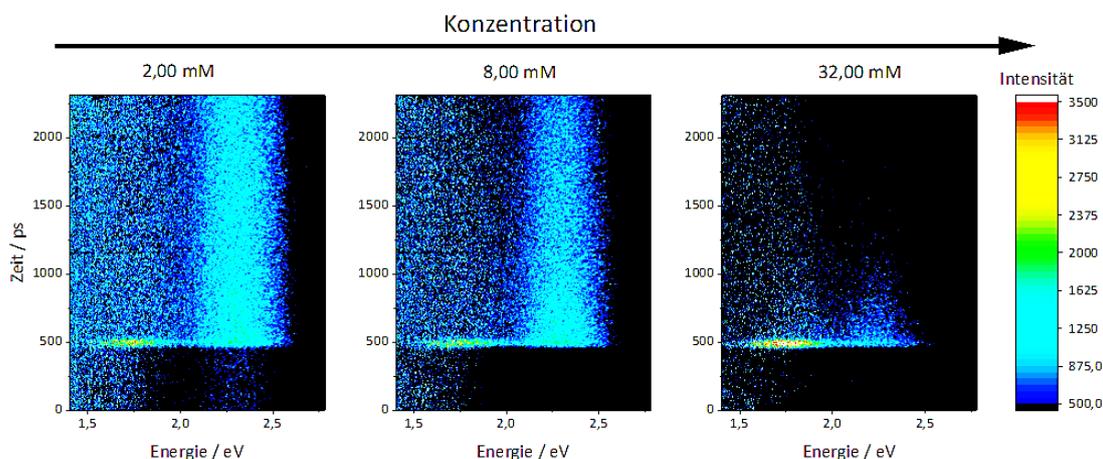
In Abschnitt 4.2.3.3 wurde festgestellt, dass die niederenergetische Emission der (*E*)- und (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle Zerfallszeiten im Subnanosekundenbereich (<3 Nanosekunden) aufweisen. Die hochenergetische PL des (*Z*)-Isomers lebt allerdings signifikant länger (>10 Nanosekunden). Zudem wurde in Abschnitt 4.2.3.2 darauf hingewiesen, dass die hochenergetische PL des (*Z*)-Isomer-Kristalls ein ähnliches Spektrum besitzt wie die Emission einer 1,00 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösung. In Abschnitt 4.2.3.4.2 wurde gezeigt, dass mit zunehmender Konzentration intermolekulare Wechselwirkungen stattfinden. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die Lebenszeit mit zunehmender Konzentration abnehmen sollte. Da mit zunehmender Konzentration die niederenergetische PL zunimmt und diese kurzlebiger sein sollte. In Abbildung 53 sind die konzentrationsabhängigen Zerfallszeiten der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Lösung aufgetragen.



**Abbildung 53:** Konzentrationsabhängige Zerfallszeit von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in DCM. Je höher die Konzentration der Lösung, desto dunkler ist die Farbe der Messpunkte. Für die Anregung wurde ein Laserstrahl mit einer Energie von 2,92 eV, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 7 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Zeitdynamik wurde dabei mit einer ICCD-Kamera detektiert.

In Abbildung 53 lässt sich beobachten, dass die Zerfallszeit mit zunehmender Konzentration abnimmt und dasselbe Verhalten aufweist wie das konzentrationsabhängige Verhältnis der hochenergetischen zur niederenergetischen PL (siehe Abbildung 52 a.)). Für eine Konzentration von 0,25 mM lebt die PL ca. 6,5 Nanosekunden, wohingegen die Emission einer 32,00 mM-Lösung innerhalb von 1,2 Nanosekunden zerfällt. Die Ergebnisse entsprechen dem erwarteten Trend, der besagt, dass die Lebenszeiten mit

zunehmenden Konzentrationen sinken sollten, da die kurzlebigen Excimer-/ Dimer-Komplexe bei höheren Konzentrationen wahrscheinlicher entstehen. Die Konturauftragungen (Abbildung 54) der Zerfallszeiten, welche mit der Streak-Kamera aufgenommen wurden, untermauern diese Vermutung. Für diese Messungen wurden nur die Konzentrationen zwischen 2,00 mM und 32,00 mM betrachtet.



**Abbildung 54:** Konzentrationsabhängige Konturauftragungen der Zerfallszeiten unterschiedlicher 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid/ DCM-Lösungen. Für die Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Energie von 3,10 eV, einer Repetitionsrate von 78 MHz und einer Leistungsdichte von 16 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Zerfallszeiten wurden dabei mit einer Streak-Kamera detektiert.

Auch in der Zeitdynamik, welche in Abbildung 54 dargestellt ist, ist zu erkennen, dass die langlebige hochenergetische PL mit zunehmender Konzentration schwächer und die niederenergetische Emission der intermolekularen Wechselwirkungen ausgeprägter wird. Zudem ist in den Konturauftragungen deutlich zu erkennen, dass sich die niederenergetische PL mit zunehmender Konzentration dem zeitlichen Zerfall annähert, welcher auch in den (*E*)-Kristallen beobachtet wurde (siehe Abbildung 50). Des Weiteren ähnelt das Verhalten der Konturauftragungen dem Trend für die gefitteten PLs bei unterschiedlichen Konzentrationen, welche in Abbildung 52 b.) und c.) aufgetragen sind.

Ausgehend von den Kristallstrukturen der (*E*)- und (*Z*)-Isomer-Kristalle (Abschnitt 4.2.3.1) sowie den in Abschnitt 4.2.3.4 gewonnenen Erkenntnissen, lassen sich folgende Hypothesen aufstellen: Die niederenergetischen Emissionen, welche für die (*E*)- und (*Z*)-Isomer-Kristalle beobachtet werden, sind Fluoreszenzen, die mit intermolekularen Wechselwirkung verbunden sind (Dimer- oder Excimerbildung). Im Falle der (*Z*)-Isomer-Kristalle wurde ein zusätzlicher Zustandsübergang in den Reflexionsmessungen bestimmt, welcher zur ursprünglichen Absorptionsbande rotverschoben ist (siehe Abbildung 46). Aus der Kristallstruktur des (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid ist zu erkennen, dass die Moleküle, in der Einheitszelle, leicht versetzt zueinander angeordnet sind (Abbildung 40 b.)). Diese geometrische Anordnung ist ideal für J-Typ-Wechselwirkungen, welche eine Rotverschiebung der Absorptionsenergie hervorrufen. Aufgrund dieser Beobachtungen ist die Ausbildung von Dimeren eine naheliegende Schlussfolgerung. Im Falle der (*E*)-Isomer-Kristalle lässt sich keine zusätzliche Absorptionsbande erkennen (Abbildung 43). Zudem ist zwar eine parallele Anordnung der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Moleküle zu erkennen, welche typisch ist für H-Typ-Wechselwirkungen, allerdings sind die Moleküle lediglich über mehrere Einheitszellen senkrecht angeordnet. Der senkrechte Abstand zwischen den einzelnen 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Molekülen in der Kristallstruktur des (*E*)-Isomers ist im Vergleich zum (*Z*)-Isomer deutlich größer, weshalb diese lediglich im angeregten Zustand interagieren und Excimere ausbilden. Die niederenergetische Emission des (*Z*)-Isomers (1,67 eV) ist im Vergleich zur (*E*)-Isomer PL (2,00 eV) zu niedrigeren Energien verschoben (Vergleich Abbildung 44 und

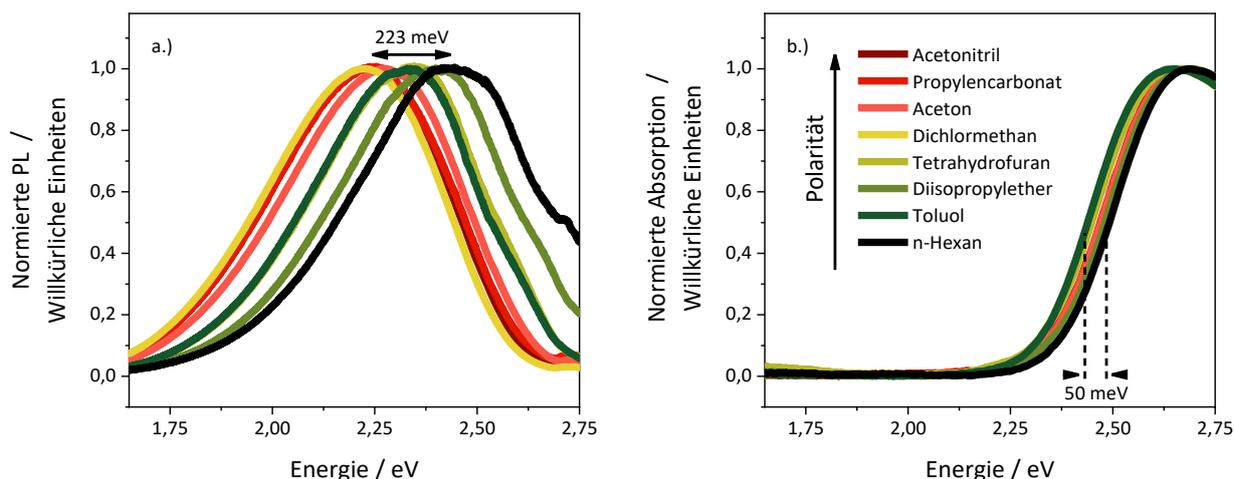
Abbildung 49). Diese Beobachtung lässt sich über die Erkenntnisse erklären, dass die niederenergetische PL des (*E*)-Isomers durch H-Typ-Wechselwirkungen (verursacht eine Blauverschiebung) hervorgerufen wird und die niederenergetische PL des (*Z*)-Isomers durch J-Typ-Wechselwirkungen (verursacht eine Rotverschiebung).

#### **4.2.3.5 Untersuchungen des Weißlicht-Lumineszenz-Mechanismus von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden**

In Abschnitt 4.2.3.2 wurde festgestellt, dass die beobachtete Emission einer 1 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ DCM-Mischung und eines (*Z*)-Isomer-Kristalls, unter einer Anregung von 3,10 eV, eine ähnliche spektrale Form besitzen (Vergleich Abbildung 41 und Abbildung 47). Zudem wurde festgestellt, dass die niederenergetische Emission eines (*Z*)-Isomer-Kristalls mit einer Anregung von 3,10 eV nicht adressiert wird (siehe Abbildung 49). Des Weiteren wurde beobachtet, dass die hochenergetische Lumineszenz der (*Z*)-Isomere-Kristalle deutlich langsamer zerfällt als die Fluoreszenz literaturbekannter 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate, die innerhalb weniger Pikosekunden zerfallen.<sup>16–18,38,59,122,123</sup> Eine mögliche Erklärung für den langsameren Zerfall ist, dass ein RISC-Prozess aus einem höheren angeregten Triplett-Zustand in einen niedrigeren Singulett-Zustand stattfindet. Da Fluorenyliden zu den ersten Substanzen gehört, an denen RISC-Prozesse beobachtet wurden und diese typischerweise in der Nanosekunderskala zerfallen, ist ein RISC-Prozess die wahrscheinlichste Schlussfolgerung.<sup>19,44,46,132</sup> In der Literatur werden heiße Exzitonen-RISC-Prozesse oft mit HLCT-RISC-Mechanismen gleichgesetzt.<sup>42–44,70,135,136</sup> Ein heißer Exzitonen-RISC-Prozess kann auch ein HLCT-RISC-Mechanismus sein, dies ist allerdings nicht zwangsläufig der Fall. Der Ausdruck „heiße Exzitonen“ steht lediglich dafür, dass die rückwirkende Interkombination aus angeregten Zuständen höherer Ordnung stattfindet (siehe Abschnitt 2.4.2). Um zu bestimmen, ob es sich bei dem heißen Exzitonen-RISC-Prozess, welcher für das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden vermutet wird, um einen HLCT-Mechanismus handelt, wurde eine lösungsmittelabhängige Messserie durchgeführt. Um sicherzustellen, dass intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Molekülen die Ergebnisse nicht verfälschen, wurden die Messungen mit 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ Lösungsmittel-Mischungen durchgeführt.

##### **4.2.3.5.1 Einfluss des solvatochromen Effekts auf das Emissionsverhalten von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden**

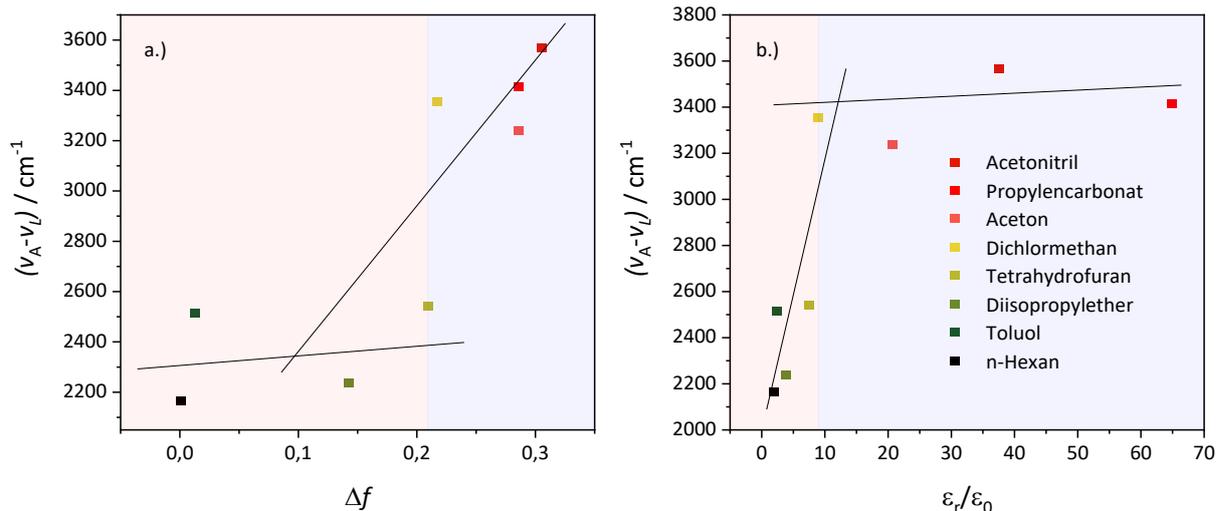
Ein erster Nachweis, um festzustellen, ob eine verzögerte Fluoreszenz aufgrund eines HLCT-Mechanismus vorliegt, ist die Untersuchung des solvatochromen Effekts. Dabei wird das jeweilige Molekül in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst und der Einfluss der dielektrischen Abschirmung, die von der Lösungsmittelpolarität abhängt, auf die Emission untersucht. In Abbildung 55 sind die lösungsmittelabhängigen PL- und Absorptionsmessungen von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in unterschiedlichen Lösungen dargestellt.



**Abbildung 55:** Lösungsmittelabhängige zeitintegrierte PL-Spektren von unterschiedlichen 0,25mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Mischungen (a.)). Die entsprechenden Lösungen sind durch unterschiedliche Farben markiert und in der Legende aufsteigend ihrer zugehörigen Polarität angeordnet. Die Orientierungspolarität der Lösungsmittel variiert dabei zwischen 0,013 und 0,305. Für die Anregung wurde ein frequenzverdoppelter Ti:Sa-Laser mit einer Energie von 3,10 eV, einer Repetitionsrate von 78 MHz und einer Leistungsdichte von 32 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Absorptionmessungen (b.)) wurden an denselben Proben mithilfe einer Halogenlampe durchgeführt.

Aus den Absorptionsdaten (Abbildung 55 b.)) ist zu erkennen, dass der solvatochrome Einfluss auf die Bandlücke klein ist. Der größte mögliche Abstand der abfallenden Flanken beträgt ca. 50 meV. Diese niedrige solvatochrome Verschiebung ist ein Indiz dafür, dass der Anregungsprozess durch die Änderung der dielektrischen Umgebung kaum beeinflusst wird. Die Emission hingegen erfährt eine polaritätsabhängige Rotverschiebung der Emission bis sie einen maximalen Verschiebungswert von 223 meV erreicht. Derartige ausgeprägte Änderungen der Emission sind für HLCT-Materialien typisch. Dies liegt daran, dass die Lumineszenz von HLCT-Materialien aus unterschiedlichen Zuständen erfolgt, die unterschiedlich stark durch die dielektrische Umgebung beeinflusst werden. So ist der Einfluss auf die energetische Änderung der dielektrischen Umgebung auf LE-Zustände signifikant schwächer, als auf CT-Zustände bei denen eine räumliche Trennung zwischen dem angeregten Elektron und dem Loch vorliegt.<sup>137</sup>

Die anschaulichste Methode, um experimentell den solvatochromen Einfluss zu bestimmen, liegt darin, die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission über die Polarität der Lösungsmittel aufzutragen. Eine solche Auftragung wird in der Literatur als Lippert-Mataga-Auftragung bezeichnet.<sup>68,138,139</sup> Die Lippert-Mataga-Auftragung wurde ursprünglich verwendet, um die Dipolmomente des Grundzustandes und des angeregten Zustandes zu bestimmen.<sup>68</sup> Falls die Emission aus einem angeregten Zustand erfolgt, wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet, die proportional zur Polarität ist. Wenn mehrere Zustände mit unterschiedlichen Ladungsverteilungen an der Emission beteiligt sind, wird eine polaritätsabhängige Abhängigkeit mit mehreren Linearbereichen beobachtet. Üblicherweise wird dabei die Stokes-Verschiebung ( $\nu_A - \nu_L$ ) über die Orientierungspolarität ( $\Delta f$ ) aufgetragen.<sup>42,70,71,138-140</sup> Für eine bessere Übersicht wurde die Stokes-Verschiebung ebenfalls über die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r/\epsilon_0$ ) der jeweiligen Lösungsmittel aufgetragen (siehe Abbildung 56).

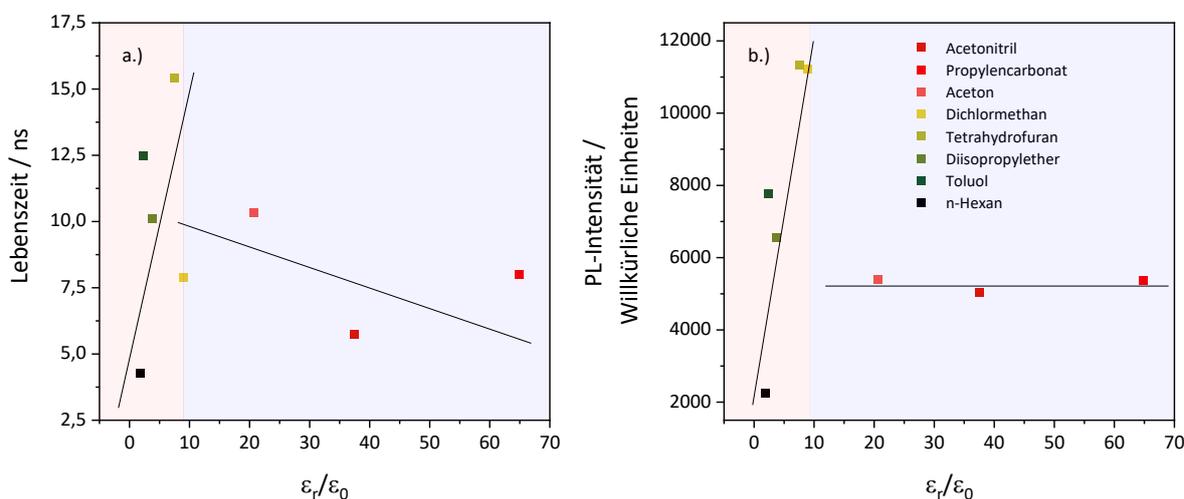


**Abbildung 56:** Auftragung der Polaritätsabhängigkeit der Stokes-Verschiebung von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid in unterschiedlichen Lösungsmitteln. In Graph a.) ist die Stokes-Verschiebung über die Orientierungspolarität ( $\Delta f$ ) und in Graph b.) über die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_r/\epsilon_0$ ) aufgetragen. Die Daten für die Stokes-Verschiebung wurden aus Abbildung 55 bestimmt.

Die Auftragung der Stokes-Verschiebung der 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylid-Mischungen über die Orientierungspolarität (Abbildung 56, links) zeigt zwei lineare Bereiche. Dies spricht dafür, dass mehrere Zustände am Emissionsprozess beteiligt sind. Dieses doppelt-lineare Verhalten ist jedoch schwach ausgeprägt. Allerdings sind die zwei linearen Bereiche in einer Auftragung der Stokes-Verschiebung über die Dielektrizitätskonstante klar zu unterscheiden (Abbildung 56, rechts). Zusätzlich lässt sich aus den Solvatationsexperimenten die Information gewinnen, dass es sich bei dem emittierenden Prozess zwischen Dielektrizitätskonstanten von 0 bis 10 wahrscheinlich um einen CT-Zustand handelt. Der Zustand zwischen Dielektrizitätskonstanten von 0 bis 10 wird stärker durch die dielektrische Umgebung beeinflusst als der Zustand mit Dielektrizitätskonstanten über 10. Umgekehrt bedeutet dies, dass es bei dem lumineszierenden Zustand oberhalb eines Wertes der Dielektrizitätskonstanten von 10 um einen LE-Zustand handelt.<sup>137</sup> Diese Hypothesen müssen jedoch mit quantenmechanischen Berechnungen unterstützt werden.

#### 4.2.3.5.2 Zeitdynamik des durch den solvatochromen Effekt beeinflussten Emissionsverhaltens von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden

Um die Natur der Zustände, welche an der Emission des der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden beteiligt sind, weiter zu bestimmen wurde ebenfalls die Zeitdynamik in Abhängigkeit zur Lösungsmittelpolarität bestimmt. Die bestimmten Lebensdauern wurden zusammen mit den gemessenen Intensitäten über die Dielektrizitätskonstante in Abbildung 57 aufgetragen.

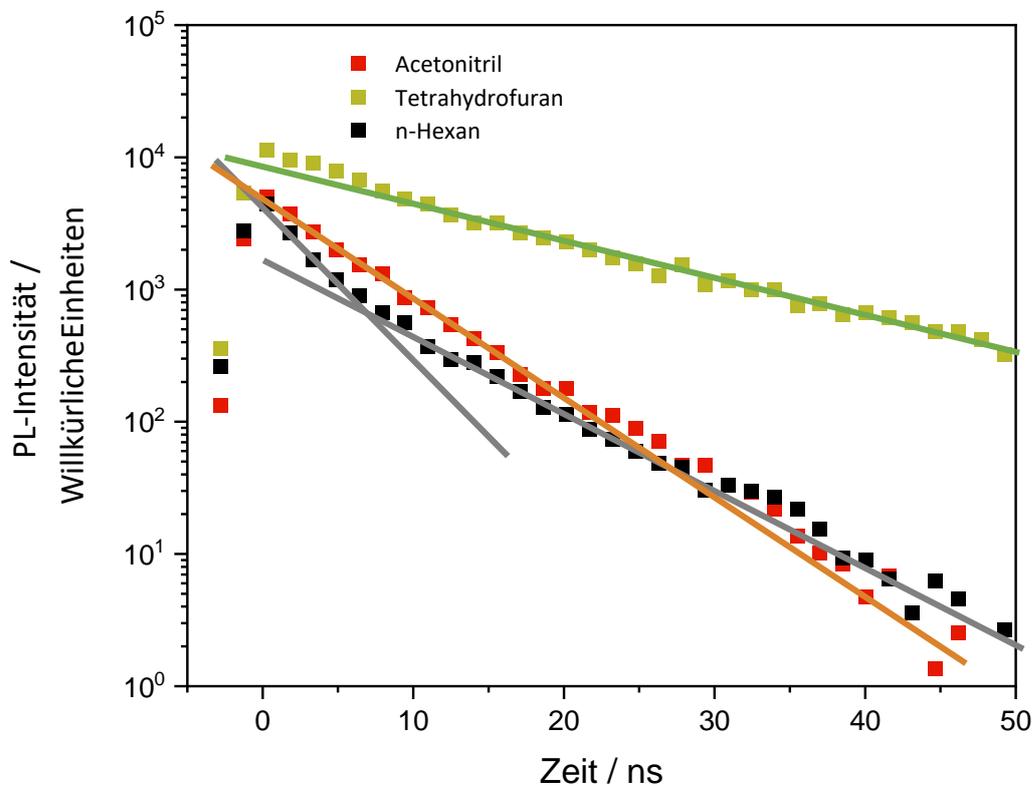


**Abbildung 57:** Lösungsmittelpolaritätsabhängigkeit der PL-Lebenszeit und -Intensität von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in unterschiedlichen Lösungsmitteln. In Graph a.) ist die Lebenszeitabhängigkeit und in Graph b.) die PL-Intensitätsabhängigkeit aufgetragen. Für die Anregung wurde ein Laser mit einer Energie von 2,92 eV, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 42 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Intensität und Zeitdynamik wurden dabei mit einer ICCD-Kamera detektiert.

Ausgehend von den im vorherigen Abschnitt beobachteten Zusammenhängen sollte die energetische Lage des CT-Zustands mit zunehmender Polarität sinken und die Lebensdauer der Emission für die Werte der Dielektrizitätskonstanten von 0 bis 10 zunehmen.<sup>137</sup> CT-Zustände sind Zustände, in denen die Ladungsverteilung zwischen einem angeregten Elektron und einem Loch räumlich separiert sind. Derartige Zustände besitzen in der Regel eine schwache Emission und rekombinieren meist über vibronische Prozesse.<sup>23</sup> Die energetische Absenkung des CT-Zustands kann eine Erhöhung der strahlenden Übergangsrates in den Grundzustand hervorrufen, wodurch die Intensität und die effektive Lebensdauer der Emission zunehmen (siehe Abbildung 57). Weil in Abbildung 56 kein strenger linearer Zusammenhang beobachtet wird, sondern zwei lineare Bereiche, handelt es sich beim Zustand oberhalb einer Dielektrizitätskonstanten von 10 aufgrund seiner flachen Steigung um einen LE-Zustand.<sup>70</sup> Dieser LE-Zustand sollte über eine kurze Lebensdauer verfügen, was in den zeitaufgelösten Messungen erkennbar ist (Abbildung 57 a.)). Der CT-Zustand fungiert als ein parasitärer Zustand, sobald ein Wert von  $\epsilon_r/\epsilon_0 > 10$  überschritten wird (siehe Abbildung 57 b.)). Die vibronische Rekombination der angeregten Elektronen über den parasitären CT-Zustand sollte auch eine Erniedrigung der PL-Intensität des LE-Zustands bewirken (Abbildung 57 b.)). Diese Tendenzen sind in der Auftragung der polaritätsabhängigen Lebenszeit (Abbildung 57 a.)) und Intensität (Abbildung 57 b.)) der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden Emission klar erkennbar.

Dass die Lumineszenz von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in Abhängigkeit der Polarität aus zwei unterschiedlichen Zuständen rekombiniert, ist in den Transienten der zeitaufgelösten Messungen zu

erkennen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden nur drei Transienten der Extremfälle (n-Hexan, Tetrahydrofuran und Acetonitril) zusammen aufgetragen (siehe Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Auftragung des zeitlichen Emissionsverlaufs von 0,25 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in Acetonitril (rot), Tetrahydrofuran (grün) und n-Hexan (schwarz). Für die Anregung wurde ein Laser mit einer Energie von 2,92 eV, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Leistungsdichte von 42 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Die Zeitdynamik wurde dabei mit einer ICCD-Kamera detektiert.

In Abbildung 58 ist zu erkennen, dass der Emissionsprozess für 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden in n-Hexane zwei Zerfallskonstanten besitzt. Eine kurzlebige Fluoreszenz, welche zwischen 0 und 10 Nanosekunden zerfällt, mit einer Lebenszeit von 3,8 Nanosekunden und eine etwas langlebigere Komponente, die eine Lebenszeit von 8,5 Nanosekunden besitzt. Die Lebenszeiten wurden erhalten, indem zwischen 0 und 10 Nanosekunden und 10 und 40 Nanosekunden ein monoexponentiell abfallende Anpassung durchgeführt wurde (graue Linien, Abbildung 58). Mit zunehmender Polarität nimmt die Zerfallszeit sichtbar zu, wie es für die Emissionskinetik in Tetrahydrofuran zu erkennen ist (grüne Linie, Abbildung 58). Die zeitabhängige PL besitzt in Tetrahydrofuran einen monoexponentiellen Abfall, welcher zwischen 0 und 50 Nanosekunden gefittet wurde. Dabei ergibt sich für die in Tetrahydrofuran gelöste Substanz eine Lebenszeit von 15,4 Nanosekunden. Im Falle der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden/ Acetonitril-Mischung ist ebenfalls ein monoexponentieller Abfall der Emissionsintensität zu beobachten. Die beobachtete Lebenszeit beträgt 5,8 Nanosekunden. Aus den beobachteten polaritätsabhängigen Transienten sind mehrere Lebenszeiten erkennbar (Abbildung 58).

Aus den Lebenszeit-/ Intensitätsauftragungen (Abbildung 57) ist erkennbar, dass ein Zustandswechsel bei dem Überschreiten eines Polaritätswerts stattfindet. Derselbe Zustandswechsel ist auch in den

lösemittelabhängigen Messungen der Stokes-Verschiebungen (Abbildung 56) erkennbar. All diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass mehrere Zustände an der Emission beteiligt sind. Diese Beobachtungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden wahrscheinlich um ein HLCT Material handelt, da sowohl die große Stokes-Verschiebung der PL als auch das Zerfallsverhalten des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylids in unterschiedlichen Lösungsmitteln darauf hindeutet, dass die strahlende Rekombination polarisationsabhängig aus unterschiedlichen Zuständen stattfindet.

#### 4.2.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde demonstriert, dass die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen von 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden ein komplexes Verhalten aufweisen. Der Ursprung der zwei unterschiedlichen Emissionsprozesse konnte weitestgehend experimentell ergründet werden. Eine Validierung durch quantenmechanische Simulationen steht noch aus. Die niederenergetische Lumineszenz konnte auf intermolekulare Wechselwirkungen in den (*E*)- und (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristallen zurückgeführt werden. Aufgrund dessen, dass unter einer Anregung von 3,10 eV bei den (*Z*)-Isomeren lediglich die hochenergetische Emission zu beobachten ist, obwohl die niederenergetische Emission eine niedrigere Bandlücke aufweist, wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein RISC-Prozess während der Anregung stattfindet. Dimer-Emissionen können durch einen RISC-Prozess, der mittels eines heißen Exziton-Mechanismus abläuft, unterdrückt werden. Für die Ausbildung von Dimeren und Excimeren können Triplett-Wechselwirkungen notwendig sein bzw. können diese begünstigen.<sup>130,131</sup> Werden die Triplett-Elektronen durch einen RISC-Prozess in die Singulett-Zustände überführt, kann dies zu einer Unterdrückung der Emission führen. Die zeitaufgelösten Emissionsuntersuchungen ergaben, dass die hochenergetische Lumineszenz des (*Z*)-Isomers (Zerfallszeit im Nanosekundenbereich) im Vergleich zu anderen literaturbekannten 9,9'-Bifluorenyliden-Derivaten (Zerfallszeit im Pikosekundenbereich) langsamer zerfällt. Dies könnte ein Indiz für eine verzögerte Fluoreszenz sein, da andere 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate in der Subnanosekundenskala zerfallen. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden um ein HLCT-Material handelt, welches primär über einen CT-Zustand in den Grundzustand rekombiniert. Der CT-Zustand wird unter einer zu starken dielektrischen Abschirmung zu einem parasitären Zustand, der mit einem vibronischen Zustand höherer Ordnung des Grundzustands koppelt.

## 5. Fazit und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden im Hinblick auf Substitutions- und Energieanwendungen unterschiedliche PAKs für unterschiedliche Anwendungszwecke untersucht. Im ersten Teil dieser wissenschaftlichen Arbeit wurde der Färbungsmechanismus auf PAK basierender elektrochromer Zellen untersucht. Dabei diente Anthracen als Literaturreferenz und Modellsystem. Es konnte demonstriert werden, dass der von Lauchner *et al.*<sup>12-14</sup> postulierte Färbungsmechanismus für PAKs, welcher auf einem reinen Elektronentransfer-Prozess basiert, nicht alle physikalischen Prozesse berücksichtigt. Durch die Messung der spannungsabhängigen Absorption konnte gezeigt werden, dass die Ionen im Elektrolyten und die chemische und dielektrische Umgebung, in der das Anthracen gelöst ist, maßgeblich am Färbeprozess beteiligt sind. Es hat sich gezeigt, dass die Färbung auf eine Komplexierung der radikalen Anthracen-Moleküle mit den Gegenionen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen ist und somit der Färbungsmechanismus zeitlich durch die ionischen Prozesse beschränkt ist.

Die Untersuchungen des Färbeprozesses in verschiedenen Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen zeigte, dass das verwendete Polymer einen deutlichen Einfluss auf die optischen und elektrochemischen Prozesse des Anthracens besitzt. Der genaue Einfluss des Polymers muss noch näher untersucht werden. Beeinflusst die Polarität der Polymerbausteine den Komplexierungsprozess des Anthracens mit den jeweiligen Gegenionen? Interagiert die Polymer-Matrix direkt mit den geladenen Anthracen-Radikalen? Oder spielt der elektronische oder ionische Ladungsträgertransport der Polymer-Gel-Elektrolyte eine übergeordnete Rolle? Um diese Einflüsse genauer zu untersuchen, bietet es sich an, unterschiedliche Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen zu konstruieren und dabei die Zusammensetzung der verwendeten Polymere zu variieren. Der Polaritätseinfluss lässt sich untersuchen, indem Polymere unterschiedlicher Polarität für die Präparation des Polymer-Gel-Elektrolyts verwendet werden. Den Einfluss auf den Ladungstransport muss durch Messungen der elektronischen und ionischen Mobilität erfolgen.

Im zweiten Abschnitt dieser wissenschaftlichen Arbeit wurden die Emissionsprozesse der stereoisometrischen (*E*)-/ (*Z*)-Isomer-Kristalle des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens identifiziert. Allerdings stehen noch zusätzliche quantenmechanische Simulationen aus, um die experimentellen Hypothesen zu verifizieren. Die niederenergetische Lumineszenz, welche für die (*E*)-Kristalle zu beobachten ist, lässt sich auf die Ausbildung von H-Typ Aggregaten zurückführen. Für die (*Z*)-Isomer-Kristalle konnte über PLE- und Reflexionsmessungen ein zusätzlicher niederenergetischer Zustand bei 1,80 eV beobachtet werden. Die Lumineszenz dieses zusätzlichen Zustandes verhält sich in ihrer Zeitdynamik ähnlich wie die niederenergetische Emission des (*E*)-Isomers. Allerdings ist die niederenergetische Lumineszenz der (*Z*)-Isomer-Kristalle rotverschoben im Vergleich zu der (*E*)-Isomer-Emission. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei der niederenergetischen Emission der (*Z*)-Isomer-Kristalle um eine physikalische Dimer-Emission handelt, da der Zustand der niederenergetischen Emission innerhalb der Reflexionsmessung beobachtet werden konnte.

In Anbetracht der spektralen Verschiebung der beobachteten Lumineszenz sowie der Einheitszellenstruktur des (*Z*)-Isomers ist die Schlussfolgerung naheliegend, dass die physikalische Dimer-Emission auf J-Typ-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Unter einer energetischen Anregung von 3,10 eV wird bei dem (*Z*)-Isomer eine breite weiße Lumineszenz beobachtet, die zu der erwarteten Fluoreszenz gehört und keinerlei Indiz für die Dimer-Emission aufweist. Dies deutet darauf hin, dass die Triplett-Elektronen über einen heißen Exziton-RISC-Prozess in einen angeregten Singulett-Zustand gelangen. Die Lebenszeit der weißen Emission ist signifikant länger als die angegebenen Lebenszeiten für 9,9'-Bifluorenylidene in den Literaturquellen.<sup>38,120</sup> Durch eine Lösungsmittelmessreihe konnte bestimmt werden, dass die Fluoreszenz des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidens über einen CT-Zustand emittiert. Dies ist insofern von Nachteil, als Emissionen aus CT-Zuständen generell eine schwächere Intensität aufweisen und zur vibronischen Rekombination tendieren.<sup>23</sup>

Um 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate mit einer intensiveren Fluoreszenz zu synthetisieren, sollte mindestens eines der C9-Kohlenstoffe durch ein Stickstoffatom ersetzt werden, um die Elektronendichte an der Doppelbindung aufgrund des freien Stickstoff-Elektronenpaars zu erhöhen. Indem Bifluorenyliden-Derivate mit unterschiedlich elektronegativen Substitutionsgruppen an dem C2-Kohlenstoff funktionalisiert werden, steigt die Wahrscheinlichkeit für einen RISC-Prozess, aufgrund der Erhöhung des Dipolmoments. Derartige Modifikationen können die resultierenden 9,9'-Bifluorenyliden-Derivate interessanter für OLED-Anwendungen gestalten.

Die Ausbildung von Dimeren und Excimeren sind für Singulett-Spaltungs- sowie OLED-Anwendungen in den meisten Fällen störend.<sup>23,64,133</sup> Derartige intermolekulare Prozesse lassen sich unterdrücken, indem das Grundmolekül mit langkettigen Molekülen funktionalisiert wird. Die langen Molekülketten sorgen dafür, dass eine sterische Hinderung für die Ausbildung von Excimeren oder Dimeren vorliegt.

## 6. Literaturverzeichnis

- (1) Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Pirani, A.; Connors, S. L.; Péan, C.; Berger, S.; Caud, N.; Chen, Y.; Goldfarb, L.; Gomis, M. I.; et al. *Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press.: Cambridge, 2021.
- (2) Hunt, A. J.; Matharu, A. S.; King, A. H.; Clark, J. H. The Importance of Elemental Sustainability and Critical Element Recovery. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 1949–1950. <https://doi.org/10.1039/c5gc90019k>.
- (3) Messerli, B.; Grosjean, M.; Hofer, T.; Núñez, L.; Pfister, C. From Nature-Dominated to Human-Dominated Environmental Changes. *Quat. Sci. Rev.* **2000**, *19* (1–5), 459–479. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00075-X).
- (4) Anderies, J. M.; Barreteau, O. Governance Principles for Robust and Resilient Coastal Systems in the Face of Global Change. *Reg. Environ. Chang.* **2019**, *19* (7), 1831–1833. <https://doi.org/10.1007/s10113-019-01542-3>.
- (5) Celata, F.; Dinnie, L.; Holsten, A. Sustainability Transitions to Low-Carbon Societies: Insights from European Community-Based Initiatives. *Reg. Environ. Chang.* **2019**, *19* (4), 909–912. <https://doi.org/10.1007/s10113-019-01488-6>.
- (6) Pawlicka, A. Development of Electrochromic Devices. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2009**, *3* (3), 177–181. <https://doi.org/10.2174/187221009789177821>.
- (7) Burkhardt, S.; Elm, M. T.; Lani-Wayda, B.; Klar, P. J. In Situ Monitoring of Lateral Hydrogen Diffusion in Amorphous and Polycrystalline WO<sub>3</sub> Thin Films. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5* (6), 1–9. <https://doi.org/10.1002/admi.201701587>.
- (8) Liang, L.; Zhang, J.; Zhou, Y.; Xie, J.; Zhang, X.; Guan, M.; Pan, B.; Xie, Y. High-Performance Flexible Electrochromic Device Based on Facile Semiconductor-To-Metal Transition Realized by WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O Ultrathin Nanosheets. *Sci. Rep.* **2013**, *3* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep01936>.
- (9) Rönnow, D.; Kullman, L.; Granqvist, C. G. Spectroscopic Light Scattering from Electrochromic Tungsten-Oxide-Based Films. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80* (1), 423–430. <https://doi.org/10.1063/1.362778>.
- (10) Barawi, M.; Veramonti, G.; Epifani, M.; Giannuzzi, R.; Sibillano, T.; Giannini, C.; Rougier, A.; Manca, M. A Dual Band Electrochromic Device Switchable across Four Distinct Optical Modes. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (22), 10201–10205. <https://doi.org/10.1039/c8ta02636j>.
- (11) Mjejri, I.; Gaudon, M.; Song, G.; Labrugère, C.; Rougier, A. Crystallized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as Oxidized Phase for Unexpected Multicolor Electrochromism in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Film. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (6), 2721–2729. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00386>.
- (12) Lauchner, A.; Schlather, A. E.; Manjavacas, A.; Cui, Y.; McClain, M. J.; Stec, G. J.; García De Abajo, F. J.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Molecular Plasmonics. *Nano Lett.* **2015**, *15* (9), 6208–6214. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02549>.
- (13) Cui, Y.; Lauchner, A.; Manjavacas, A.; García De Abajo, F. J.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Molecular Plasmon-Phonon Coupling. *Nano Lett.* **2016**, *16* (10), 6390–6395. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02800>.
- (14) Chapkin, K. D.; Bursi, L.; Stec, G. J.; Lauchner, A.; Hogan, N. J.; Cui, Y.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Lifetime Dynamics of Plasmons in the Few-Atom Limit. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115* (37), 9134–9139. <https://doi.org/10.1073/pnas.1805357115>.

- (15) Stec, G. J.; Lauchner, A.; Cui, Y.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Multicolor Electrochromic Devices Based on Molecular Plasmonics. *ACS Nano* **2017**, *11* (3), 3254–3261. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00364>.
- (16) Park, O. Y.; Kim, H. U.; Hwang, D. H. PL Quenching of Poly(3-Hexylthiophene) by 2,2',7,7'-Tetradiphenylamino-9,9'-Bifluorenylidene. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *600* (1), 129–137. <https://doi.org/10.1080/15421406.2014.936803>.
- (17) Kawata, S.; Furudate, J.; Kimura, T.; Minaki, H.; Saito, A.; Katagiri, H.; Pu, Y. J. Controlling the Excited-State Energy Levels of 9,9'-Bifluorenylidene Derivatives by Twisting Their Structure to Attaining Singlet Fission Character in Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (20), 4909–4914. <https://doi.org/10.1039/c7tc00315c>.
- (18) Takai, A.; Freas, D. J.; Suzuki, T.; Sugimoto, M.; Labuta, J.; Haruki, R.; Kumai, R.; Adachi, S. I.; Sakai, H.; Hasobe, T.; et al. The Effect of a Highly Twisted CC Double Bond on the Electronic Structures of 9,9'-Bifluorenylidene Derivatives in the Ground and Excited States. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4* (5), 650–657. <https://doi.org/10.1039/c7qo00125h>.
- (19) Keller, R. A. Excited Triplet - Singlet Intersystem Crossing. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3* (1), 27–29. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)80010-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)80010-2).
- (20) Yin, X.; Low, J. Z.; Fallon, K. J.; Paley, D. W.; Campos, L. M. The Butterfly Effect in Bisfluorenylidene-Based Dihydroacenes: Aggregation Induced Emission and Spin Switching. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (46), 10733–10739. <https://doi.org/10.1039/c9sc04096j>.
- (21) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. Recent Advances in Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 915–1016. <https://doi.org/10.1039/c6cs00368k>.
- (22) Tuomisto, F.; Makkonen, I. Defect Identification in Semiconductors with Positron Annihilation: Experiment and Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85* (4), 1583–1631. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1583>.
- (23) Köhler, A.; Bäessler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2015.
- (24) Schwoerer, M.; Wolf, H. C. M. *Schwoerer and H. C. Wolf Organische Molekulare Festkörper*, 1st Editio.; WILEY-VCH Verlag: Berlin, 2005.
- (25) Deb, S. K. Reminiscences on the Discovery of Electrochromic Phenomena in Transition Metal Oxides. *Solr Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *39* (2–4), 191–201. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00055-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00055-0).
- (26) Kline, W. M.; Lorenzini, R. G.; Sotzing, G. A. A Review of Organic Electrochromic Fabric Devices. *Color. Technol.* **2014**, *130* (2), 73–80. <https://doi.org/10.1111/cote.12079>.
- (27) En, P.; Dumluda, F.; Salih, B.; Özkaya, A. R.; Bekarolu, Ö. Synthesis and Electrochemical, Electrochromic and Electrical Properties of Novel s-Triazine Bridged Trinuclear Zn(II), Cu(II) and Lu(III) and a Tris Double-Decker Lu(III) Phthalocyanines. *Synth. Met.* **2011**, *161* (13–14), 1245–1254. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.04.012>.
- (28) Li, H.; Guarr, T. F. Reversible Electrochromism in Polymeric Metal Phthalocyanine Thin Films. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *297* (1), 169–183. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85366-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85366-W).
- (29) Nagel, S.; Lener, M.; Keil, C.; Gerdes, R.; Łapok, Ł.; Gorun, S. M.; Schlettwein, D. Electrochromic Switching of Evaporated Thin Films of Bulky, Electronic Deficient Metallo-Phthalocyanines. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (17), 8759–8767. <https://doi.org/10.1021/jp2010748>.

- (30) Alesanco, Y.; Viñuales, A.; Rodriguez, J.; Tena-Zaera, R. All-in-One Gel-Based Electrochromic Devices: Strengths and Recent Developments. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (3). <https://doi.org/10.3390/ma11030414>.
- (31) Danine, A.; Manceri, L.; Fargues, A.; Rougier, A. Eco-Friendly Redox Mediator Gelatin-Electrolyte for Simplified TiO<sub>2</sub>-Viologen Based Electrochromic Devices. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.096>.
- (32) Palenzuela, J.; Viñuales, A.; Odriozola, I.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Ruiz, V. Flexible Viologen Electrochromic Devices with Low Operational Voltages Using Reduced Graphene Oxide Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 14562–14567. <https://doi.org/10.1021/am503869b>.
- (33) Nemani, S. K.; Chen, D.; Mohamed, M. H.; Sojoudi, H. Stretchable and Hydrophobic Electrochromic Devices Using Wrinkled Graphene and PEDOT:PSS. *J. Nanomater.* **2018**, *2018*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/3230293>.
- (34) Lai, H. J.; Lin, M. C. C.; Yang, M. H.; Li, A. K. Synthesis of Carbon Nanotubes Using Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Carbon Sources in an Arc Discharge. *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, *16* (1–2), 23–26. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00303-4](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00303-4).
- (35) Dai, J. Y.; Lauerhaas, J. M.; Setlur, A. A.; Chang, R. P. H. Synthesis of Carbon-Encapsulated Nanowires Using Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Precursors. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258* (5–6), 547–553. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00709-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00709-9).
- (36) Abdel-Shafy, H. I.; Mansour, M. S. M. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation. *Egypt. J. Pet.* **2016**, *25* (1), 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- (37) Chandrasekharan, A.; Jin, H.; Stolterfoht, M.; Gann, E.; McNeill, C. R.; Hamsch, M.; Burn, P. L. 9,9'-Bifluorenylidene-Diketopyrrolopyrrole Donors for Non-Polymeric Solution Processed Solar Cells. *Synth. Met.* **2019**, *250*, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.02.015>.
- (38) Jee, A. Y.; Lee, M. Elasticity-Controlled Molecular Dynamics of 9,9'-Bifluorenylidene as a Function of Temperature and Force. *New J. Chem.* **2012**, *36* (6), 1308–1311. <https://doi.org/10.1039/c2nj40092h>.
- (39) Smith, M. B.; Michl, J. Singlet Fission. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6891–6936. <https://doi.org/10.1021/cr1002613>.
- (40) Tang, X.; Hu, Y.; Jia, W.; Pan, R.; Deng, J.; Deng, J.; He, Z.; Xiong, Z. Intersystem Crossing and Triplet Fusion in Singlet-Fission-Dominated Rubrene-Based OLEDs under High Bias Current. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (2), 1948–1956. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17695>.
- (41) Minaki, H.; Kawata, S.; Furudate, J.; Saito, A.; Katagiri, H.; Pu, Y. J. Donor- or Acceptor-Type 9,9'-Bifluorenylidene Derivatives for Attaining Singlet Fission Character in Organic Photovoltaics. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (8), 1126–1129. <https://doi.org/10.1246/cl.170437>.
- (42) Xu, Y.; Xu, P.; Hu, D.; Ma, Y. Recent Progress in Hot Exciton Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (2), 1030–1069. <https://doi.org/10.1039/d0cs00391c>.
- (43) Northey, T.; Keane, T.; Eng, J.; Penfold, T. J. Understanding the Potential for Efficient Triplet Harvesting with Hot Excitons. *Faraday Discuss.* **2019**, *216*, 395–413. <https://doi.org/10.1039/c8fd00174j>.
- (44) Yao, L.; Yang, B.; Ma, Y. Progress in Next-Generation Organic Electroluminescent Materials: Material Design beyond Exciton Statistics. *Sci. China Chem.* **2014**, *57* (3), 335–345. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5046-y>.

- (45) Li, W.; Pan, Y.; Xiao, R.; Peng, Q.; Zhang, S.; Ma, D.; Li, F.; Shen, F.; Wang, Y.; Yang, B.; et al. Employing ~100% Excitons in OLEDs by Utilizing a Fluorescent Molecule with Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (11), 1609–1614. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301750>.
- (46) Hu, D.; Yao, L.; Yang, B.; Ma, Y. Reverse Intersystem Crossing from Upper Triplet Levels to Excited Singlet: A “hot Excitation” Path for Organic Light-Emitting Diodes. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *373* (2044), 20140318. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0318>.
- (47) Wolf, H. *Molekülphysik Und Quantenchemie*, 5th Editio.; Springer: Berlin, 1992.
- (48) Buddrus, J.; Schmidt, B. *Grundlagender Organischen Chemie*, 5th Editio.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin/München/Boston, 2015.
- (49) Xu, L.; Lai, Y.; Liu, L.; Yang, L.; Guo, Y.; Chang, X.; Shi, J. The Effect of Plasma Electron Temperature on the Surface Properties of Super-Hydrophobic Cotton Fabrics. *Coatings* **2020**, *10* (2), 160. <https://doi.org/10.3390/coatings10020160>.
- (50) Sauer, M.; Hofkens, J.; Enderlein, J. *Fluorescence Spectroscopy*; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, 2011.
- (51) Verhoeven, J. W. Glossary of Terms Used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (12), 2223–2286. <https://doi.org/10.1351/pac199668122223>.
- (52) Negri, F.; Zgierski, M. Z. On the Vibronic Structure of the Absorption Spectra of Radical Cations of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (2), 1387–1399. <https://doi.org/10.1063/1.466617>.
- (53) Condon, E. U. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. *Phys. Rev.* **1928**, *32* (6), 858–872. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.32.858>.
- (54) Condon, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Phys. Rev.* **1926**, *28* (6), 1182–1201. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1182>.
- (55) Willock, D. J. *Molecular Symmetry*, first edit.; John Wiley & Sons: Chichester, 2009.
- (56) Franck, J.; Dymond, E. G. Elementary Processes of Photochemical Reactions. *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536–542. <https://doi.org/10.1039/TF9262100536>.
- (57) Rodriguez, L. G.; Lockett, S. J.; Holtom, G. R. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy: A Biological Review. *Cytom. Part A* **2006**, *69* (8), 779–791. <https://doi.org/10.1002/cyto.a>.
- (58) Conyard, J.; Addison, K.; Heisler, I. A.; Cnossen, A.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; Meech, S. R. Ultrafast Dynamics in the Power Stroke of a Molecular Rotary Motor. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (7), 547–551. <https://doi.org/10.1038/nchem.1343>.
- (59) Conyard, J. Ultrafast Excited State Reaction Dynamics in Light-Driven Unidirectional Rotary Molecular Motors and Fluorescent Protein Chromophores, 2013.
- (60) List, E. J. W.; Kim, C. H.; Naik, A. K.; Scherf, U.; Leising, G.; Graupner, W.; Shinar, J. Interaction of Singlet Excitons with Polarons in Wide Band-Gap Organic Semiconductors: A Quantitative Study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *64* (15), 1552041–15520411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.155204>.
- (61) G.G.Stokes. On the Change of Refrangibility of Light. *Philos.Trans.R.Soc.London* **1852**, *142* (1848), 463–562. <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rstl.1852.0022>.
- (62) Yuan, J.; Chen, R.; Tang, X.; Tao, Y.; Xu, S.; Jin, L.; Chen, C.; Zhou, X.; Zheng, C.; Huang, W. Direct

- Population of Triplet Excited States through Singlet-Triplet Transition for Visible-Light Excitable Organic Afterglow. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (19), 5031–5038. <https://doi.org/10.1039/c8sc05198d>.
- (63) Kohn, A. W.; Lin, Z.; Van Voorhis, T. Toward Prediction of Nonradiative Decay Pathways in Organic Compounds I: The Case of Naphthalene Quantum Yields. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (25), 15394–15402. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01243>.
- (64) Kondakov, D. Y. Triplet-Triplet Annihilation in Highly Efficient Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes: Current State and Future Outlook. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373* (2044), 20140321. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0321>.
- (65) Gibson, J.; Penfold, T. J. Nonadiabatic Coupling Reduces the Activation Energy in Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (12), 8428–8434. <https://doi.org/10.1039/c7cp00719a>.
- (66) Luo, Y. J.; Lu, Z. Y.; Huang, Y. Triplet Fusion Delayed Fluorescence Materials for OLEDs. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27* (8), 1223–1230. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.06.002>.
- (67) Duan, Y. C.; Wen, L. L.; Gao, Y.; Wu, Y.; Zhao, L.; Geng, Y.; Shan, G. G.; Zhang, M.; Su, Z. M. Fluorescence, Phosphorescence, or Delayed Fluorescence? - A Theoretical Exploration on the Reason Why a Series of Similar Organic Molecules Exhibit Different Luminescence Types. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (40), 23091–23101. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06533>.
- (68) Kawski, A. On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **2002**, *57* (5), 255–262. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/zna-2002-0509>.
- (69) Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th Editio.; Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011.
- (70) Li, W.; Pan, Y.; Yao, L.; Liu, H.; Zhang, S.; Wang, C.; Shen, F.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2* (9), 892–901. <https://doi.org/10.1002/adom.201400154>.
- (71) Yao, L.; Zhang, S.; Wang, R.; Li, W.; Shen, F.; Yang, B.; Ma, Y. Highly Efficient Near-Infrared Organic Light-Emitting Diode Based on a Butterfly-Shaped Donor-Acceptor Chromophore with Strong Solid-State Fluorescence and a Large Proportion of Radiative Excitons. *Angew. Chemie* **2014**, *126* (8), 2151–2155. <https://doi.org/10.1002/ange.201308486>.
- (72) Dawei, Y.; Xiaojuan, Z.; Zhiming, W.; Bing, Y.; Yuguang, M.; Yuyu, P. Theoretical Investigation of the Effects of Various Substituents on the Large Energy Gap between Triplet Excited-States of Anthracene. *RSC Adv.* **2018**, *8* (49), 27979–27987. <https://doi.org/10.1039/c8ra04264k>.
- (73) Wang, C.; Li, X. L.; Gao, Y.; Wang, L.; Zhang, S.; Zhao, L.; Lu, P.; Yang, B.; Su, S. J.; Ma, Y. Efficient Near-Infrared (NIR) Organic Light-Emitting Diodes Based on Donor-Acceptor Architecture: An Improved Emissive State from Mixing to Hybridization. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5* (20), 1–8. <https://doi.org/10.1002/adom.201700441>.
- (74) Wheeler, S. E. Local Nature of Substituent Effects in Stacking Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *113* (26), 10262–10274.
- (75) Yao, Z.; Wang, J.; Pei, J. Control of  $\pi - \pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals Published as Part of a Crystal Growth and Design Virtual Special Issue on  $\pi - \pi$  Stacking in Crystal Engineering : Fundamentals and Applications. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18* (1), 7–15. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01385>.
- (76) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discussions of the*

- Faraday Society*. 1950, pp 14–19. <https://doi.org/10.1039/DF9500900014>.
- (77) Nüesch, F.; Grätzel, M. H-Aggregation and Correlated Absorption and Emission of a Merocyanine Dye in Solution, at the Surface and in the Solid State. A Link between Crystal Structure and Photophysical Properties. *Chem. Phys.* **1995**, *193* (1–2), 1–17. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(94\)00405-Y](https://doi.org/10.1016/0301-0104(94)00405-Y).
- (78) Piçarra, S.; Duhamel, J.; Fedorov, A.; Martinho, J. M. G. Coil-Globule Transition of Pyrene-Labeled Polystyrene in Cyclohexane: Determination of Polymer Chain Radii by Fluorescence. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (32), 12009–12015. <https://doi.org/10.1021/jp048616o>.
- (79) Ding, J.; Zheng, C.; Wang, L.; Lu, C.; Zhang, B.; Chen, Y.; Li, M.; Zhai, G.; Zhuang, X. Viologen-Inspired Functional Materials: Synthetic Strategies and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (41), 23337–23360. <https://doi.org/10.1039/c9ta01724k>.
- (80) Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F. *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications*; Woodhead Publishing: Sawston, 2010.
- (81) Oyama, M.; Nitta, Y.; Okazaki, S. Anion-Controlled Electrocrystallization of Perylene Cation Radical Salts. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *511* (1–2), 88–93. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00564-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00564-2).
- (82) Dohmann, J. *Experimentelle Einführung in Die Elektrochemie*; Springer: Berlin, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-59763-7>.
- (83) Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*, 9 th.; De Gruyter: Berlin, 2015.
- (84) Alex, P. What is a Potentiostat and how does it work? <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/instrumentation/what-potentiostat-does/> (accessed Jan 10, 2022).
- (85) Fuchigami, T.; Shinusuke, I.; Atobe, M. *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry*, first edit.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, 2015.
- (86) Gritzner, G. ; Kuta, J. The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (7), 955–966. <https://doi.org/10.1351/pac198658070955>.
- (87) Bond, A. M.; Oldham, K. B.; Snook, G. A. Use of the Ferrocene Oxidation Process to Provide Both Reference Electrode Potential Calibration and a Simple Measurement (via Semiintegration) of the Uncompensated Resistance in Cyclic Voltammetric Studies in High-Resistance Organic Solvents. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (15), 3492–3496. <https://doi.org/10.1021/ac000020j>.
- (88) Tsierkezos, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. *J. Solution Chem.* **2007**, *36* (3), 289–302. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9119-9>.
- (89) Heinze, J. Cyclovoltammetrie — Die „Spektroskopie“ Des Elektrochemikers. *Angew. Chemie* **1984**, *96* (11), 823–840. <https://doi.org/10.1002/ange.19840961104>.
- (90) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols*; Springer: New York Heidelberg Dordrecht London, 2013.
- (91) Mannu, A.; Di Pietro, M. E.; Mele, A. Band-Gap Energies of Choline Chloride and Triphenylmethylphosphoniumbromide-Based Systems. *Molecules* **2020**, *25* (7), 1495. <https://doi.org/10.3390/molecules25071495>.
- (92) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of

- Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- (93) Kira, M.; Koch, S. W. *Semiconductor Quantum Optics*; Cambridge University Press, 2012.
- (94) Shang, C.; Wang, G.; Wei, Y.-C.; Jiang, Q.; Liu, K.; Zhang, M.; Chen, Y.-Y.; Chang, X.; Liu, F.; Yin, S.; et al. Excimer Formation of Perylene Bisimide Dyes within Stacking-Restrained Folda-Dimers: Insight into Anomalous Temperature Responsive Dual Fluorescence. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 1921–1932. <https://doi.org/10.31635/ccschem.021.202100871>.
- (95) ICCD and emiCCD Cameras: The Basics Educational Notes <https://www.princetoninstruments.com/learn/camera-fundamentals/iccd-and-emiccd-basics> (accessed Jan 10, 2020).
- (96) Operating principle | Streak camera <https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/photometry-systems/streak-camera/operating-principle/index.html> (accessed Jan 10, 2022).
- (97) Takeuchi, T.; Mcquillan, A. J.; Shard, A.; Russell, A. E.; Hibbert, D. B. Glossary of Methods and Terms Used in Surface Chemical Analysis. *Pure Appl. Chem.* **2020**, *92* (11), 1781–1860. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0404>.
- (98) Wilson, A. j.; Willets, K. A. Molecular Plasmonics. *Annu. Rev. of Analytical Chem.* **2016**, *9*, 27–43. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071015-041612>.
- (99) Grimme, S. Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (5), 2847–2862. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00143>.
- (100) Grimme, S.; Bannwarth, C.; Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements (Z = 1-86). *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (5), 1989–2009. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>.
- (101) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Grimme, S. GFN2-XTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15* (3), 1652–1671. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>.
- (102) Woon, D. E.; Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. V. Core-Valence Basis Sets for Boron through Neon. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (11), 4572–4585. <https://doi.org/10.1063/1.470645>.
- (103) Bannwarth, C.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Pracht, P. Extended Tight-Binding Quantum Chemistry Methods. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2020**, *2* (11), 1–49. <https://doi.org/10.1002/wcms.1493>.
- (104) Ernzerhof, M.; Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation to the Angle- and System-Averaged Exchange Hole. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (9), 3313–3320. <https://doi.org/10.1063/1.476928>.
- (105) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (106) Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, L. G. Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *J. Comput. Chem.* **2012**, *32* (Sfb 858), 174–182. <https://doi.org/10.1002/jcc>.

- (107) Barone, V.; Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (11), 1995–2001. <https://doi.org/10.1021/jp9716997>.
- (108) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. Polarizable Dielectric Model of Solvation with Inclusion of Charge Penetration Effects. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (13), 5691–5701. <https://doi.org/10.1063/1.1354187>.
- (109) Iglesias-Groth, S.; Manchado, A.; Reboló, R.; González Hernández, J. I.; García-Hernández, D. A.; Lambert, D. L. A Search for Interstellar Anthracene towards the Perseus Anomalous Microwave Emission Region. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2010**, *407* (4), 2157–2165. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17075.x>.
- (110) Marquis, S.; Moissette, A.; Vezin, H.; Brémard, C. Long-Lived Radical Cation-Electron Pairs Generated by Anthracene Sorption in Non Brønsted Acidic Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (9), 3723–3726. <https://doi.org/10.1021/jp0504120>.
- (111) Masnovi, J. M.; Seddon, E. A.; Kochi, J. K. Electron Transfer from Anthracenes. Comparison of Photoionization, Charge-Transfer Excitation and Electrochemical Oxidation. *Can. J. Chem.* **1984**, *62* (11), 2552–2559. <https://doi.org/10.1139/v84-436>.
- (112) Matsuura, A.; Nishinaga, T.; Komatsu, K. Structural Studies on the Radical Cations of Benzene, Naphthalene, Biphenylene, and Anthracene Fully Annelated with Bicyclo[2.2.2]Octene Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (41), 10007–10016. <https://doi.org/10.1021/ja0014436>.
- (113) Brennessel, W. W.; Ellis, J. E. Naphthalene and Anthracene Cobaltates(1-): Useful Storable Sources of an Atomic Cobalt Anion. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (16), 9076–9094. <https://doi.org/10.1021/ic301240u>.
- (114) Brennessel, W. W.; Ellis, J. E.; Roush, S. N.; Strandberg, B. R.; Oliver, E., Jr, V. G. Y.; Ome, P. Complex of Niobium  $\dagger$  Terized by X-Ray Analysis and Shown to Undergo Facile. *Chem. Commun. (Cambridge, United Kingdom)* **2002**, *20*, 2356–2357.
- (115) Bock, H.; Sievert, M.; Prisner, T. Single Crystals of an Ionic Anthracene Aggregate with a Triplet Ground State. **2000**, *404* (March), 1999–2001.
- (116) Bock, H.; Arad, C.; Nather, C.; Havlas, Z. The Structures of Solvent-Separated Naphthalene and Anthracene Radical Anions. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *23*, 2393–2394.
- (117) Hu, Y.; Zhong, G.; Guan, Y. S.; Armstrong, J. N.; Li, C.; Liu, C.; N'Diaye, A.; Bhattacharya, A.; Ren, S. Strongly Correlated Aromatic Molecular Conductor. *Small* **2019**, *15* (14), 1–8. <https://doi.org/10.1002/sml.201900299>.
- (118) Frensley, W. R.; Kroemer, H. Theory of the Energy-Band Lineup at an Abrupt Semiconductor Heterojunction\*. *Phys. Rev. B* **1977**, *16* (6), 2642–2652. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2642>.
- (119) Kleinman, L. Comment on the Average Potential of a Wigner Solid. *Phys. Rev. B* **1981**, *24* (12), 7412–7414. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.7412>.
- (120) Conyard, J.; Heisler, I. A.; Browne, W. R.; Feringa, B. L.; Amirjalayer, S.; Buma, W. J.; Woutersen, S.; Meech, S. R. Ultrafast Excited State Dynamics in 9,9'-Bifluorenylidene. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (31), 5961–5968. <https://doi.org/10.1021/jp504391s>.
- (121) Zanatta, A. R. Revisiting the Optical Bandgap of Semiconductors and the Proposal of a Unified Methodology to Its Determination. *Sci. Rep.* **2019**, No. October 2018, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>.

- (122) Nakamura, T.; Takeuchi, S.; Taketsugu, T.; Tahara, T. Femtosecond Fluorescence Study of the Reaction Pathways and Nature of the Reactive S<sub>1</sub> State of Cis-Stilbene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (18), 6225–6232. <https://doi.org/10.1039/c2cp23959k>.
- (123) Liu, J.; Wang, Y. Three-Photon-Absorption-Induced Optical Stabilization Effects in a Bifluorenylidene Derivative. *Opt. Express* **2012**, *20* (13), 14596. <https://doi.org/10.1364/oe.20.014596>.
- (124) Czerski, J.; Colomb, W.; Cannataro, F.; Sarkar, S. K. Spectroscopic Identification of Individual Fluorophores Using Photoluminescence Excitation Spectra. *J. Microsc.* **2018**, *270* (3), 261–271. <https://doi.org/10.1111/jmi.12679>.
- (125) Wang, L.; Wilson, M. T.; Haegel, N. M.; Wang, L.; Wilson, M. T.; Haegel, N. M. Interpretation of Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Porous Si Layers Interpretation of Photoluminescence of Porous Si Layers Excitation Spectroscopy. **1999**, *1113* (1993), 6–9. <https://doi.org/10.1063/1.108759>.
- (126) Koshioka, M.; Mizuma, H.; Imagi, K.; Ikeda, N.; Fukumura, H.; Masuhara, H.; Kryschi, C. Absorption Spectra and Dynamics of the Triplet State in p-Terphenyl Powder Systems: A Diffuse Reflectance Laser Photolysis Study. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63* (12), 3495–3501. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.3495>.
- (127) Carmichael, I.; Hug, G. L. Triplet-Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15* (1), 1–250. <https://doi.org/10.1063/1.555770>.
- (128) Marchetti, A. P.; Kearns, D. R. Investigation of Singlet-Triplet Transitions by the Phosphorescence Excitation Method. IV. The Singlet-Triplet Absorption Spectra of Aromatic Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (4), 768–777. <https://doi.org/10.1021/ja00980a007>.
- (129) Binsch, G.; Hexlbrunner, E.; Jankow, R.; Schmidt, D. On the Fluorescence Anomaly of Azulene. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 135–138. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614\(67\)85008-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2614(67)85008-5).
- (130) Ye, C.; Gray, V.; Mårtensson, J.; Börjesson, K. Annihilation Versus Excimer Formation by the Triplet Pair in Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (24), 9578–9584. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02302>.
- (131) Lee, W.; Matsika, S. Stabilization of the Triplet Biradical Intermediate of 5-Methylcytosine Enhances Cyclobutane Pyrimidine Dimer (CPD) Formation in DNA. *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26* (62), 14181–14186. <https://doi.org/10.1002/chem.202002834>.
- (132) Auffray, M.; Balijapalli, U.; Ribierre, J. C.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C. Sub-Microsecond TADF Emission in D-D $\alpha$ -A Emitters. *Chem. Lett.* **2020**, *49* (8), 932–935. <https://doi.org/10.1246/cl.200337>.
- (133) Hirayama, F. Intramolecular Excimer Formation. I. Diphenyl and Triphenyl Alkanes. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42* (9), 3163–3171. <https://doi.org/10.1063/1.1696395>.
- (134) Ferreira, J. A.; Porter, G. Concentration Quenching and Excimer Formation by Perylene in Rigid Solutions. *J. Chem. Soc.* **1977**, *73* (3), 340–348. <https://doi.org/10.1039/F29777300340>.
- (135) Chen, L.; Zhang, S.; Li, H.; Chen, R.; Jin, L.; Yuan, K.; Li, H.; Lu, P.; Yang, B.; Huang, W. Breaking the Efficiency Limit of Fluorescent OLEDs by Hybridized Local and Charge-Transfer Host Materials. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (18), 5240–5245. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02138>.
- (136) Lv, X.; Sun, M.; Xu, L.; Wang, R.; Zhou, H.; Pan, Y.; Zhang, S.; Sun, Q.; Xue, S.; Yang, W. Highly Efficient Non-Doped Blue Fluorescent OLEDs with Low Efficiency Roll-off Based on Hybridized

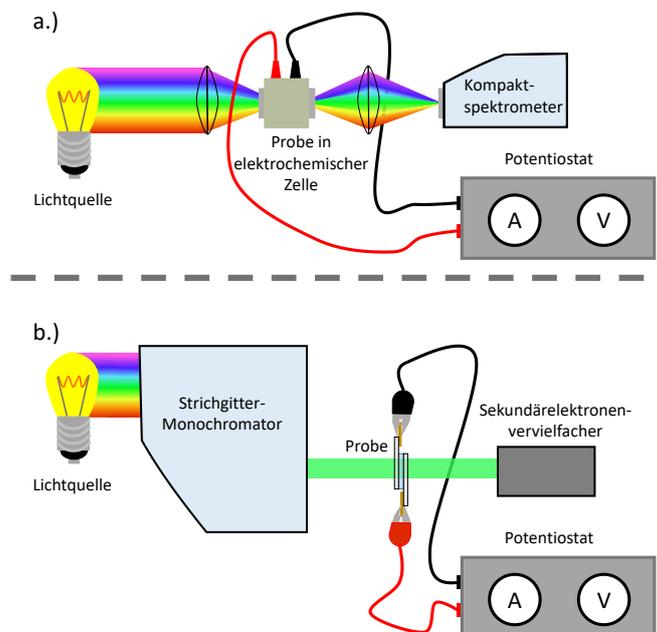
- Local and Charge Transfer Excited State Emitters. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (19), 5058–5065. <https://doi.org/10.1039/d0sc01341b>.
- (137) Li, W.; Pan, Y.; Yao, L.; Liu, H.; Zhang, S.; Wang, C.; Shen, F.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs : Molecular Design , Spectral Character , and Full Exciton Utilization. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 892–901. <https://doi.org/10.1002/adom.201400154>.
- (138) Jayabharathi, J.; Panimozhi, S.; Thanikachalam, V. Hot Exciton Transition for Organic Light-Emitting Diodes: Tailoring Excited-State Properties and Electroluminescence Performances of Donor-Spacer-Acceptor Molecules. *RSC Adv.* **2018**, *8* (65), 37324–37338. <https://doi.org/10.1039/C8RA07891B>.
- (139) Shen, Y.; Tang, X.; Xu, Y.; Liu, H.; Zhang, S.; Yang, B. Enhanced Deep-Red Emission in Donor-Acceptor Molecular Architecture : The Role of Ancillary Acceptor of Cyanophenyl. *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *30* (11), 1947–1950. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.07.059>.
- (140) Chen, R.; Tang, Y.; Wan, Y.; Chen, T.; Zheng, C.; Qi, Y.; Cheng, Y.; Huang, W. Promoting Singlet/Triplet Exciton Transformation in Organic Optoelectronic Molecules: Role of Excited State Transition Configuration. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05339-4>.
- (141) Schuepfer, D. B.; Badaczewski, F.; Guerra-castro, J. M.; Hofmann, D. M.; Heiliger, C.; Smarsly, B.; Klar, P. J. Assessing the Structural Properties of Graphitic and Non-Graphitic Carbons by Raman Spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2020**, *161*, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>.
- (142) Chen, J.; Huang, Y.; Zhao, Y. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Raman and Surface- Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46*, 64–69. <https://doi.org/10.1002/jrs.4612>.
- (143) Cloutis, E.; Szymanski, P.; Applin, D.; Goltz, D. Identification and Discrimination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Raman Spectroscopy. *Icarus* **2016**, *274*, 211–230. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.03.023>.
- (144) Signorile, M.; Bonino, F.; Damin, A.; Bordiga, S. In Situ Resonant UV-Raman Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11694–11698. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02209>.
- (145) Rumelfanger, R.; Asher, S. A.; Mildred, P. UV Resonance Raman Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coal Liquid Distillates \*. *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42* (2), 267–272. <https://doi.org/10.1366/0003702884428365>.

## 7. Anhang

Innerhalb dieses Abschnittes werden die jeweils verwendeten Aufbauten genauer beschrieben und einige zusätzliche Ergebnisse gezeigt.

### 7.1 Aufbau spannungsabhängige Absorptionsmessung

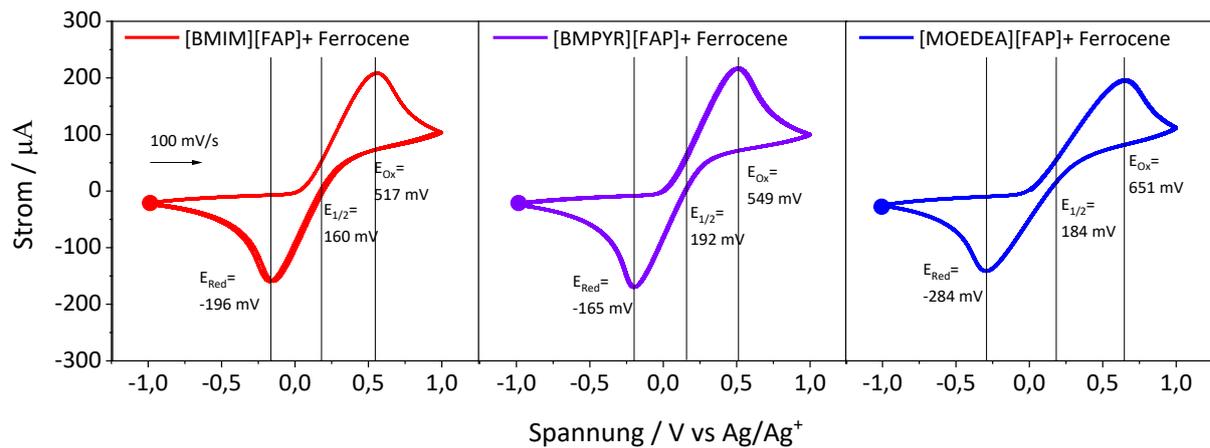
Für die Messung der Absorptionsspektren wurden zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Die Aufnahme der Absorptionsspektren in der elektrochemischen-Zelle wurde mit einer Eigenkonstruktion durchgeführt, da die elektrochemische Zelle aufgrund ihrer Größe nicht in den kommerziellen Aufbau passt. Eine Wolfram-Halogenlampe diente dabei als Lichtquelle und ein kompaktes Spektrometer (Ocean Optics USB 4000) wurde für die Detektion verwendet. Das Licht der Wolframlampe wurde durch eine achromatische Linse mit UV-VIS Beschichtung (Edmund Optics, NUV Achromat mit UV-VIS Beschichtung, Brennweite 50 mm) auf die Arbeitselektrode fokussiert. Das transmittierte Licht wurde mit einer identischen achromatischen Linse auf den Eingang des Kompaktspektrometers fokussiert. Um an die Probe Spannung anlegen zu können, wurde ein Potentiostat (Model EC301 von Stanford Research Systems) verwendet, welcher über Bananenstecker mit der elektrochemischen Zelle verbunden wurde, siehe Anhang-Abbildung 1 a.). Die Absorptionsmessungen der Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen sind in einem kommerziellen Spektrometer von Perkin Elmer (Model Lambda 900) durchgeführt worden. Die Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen wurden über Krokodilklemmen mit den Potentiostaten (EC301 von Stanford Research Systems) verbunden, damit an diese Spannung angelegt werden konnte. Das Lambda 900 verfügt über zwei unterschiedlichen Lichtquellen, eine Deuteriumlampe für den ultravioletten Spektralbereich und eine Wolfram-Halogenlampe für den sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Die Strahlung wird im Lambda 900 in seine spektralen Komponenten zerlegt und auf die Probe fokussiert. Das transmittierte Licht wird im Anschluss über einen Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Die prinzipielle Funktionsweise des Lambda 900 ist in der Anhang-Abbildung 1 (b) dargestellt.



**Anhang-Abbildung 1:** Schematischer Aufbau der Absorptions-Messapparatur der elektrochemischen Zelle a.) und der Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen b.).

### 7.1.1 Cyclovoltamogramme des Fc/ Fc<sup>+</sup>-Redoxpaars

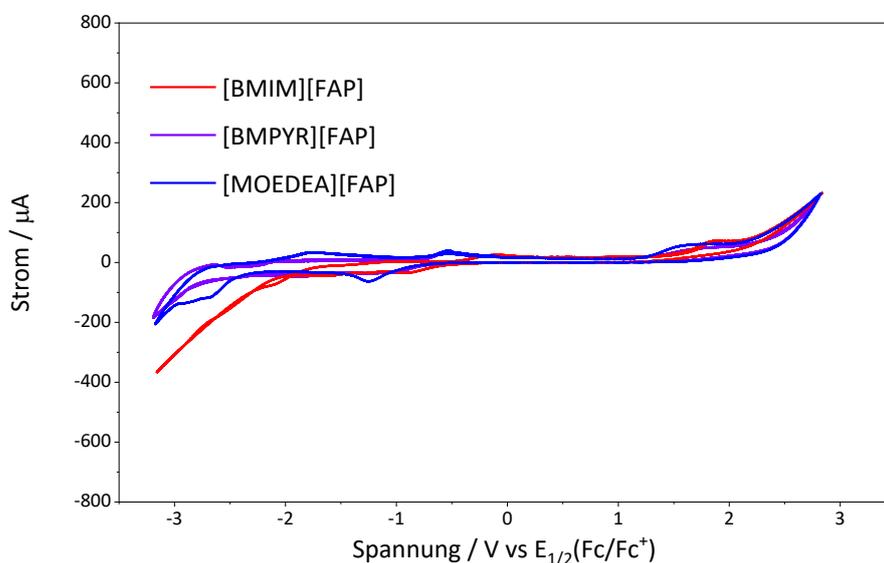
Wie von der IUPAC vorgeschlagen, wurden die Cyclovoltammetrie-Messungen der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeitslösungen gegen das Halbwertspotential von Ferrocen Fc/ Fc<sup>+</sup> gemessen.<sup>86–88</sup> Als Referenzelektrode wurde eine Silber-Pseudoelektrode verwendet. Die gemessenen Halbwertspotentiale wurden genutzt, um die CVs der Anthracen-Messungen gegen das Halbwertspotential von Fc/ Fc<sup>+</sup> aufzutragen. Die gemessenen CVs des Fc/ Fc<sup>+</sup>-Paares sind in Anhang-Abbildung 2 mit den dazugehörigen Oxidations-, Reduktions- und Halbwertspotentialen dargestellt.



**Anhang-Abbildung 2:** CVs von Ferrocen in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeits/ THF-Lösungen (100 mM/mL). Die CV-Messungen wurden in einem Spannungsfenster von  $\pm 1 \text{ V}$  aufgenommen, mit einer Vorschubspannung von 100 mV/s, einem aufgerollten Draht als Platin-Gegenelektrode, einem ITO-Substrat als Arbeitselektrode und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode.

### 7.1.2 Cyclovoltamogramme der 100 mM/mL ionischen Flüssigkeiten/ THF-Lösungen

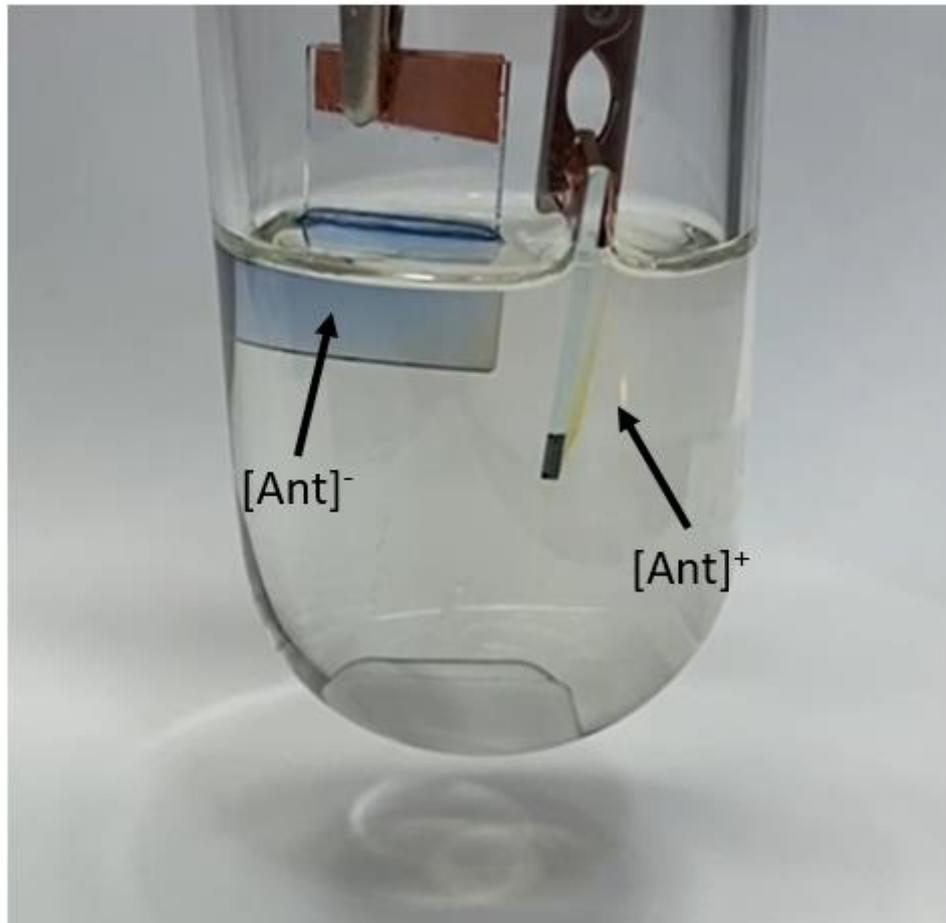
Um zu verifizieren, dass die ionischen Flüssigkeiten/ THF-Lösungen in dem betrachteten Spannungsbereich stabil sind, wurden cyclovoltametrische Untersuchungen an den ionischen Flüssigkeiten/ THF-Lösungen durchgeführt. Die dazugehörigen CVs sind in Anhang-Abbildung 3 aufgetragen und zeigen keine Zersetzungsprozesse. Von allen CVs wurden drei Zyklen aufgenommen, in denen sich die Daten nicht verändert haben. Dies deutet darauf hin, dass die Lösungen für das ausgewählte Spannungsfenster eine ausreichende Stabilität aufweisen. Für positive Spannungen verhalten sich alle ionischen Flüssigkeiten ähnlich, bei negativen Spannungen lassen sich für die [MOEDEA]- und [BMPYR]-Proben ähnliche Redoxverhalten beobachten. Die [BMIM]-Probe weist bei negativen Spannungen die schmalste Strom-Spannungshysterese mit dem stärksten Stromanstieg unter hohen Spannungen auf.



**Anhang-Abbildung 3:** CVs der ionischen Flüssigkeiten/ THF-Lösungen (100 mM/mL). Die CV-Messungen wurden in einem Spannungsfenster von  $\pm 3$  V aufgenommen, mit einer Vorschubspannung von 100 mV/s, einem aufgerollten Draht als Platin-Gegenelektrode, einem ITO-Substrat als Arbeitselektrode und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode (welches gegen das Halbwertspotential von Ferrocen referenziert wurde).

### 7.1.3 Simultane Oxidation und Reduktion von Anthracen in einer 100 mM/mL Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/ THF-Lösung

Aufgrund der weltweiten Corona-Notlage waren die verwendeten ionischen Flüssigkeiten im letzten Jahr nicht mehr erhältlich. Um zu zeigen, dass die Komplexbildung von Anthracen mit den jeweiligen Gegenionen zeitgleich stattfindet, wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Ersatz-Vergleichselektrolyt verwendet (siehe Anhang-Abbildung 4).

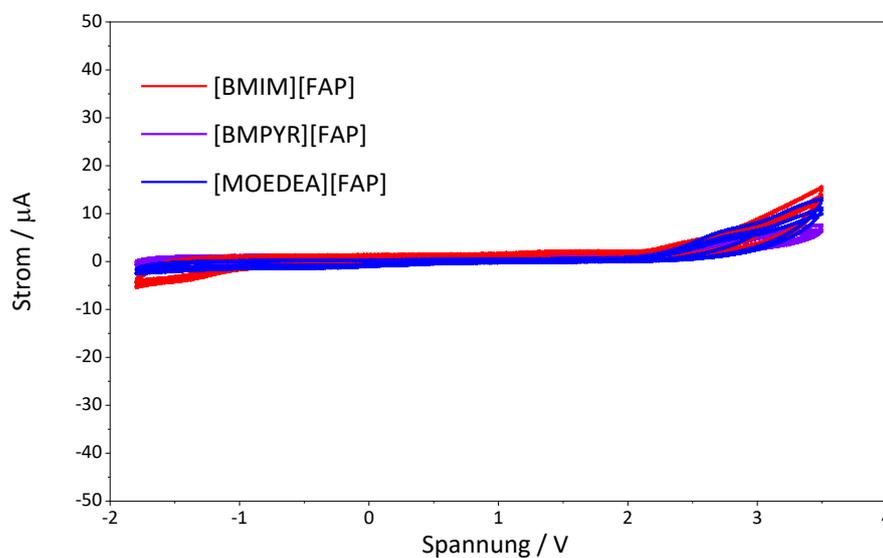


**Anhang-Abbildung 4:** Foto von der Anthracen-Radikalsalzkomplex-Bildung an einer ITO-Anode und -Katode unter einer Spannung von +3 V in einer 100 mM/mL Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat/ THF-Lösung.

In Anhang-Abbildung 4 ist zu erkennen, dass sich bei 3 V sowohl der blaue Anthracen-Anion-Radikalkomplex als auch ein gelber Anthracen-Kationradikalkomplex ausbildet. Zudem ist zu erkennen, dass die Radikalkomplexe von der Elektrodenoberfläche desorbieren und die Kristallisierung der Komplexe mit einer ITO-Elektrode nicht stattfindet.

#### 7.1.4 Cyclovoltamogramme der Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen ohne Anthracen

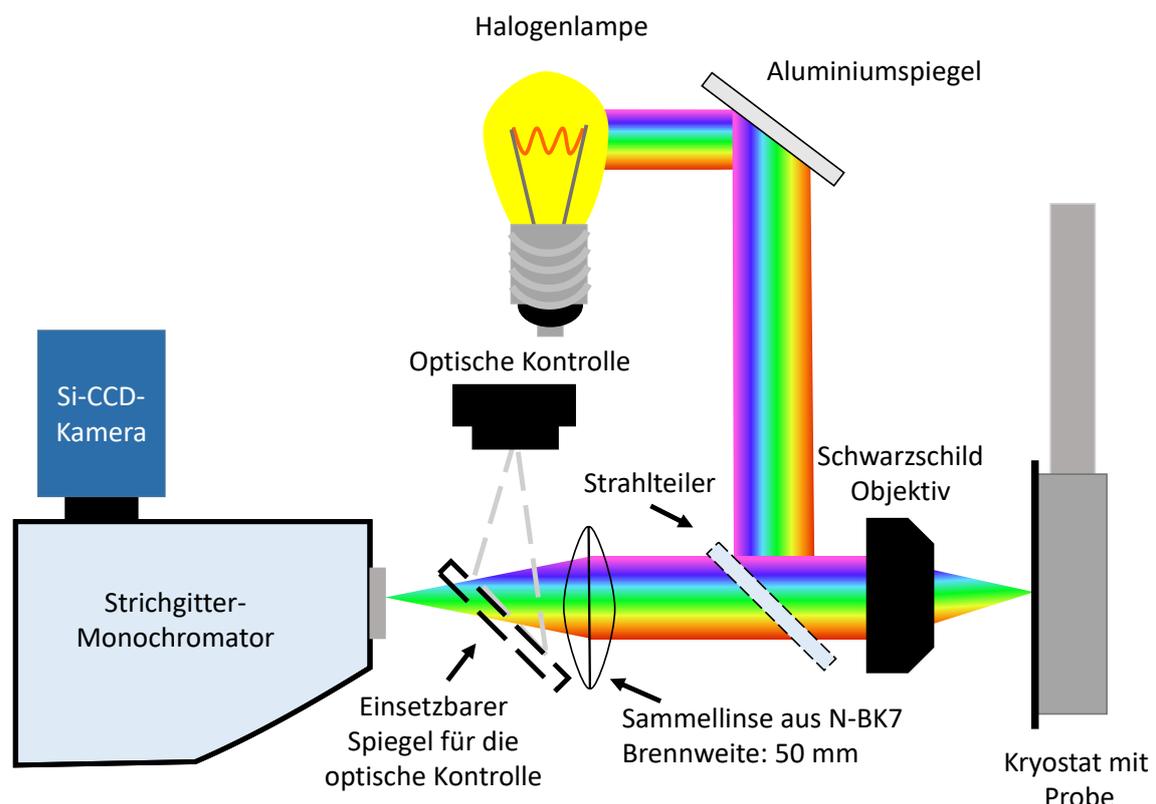
Äquivalent zu den CV-Messungen der ionischen Flüssigkeiten/ THF-Lösungen ohne Anthracen, wurde auch eine cyclovoltametrischen Untersuchung an den Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen ohne Anthracen durchgeführt. Die dazugehörigen CVs sind in Anhang-Abbildung 5 aufgetragen. Die CVs der Polymer-Gel-Elektrolyte zeigen im Vergleich zu den Flüssigelektrolyten eine bessere Stabilität auf, was anhand der flacheren CV-Hysterese zu erkennen ist. Von allen CVs wurden drei Zyklen aufgenommen, in denen sich die CVs nicht verändert haben. Dies deutet darauf hin, dass die Polymer-Gel-Elektrolyte für das ausgewählte Spannungsfenster eine ausreichende Stabilität aufweisen. Für positive und negative Spannungen verhalten sich alle Polymer-Gel-Elektrolyt-Proben ähnlich.



**Anhang-Abbildung 5:** CV-Messungen der Polymer-Gel-Elektrolyt-Zellen mit den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration, mit einer ITO-Arbeits- und Gegenelektrode, einem Spannungsfenster zwischen  $-1,8\text{ V}$  bis  $3,5\text{ V}$  und einer Vorschubspannung von  $100\text{ mV/s}$ .

## 7.2 Aufbau der Mikroreflexion

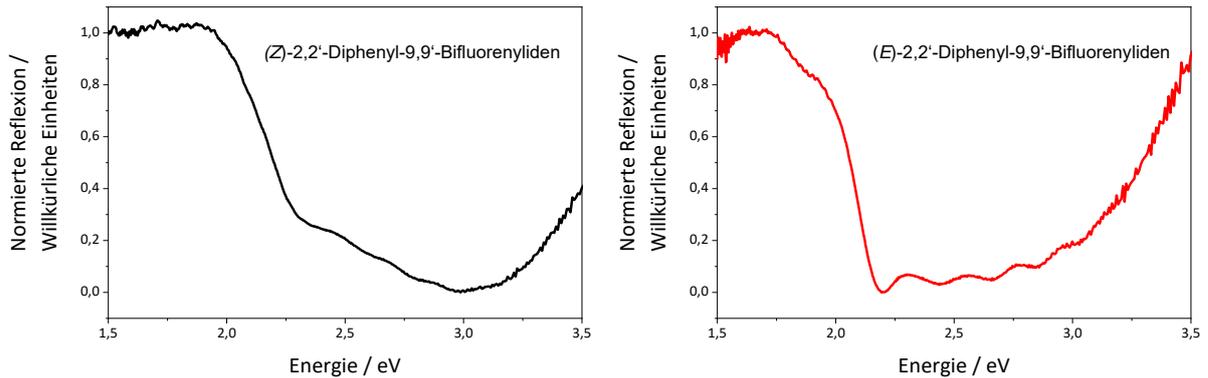
Der schematische Messaufbau, der für die Aufnahme der Mikroreflexionsspektren genutzt wurde, ist in Anhang-Abbildung 6 dargestellt. Der Aufbau besteht aus einer Halogenlampe als Lichtquelle, deren Strahlung über Spiegel und einem Strahlteiler mit einem Schwarzschildobjektiv auf die Proben fokussiert wird. Das reflektierte Licht wird mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Mithilfe eines einsetzbaren Spiegels und einer Webcam, die als optische Kontrolle dient, konnte überprüft werden, ob die Probe im Fokus liegt. Das Reflexionsspektrum wurde mithilfe einer Silizium-CCD-Kamera (Andor 420-OE) aufgenommen. Die Proben befanden sich in einem Kryostaten, um temperaturabhängige Messungen durchzuführen.



Anhang-Abbildung 6: Messaufbau für mikroskopische Reflexionsmessungen.

### 7.2 1 Mikroreflexionsspektren der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

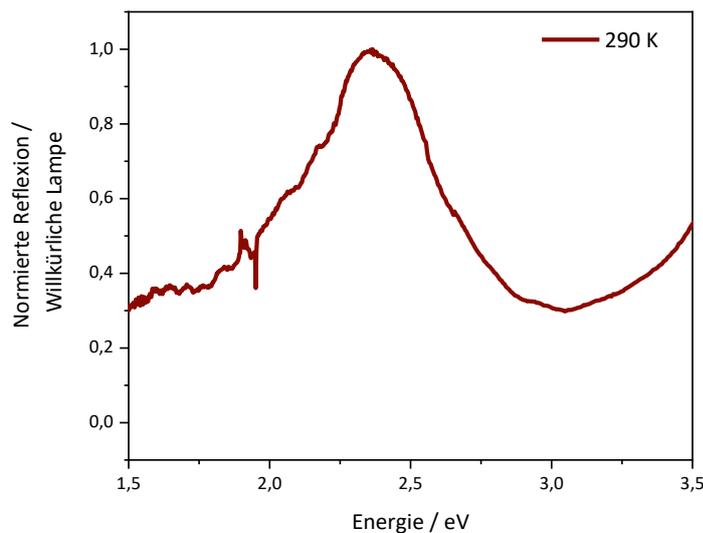
Die Mikroreflexionsspektren der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle sind in Anhang-Abbildung 7 dargestellt. Als Reflexionsreferenz wurde ein (100)-Siliziumsubstrat verwendet. In Anhang-Abbildung 7 ist zu erkennen, dass sowohl das (*E*)- als auch das (*Z*)-Isomer breite Absorptionsbanden besitzen. Der Einsatzpunkt der Absorption ist für das (*Z*)-Isomer blauverschoben im Vergleich zum (*E*)-Isomer. Zudem besitzt das (*Z*)-Isomer zwei Absorptionsmaxima (Reflexionsminima), bei ca. 2,25 eV und 3,00 eV. Wohingegen das (*E*)-Isomer nur ein Absorptionsmaximum bei ca. 2,20 eV besitzt.



**Anhang-Abbildung 7:** Graphische Gegenüberstellung der Reflexionsspektren der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle bei 290 K. Die Isomere sind durch unterschiedlichen Farben markiert, schwarz für das (*Z*)-Isomer und rot für das (*E*)-Isomer.

## 7.2 2 Mikroreflexionsspektren von (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristallen unter Verwendung einer Deuteriumlampe

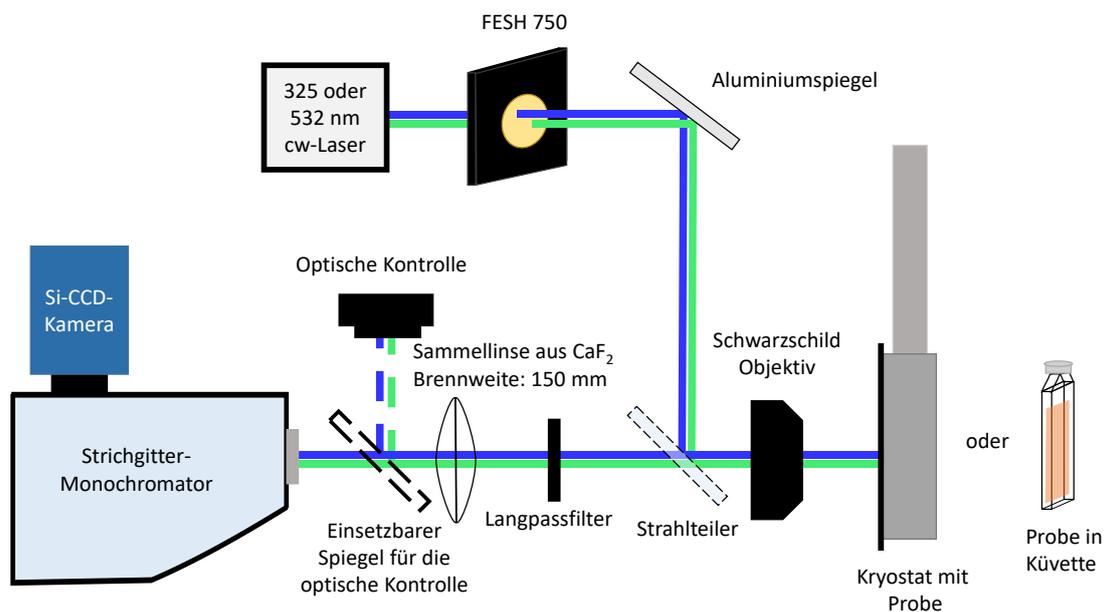
Alle Reflexions- und Absorptionsmessungen an den 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene wurden mit einer Wolfram-Halogenlampe als Lichtquelle aufgenommen, sowohl für Festkörper als auch für Lösungen, da mit der Deuteriumlampe PL der (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle angeregt wird. Ein Reflexionsspektrum, das mit einer Deuteriumlampe aufgenommen wurde, ist in Anhang-Abbildung 8 gezeigt. Im aufgenommenen Reflexionsspektrum ist die breite PL der (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristalle zwischen 1,2 und 2,8 eV zu erkennen. Das PL-Maximum liegt bei ca. 2,25-2,30 eV. Im dargestellten normierten Reflexionsspektrum (siehe Anhang-Abbildung 8) wurde das Spektrum auf das PL-Maximum normiert.



**Anhang-Abbildung 8:** Reflexionsspektrum (PL-Spektrum) von (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristallen bei 290 K.

### 7.3 Aufbau des Raman-Mikroskops

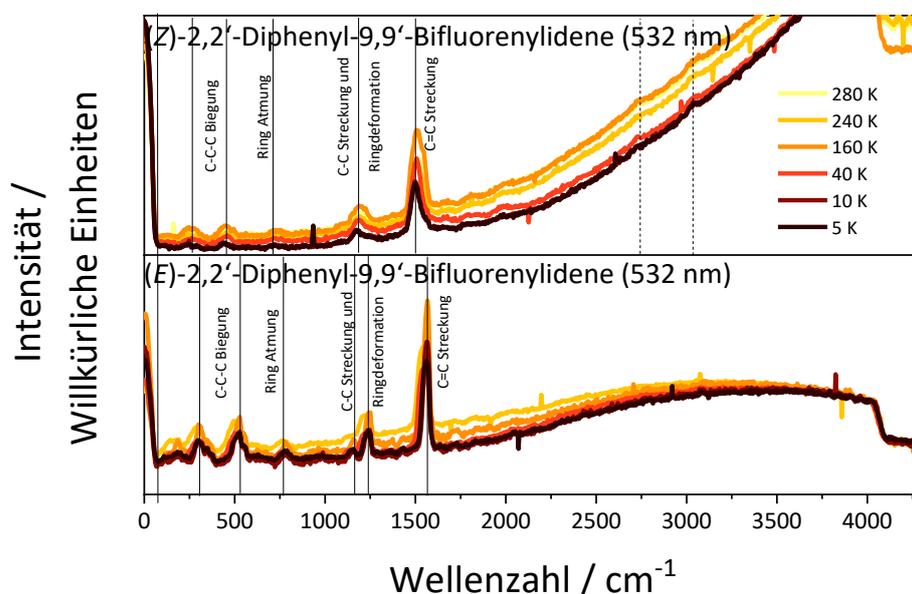
Der Aufbau des verwendeten Raman-Mikroskops ist in Anhang-Abbildung 9 dargestellt. Als Lichtquellen wurde entweder ein 532 nm oder ein 325 nm cw-Laser verwendet. Über mehrere Spiegel und auf die jeweiligen Wellenlängen spezifizierte Strahlteiler wurde der für die Raman-Messung verwendete Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Der reflektierte Strahl transmittiert teilweise durch den Strahlteiler und wird durch einen auf die Wellenlänge spezifizierten Langpassfilter geleitet. Die Reststrahlung wurde über eine Sammellinse auf den Spalt des Monochromators (Oriel 74086 Cornerstone) fokussiert. Um die Spektren aufzunehmen, wurde eine CCD-Kamera von Andor (Model 420-OE) verwendet. Die Proben befanden sich in einem Kryostaten, weshalb temperaturabhängige Messungen durchgeführt werden konnten oder in einer speziellen Küvettenhalterung, um in Lösung Raman-Messungen durchführen zu können. Mithilfe eines einsetzbaren Spiegels und einer Webcam (optische Kontrolle) konnte kontrolliert werden, ob die Proben richtig einjustiert sind.



Anhang-Abbildung 9: Messaufbau für das verwendete Raman-Mikroskop.

### 7.3.1 Raman-Spektren der (E)-/ (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

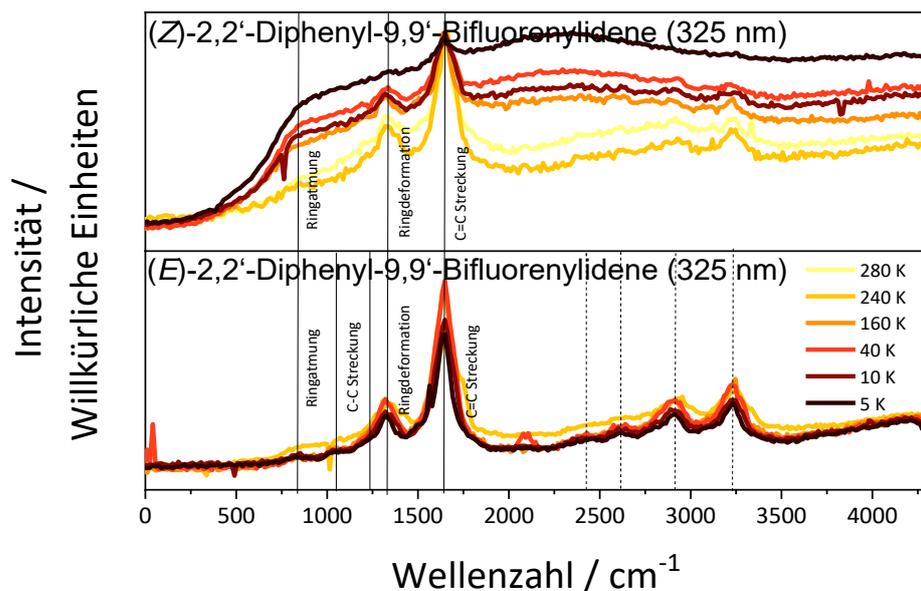
Die temperaturabhängigen Raman-Spektren der (E)-/ (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle mit einem 532 nm Anregungslaser sind in Anhang-Abbildung 10 gegenübergestellt. Innerhalb der Temperaturmessreihe konnte keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Das (E)- und (Z)-Isomer besitzen ähnliche Raman-Moden, allerdings sind die Moden des (E)-Isomer schärfer und geringfügig hochenergetischer.



**Anhang-Abbildung 10:** Vergleich der Raman-Spektren von den (E)-/ (Z)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristallen. Die entsprechenden Temperaturen sind durch unterschiedliche Farben markiert und aufsteigend angeordnet. Die Messungen wurden mithilfe eines 532 nm cw-Lasers bei einer Leistung von 0,1 mW durchgeführt.

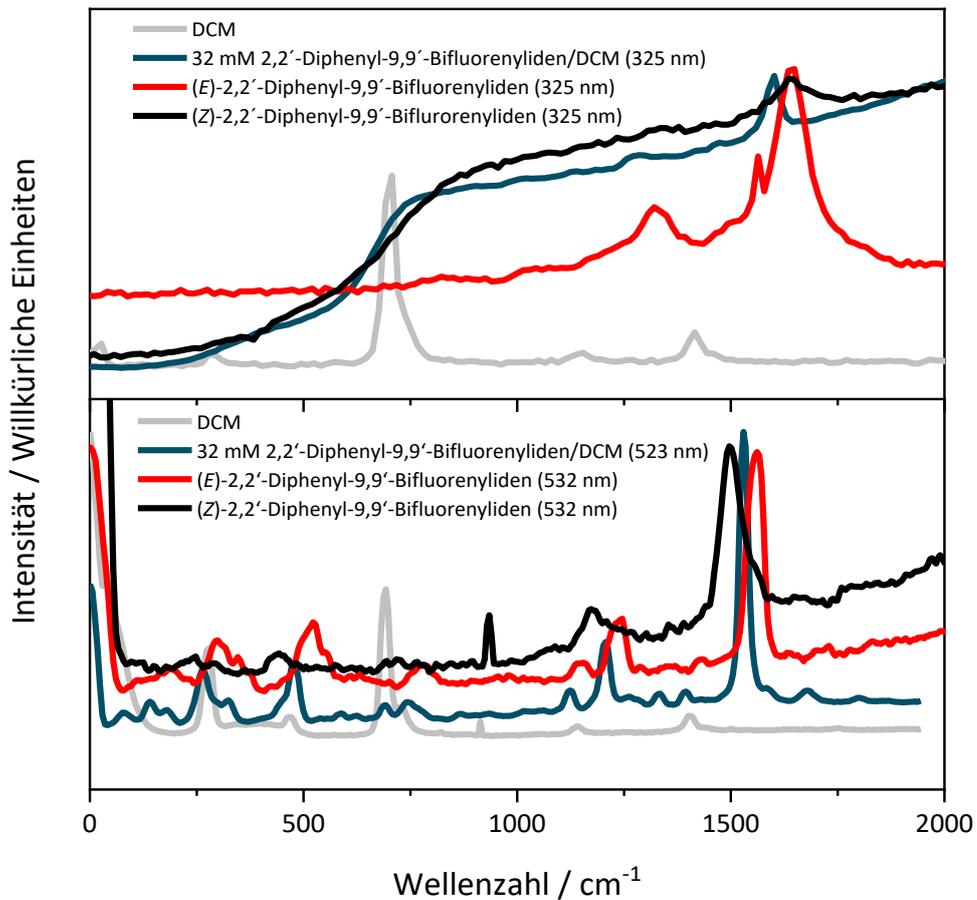
Die beobachteten Raman-Moden lassen sich den charakteristischen Kohlenstoff-Raman-Moden zuordnen. Die Moden zwischen  $250$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  gehören zu C-C-C-Biegungsschwingungen, die Moden um  $750\text{ cm}^{-1}$  zu Ringatmungsschwingungen, die Moden zwischen  $1100$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  gehören zu C-C-Streck- und Ringdeformationsschwingungen. Die Moden zwischen  $1500$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  sind zugehörig zu C=C Streckschwingungen, welche in diesen Fall zu der zentralen beweglichen Doppelbindung gehören.<sup>141-145</sup>

Wird der 325 nm Laser für die Anregung verwendet, werden die Isomer-Kristalle im angeregten Zustand gemessen. Die Raman-Spektren der angeregten Moleküle sind in Anhang-Abbildung 11 aufgetragen. Die C-C-C-Biegungsschwingung sind nicht mehr zu erkennen. Alle anderen Moden weisen eine Verschiebung zu höheren Energien auf. Zudem sind vibronische Oberschwingungen der Kohlenstoff-Banden bei deren doppelten Energien zu beobachten.<sup>144,145</sup> Die Verschiebung der Schwingungsmoden im Vergleich zu Anhang-Abbildung 10 deutet darauf hin, dass während des Anregungsprozesses eine strukturelle Änderung abläuft.



**Anhang-Abbildung 11:** Vergleich der Raman-Spektren von den (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristallen. Die entsprechenden Temperaturen sind durch unterschiedliche Farben markiert und aufsteigend angeordnet. Die Messungen wurden mithilfe eines 325 nm cw-Lasers bei einer Leistung von 0,1 mW durchgeführt.

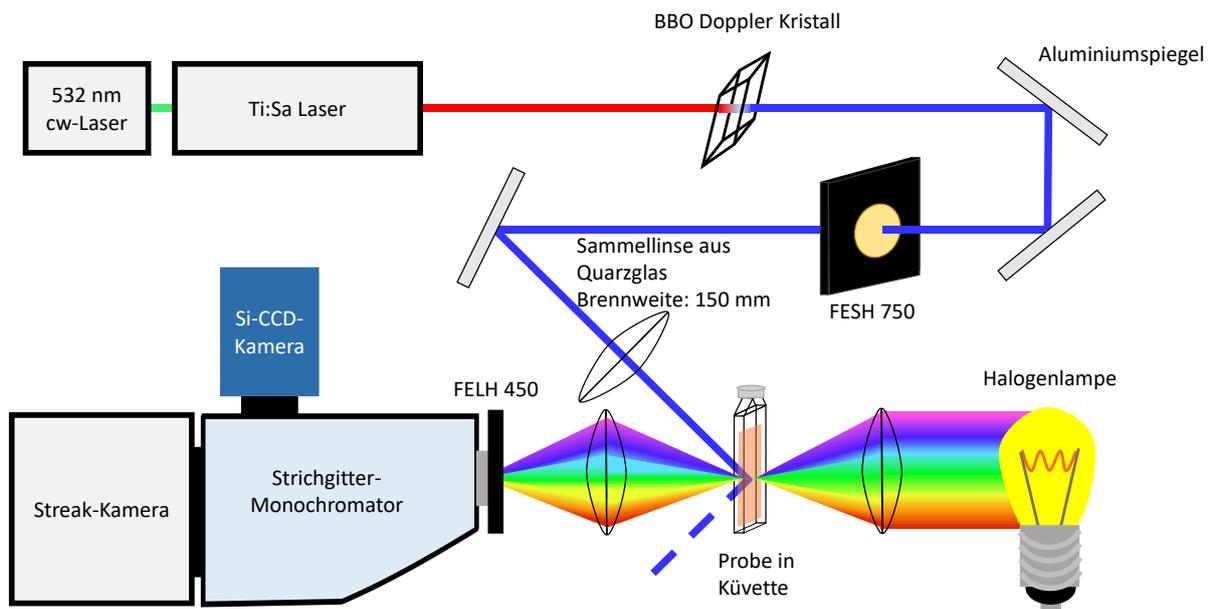
Da es für den UV-Bereich keine idealen Optiken gibt, wurden die Raman-Daten lediglich im Anhang aufgeführt. Um zu überprüfen, ob in Lösung ähnliche Prozesse stattfinden wie im Festkörper, wurden die Raman-Messungen mit einer 32 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene/ DCM-Lösung mit 325 und 532 nm als Anregungslaser durchgeführt. Die Raman-Spektren in Lösung sind in Anhang-Abbildung 12 zusammen mit den Raman-Spektren für DCM sowie der (*E*)- und (*Z*)-Isomere gegenübergestellt. In der oberen Abbildung sind die Spektren aufgetragen, die mit einem 325 nm Laser gemessen wurden. In der unteren Abbildung sind die Spektren dargestellt, welche mit einem 532 nm Laser aufgenommen wurden. In Anhang-Abbildung 12 ist zu erkennen, dass die DCM-Signale von den Schwingungsbanden des 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene unterschieden werden können. Zudem ist erkennbar, dass die Vibrationsmoden der 32 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene/ DCM-Lösung unter der Verwendung eines 532 nm Lasers zwischen den Moden der (*E*)- und (*Z*)-Isomere liegen. Da das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene in Lösung als Isomergemisch vorliegt, entspricht diese Beobachtung dem erwarteten Verhalten. Die Vibrationsmoden der 32 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene/ DCM-Lösung mit dem 325 nm Laser wiederum sind im Vergleich zu den (*E*)-/ (*Z*)-Isomeren zu niedrigeren Energien verschoben, liegen aber im Vergleich zu den Messungen mit dem 532 nm Laser ebenfalls in einem energetisch höheren Bereich. Da in Lösung keine sterische Hinderung für die Umstrukturierung der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Moleküle vorliegt, können sich die 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Moleküle nach einer Anregung umstrukturieren. Im Kristall sind die Moleküle in einer festen Struktur eingebaut, sodass sich die Moleküle nach einer optischen Anregung nur sehr begrenzt bewegen können.



**Anhang-Abbildung 12:** Vergleich der Raman-Spektren von den (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristallen mit DCM und einer 32 mM 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene/ DCM-Lösung. Als Laser wurde entweder ein 325 nm (oberer Abbildung) oder 532 nm cw-Laser (untere Abbildung) verwendet. Die DCM Spektren sind durch eine graue Linie markiert, die Spektren des (*E*)-Isomers durch eine rote Linie, die des (*Z*)-Isomers durch eine schwarze und die der 32 mM Lösung durch eine dunkelblaue Linie.

## 7.4 Aufbau makro-TR-PL und Absorption

Der schematische Messaufbau, der für die Aufnahmen der Absorptions-, zeitintegrierten PL- und der Subnanosekunden zeitaufgelösten PL-Spektren genutzt wurde, ist in Anhang-Abbildung 13 dargestellt. Der Aufbau besteht aus zwei Armen, dem Absorptions- und dem PL-Strang. Die Absorptionsmessungen in diesem Messaufbau finden in Transmission statt. Dabei dient eine Halogenlampe als Lichtquelle, deren Strahlung mit einer achromatischen Linse (Sammellinse) aus Quarzglas und einer Brennweite von 150 mm auf die Küvette fokussiert. Die Küvetten wurden mit einer selbstgebauten Halterung fixiert. Das transmittierte Licht wurde mit einer identischen Linse auf den Spalt des Monochromators fokussiert. Die Absorptionsspektren wurden mithilfe einer Silizium-CCD-Kamera (Ando DU420-OE) aufgenommen.

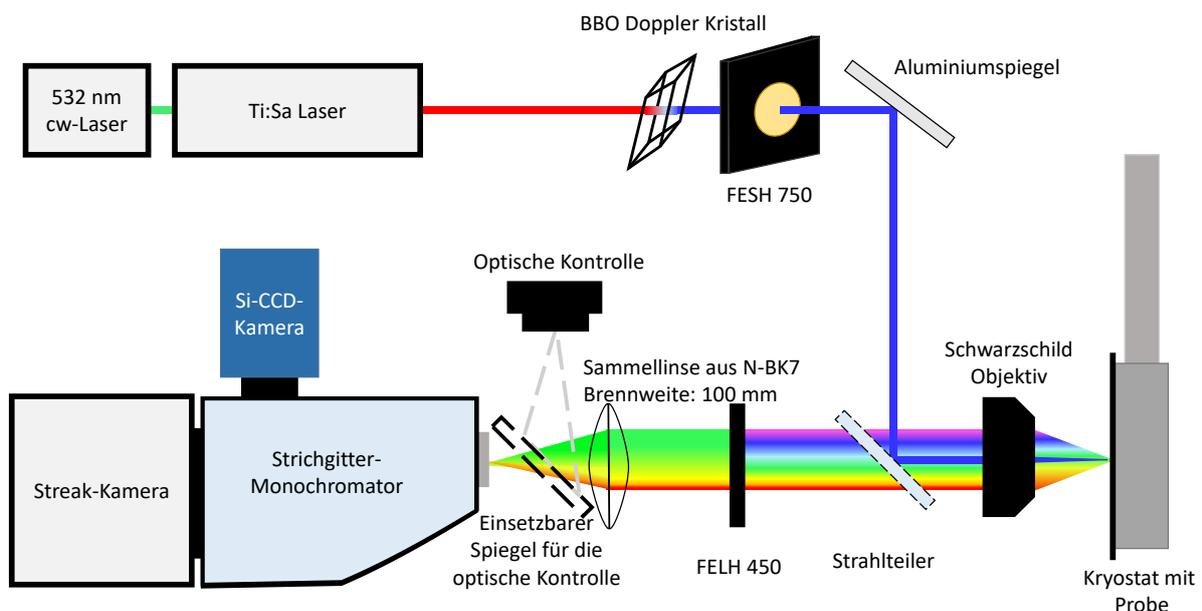


**Anhang-Abbildung 13:** Messaufbau für die makroskopischen Absorptions-, zeitintegrierten PL- und Subnanosekunden zeitaufgelösten PL-Messungen.

Für den PL-Arm wurde ein gepulster Ti:Sa-Laser (Spectra-Physics Tsunami HP) als Lichtquelle verwendet. Der Ti:Sa erzeugt ca. 100 fs Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 1,55 eV (800 nm) und einer Repetitionsrate von 78 MHz. Die Anregungswellenlänge von 3,10 eV (400 nm) wurde durch Frequenzverdopplung der 1,55 eV Pulse mithilfe eines BBO-Kristalls erzeugt. Über mehrere Aluminiumspiegel und einer achromatischen Sammellinse aus Quarzglas mit einer Brennweite von 150 mm (Sammellinse 1) wurde der Strahl auf die Küvette fokussiert. Die Strahlung der resultierenden PL wurden mit Sammellinse 2 ebenfalls auf den Eingang justiert. Um die Reststrahlung des fundamentalen Lasers zu entfernen, wurde ein 750 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH 750) im Anregungspfad verwendet. Das Streulicht des frequenzverdoppelten Lasers wurde mit einem 450 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH 450) im Anregungspfad unterdrückt. Um die zeitintegrierten Spektren aufnehmen zu können, wurde eine Silizium-CCD-Kamera (Ando DU420-OE) und für die zeitaufgelösten PL-Spektren eine Streak-Kamera (Hamamatsu C13440) verwendet. Bei dem verwendeten Gittermonochromator handelt es sich um eine Andor Kymera 328i Gittermonochromator.

## 7.5 Aufbau der Mikro TR-PL

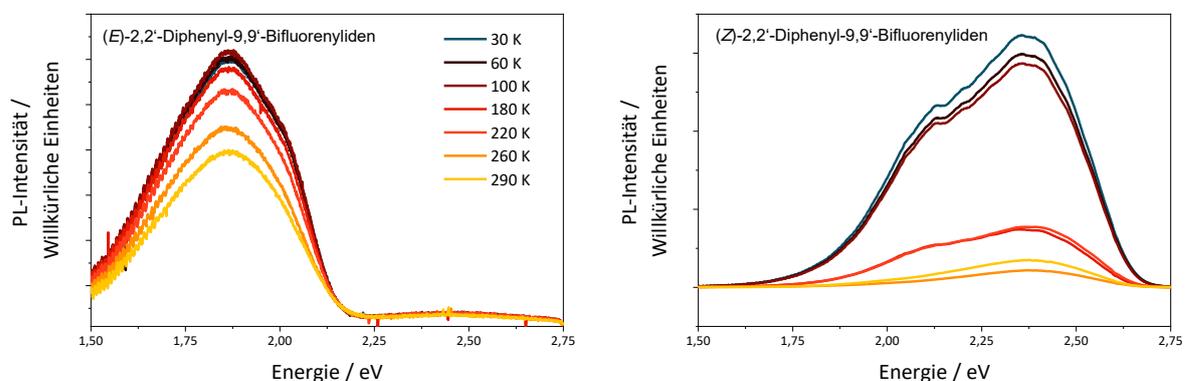
Der schematische Aufbau der Mikro-PL, welche für die Aufnahmen der zeitintegrierten PL- und der Subnanosekunden-zeitaufgelösten-PL-Spektren genutzt wurde, ist in Anhang-Abbildung 14 abgebildet. Für den Subnanosekunden mikro-TR-PL-Aufbau wurde der gepulste Ti:Sa-Laser (Spectra-Physics Tsunami HP) als Lichtquelle verwendet (wie für die makro TR-PL-Aufnahmen im Subnanosekundenbereich (Anhang-Abbildung 13)). Die Strahlung des Ti:Sa wurde ebenfalls durch Frequenzverdopplung der 1,55 eV Pulse mithilfe eines BBO-Kristalls auf 3,10 eV eingestellt. Über mehrere Aluminiumspiegel, einen Strahlteiler und ein Schwarzschildobjektiv wurde die Laserstrahlung auf eine Probe fokussiert, welche sich in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten befand. Das Schwarzschildobjektiv erzeugt aus der PL einen kollimierten Lichtstrahl, welcher teilweise durch den Strahlteiler transmittiert und mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Gittermonochromators (Andor Kymera 328i) einjustiert wurde. Um die Reststrahlung des fundamentalen Lasers zu entfernen, wurde ein 750 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH 750) im Anregungspfad verwendet. Das Streulicht des energiegedoppelten Lasers wurde mit einem 450 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH 450) im Anregungspfad unterdrückt. Um die zeitintegrierten Spektren aufzunehmen, wurde eine Silizium-CCD-Kamera ((Ando DU420-OE)) und für die zeitaufgelösten-PL-Spektren eine Streak-Kamera von Hamamatsu (Model C13440) verwendet. Da sich die Proben in einem Kryostaten befanden, war es möglich diese bei unterschiedlichen Temperaturen zu vermessen.



**Anhang-Abbildung 14:** Messaufbau für die mikroskopischen zeitintegrierten PL- und Subnanosekunden-zeitaufgelösten-PL-Messungen.

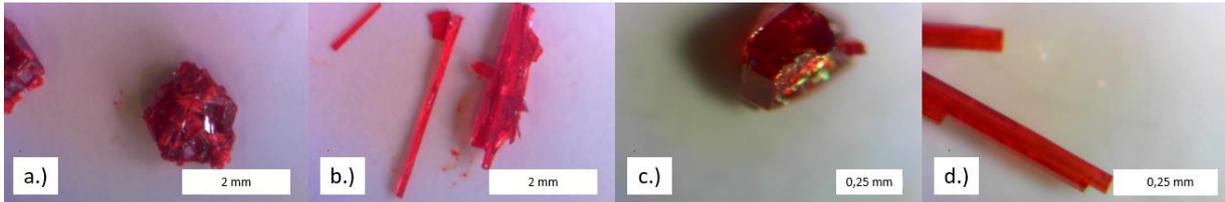
### 7.5.1 Temperaturabhängige PL-Messungen

Aus den temperaturabhängigen Messungen der zeitintegrierten PL-Spektren der (*E*)-Isomer-Kristalle ist ein Intensitätsverlust mit zunehmender Temperatur zu beobachten (Anhang-Abbildung 15, linke Abbildung), welcher mit thermischen Populations- und Schwingungseffekten verbunden ist. Im Falle der (*Z*)-Isomer-Kristalle ist ebenfalls ein Intensitätsverlust mit zunehmender Temperatur zu beobachten (Anhang-Abbildung 15, rechte Abbildung). Allerdings ist im Falle der (*Z*)-Isomer-Kristalle bei niedrigen Temperaturen eine zusätzliche Emission zu zwischen 2,00 und 2,10 eV zu erkennen. Der Ursprung der zusätzlichen Emission der (*Z*)-Isomer-Kristalle wurde in den weiterführenden Experimenten auf strukturelle Inhomogenität der Kristalle zurückgeführt. Die Emissionsverschiebung der (*Z*)-Isomere entspricht derselben Verschiebung, die auch an den polaritätsabhängigen PL-Messungen in Lösung beobachtet wurde (Abbildung 55 a.)). Diese ähnliche spektrale Änderungen lassen die Hypothese zu, dass es in den (*Z*)-Isomer-Kristallen strukturelle Inhomogenität gibt, die mit Verzerrungen der Molekülstruktur verbunden sind und das beobachtete Emissionsverhalten (Anhang-Abbildung 15, rechte Abbildung) erzeugen.



**Anhang-Abbildung 15:** Vergleich der zeitintegrierten PL-Spektren von den (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene-Kristallen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die entsprechenden Temperaturen sind durch unterschiedliche Farben markiert und in aufsteigender Reihenfolge geordnet. Für die Anregung der Proben wurde ein gedoppelter Ti:Sa-Laser bei einer Anregungsenergie von 3,10 eV und einer Repetitionsrate von 78 MHz verwendet. Für das (*Z*)-Isomer betrug die Leistungsdichte ca. 310 W/cm<sup>2</sup> und für das (*E*)-Isomer ca. 600 W/cm<sup>2</sup>.

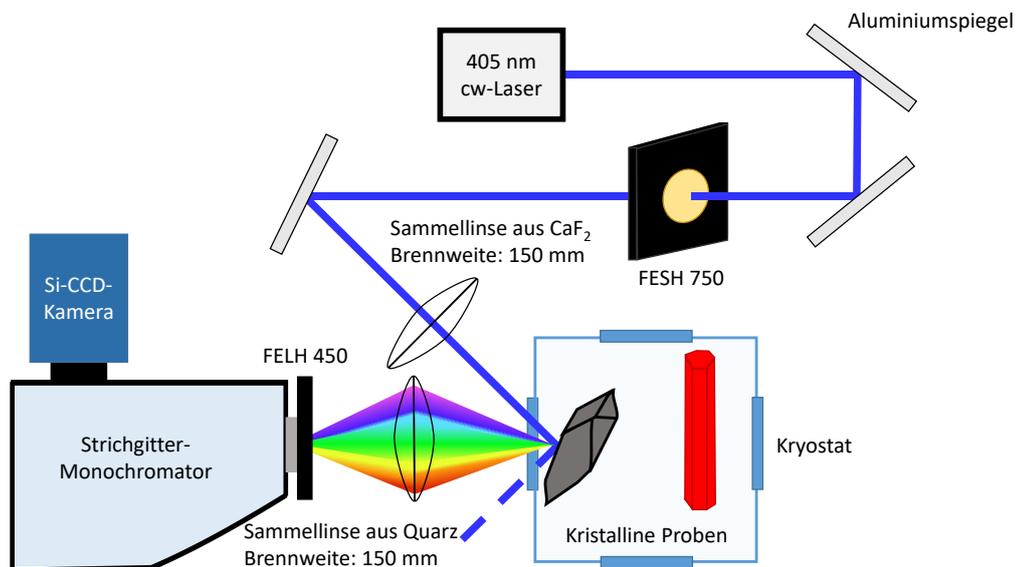
Im Gegensatz zu dem (*E*)-Isomer kristallisiert das (*Z*)-Isomer nicht phasenrein aus, weshalb es notwendig war das 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene mithilfe einer Chromatographiesäule in seine Isomer-Komponenten aufzutrennen. Die über Säulenchromatographie getrennten Isomer-Lösungen wurden für die Kristallzucht weiterverwendet, um reinere Proben herzustellen. In Anhang-Abbildung 16 a.) und b.) sind Bildaufnahmen der Kristalle, welche ohne Aufreinigung gezüchtet wurden und in c.) und d.) Bilder von Proben, welche aus den aufgetrennten Lösungen gezüchtet wurden, abgebildet.



**Anhang-Abbildung 16:** Gegenüberstellung der Mikroskopie-Aufnahmen von den Kristallen der 2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenylidene (*E*)-/ (*Z*)-Isomer-Kristalle. a.) (*Z*)-Isomer-Kristall gezüchtet aus einer nicht gereinigten Lösung. b.) (*E*)-Isomer-Kristall gezüchtet aus einer nicht gereinigten Lösung. c.) (*Z*)-Isomer-Kristall gezüchtet aus einer gereinigten Lösung. d.) (*E*)-Isomer-Kristall gezüchtet aus einer gereinigten Lösung.

## 7.6 Aufbau der Makro-cw-PL und Absorption

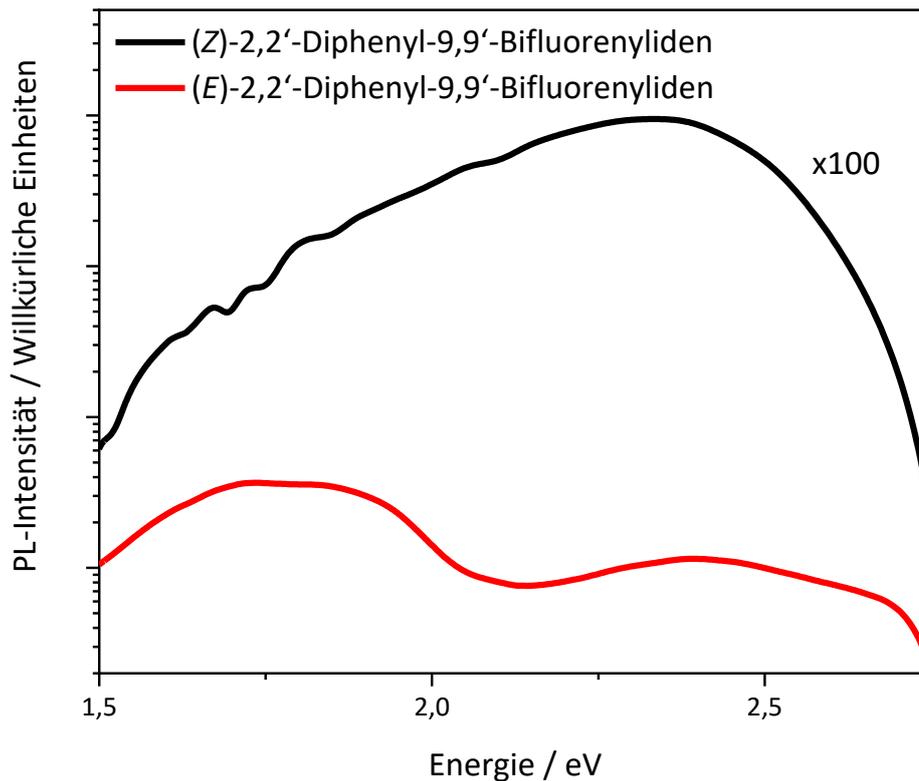
Um zu überprüfen, ob die niederenergetische PL unterhalb von 2 eV auf nichtlinearen Effekten basiert, wurden die Emissionseigenschaften ebenfalls mit einem 3,06 eV (405 nm) cw-Laser untersucht. Der dafür verwendete Aufbau ist schematisch in Anhang-Abbildung 17 dargestellt. Der Laserstrahl wurde über mehrere Aluminiumspiegel und einer  $\text{CaF}_2$ -Sammellinse (Brennweite 150 mm) auf die Proben fokussiert, welche sich in einem Kryostaten befanden. Mithilfe einer Quarz-Sammellinse (Brennweite 150 mm) wurde die Emission auf die Öffnung des Gittermonochromators (Triax 320) einjustiert. Um unerwünschte Laseremissionen zu unterdrücken, wurde ein 750 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH 750) im Anregungspfad verwendet. Das Streulicht des verwendeten cw-Lasers wurde mit einem 450 nm Langpassfilter (Thorlabs FELH 450) im Anregungspfad unterdrückt. Um die zeitintegrierten Spektren aufzunehmen, wurde eine Silizium-CCD-Kamera (Ando DU420-OE) verwendet. Da sich die Proben in einem Kryostat befanden, war es möglich diese bei unterschiedlichen Temperaturen zu vermessen.



**Anhang-Abbildung 17:** Messaufbau für die makroskopischen-zeitintegrierten-PL-Messungen unter Verwendung eines Dauerstrichlasers.

### 7.6.1 Dauerstrich PL-Spektren der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle

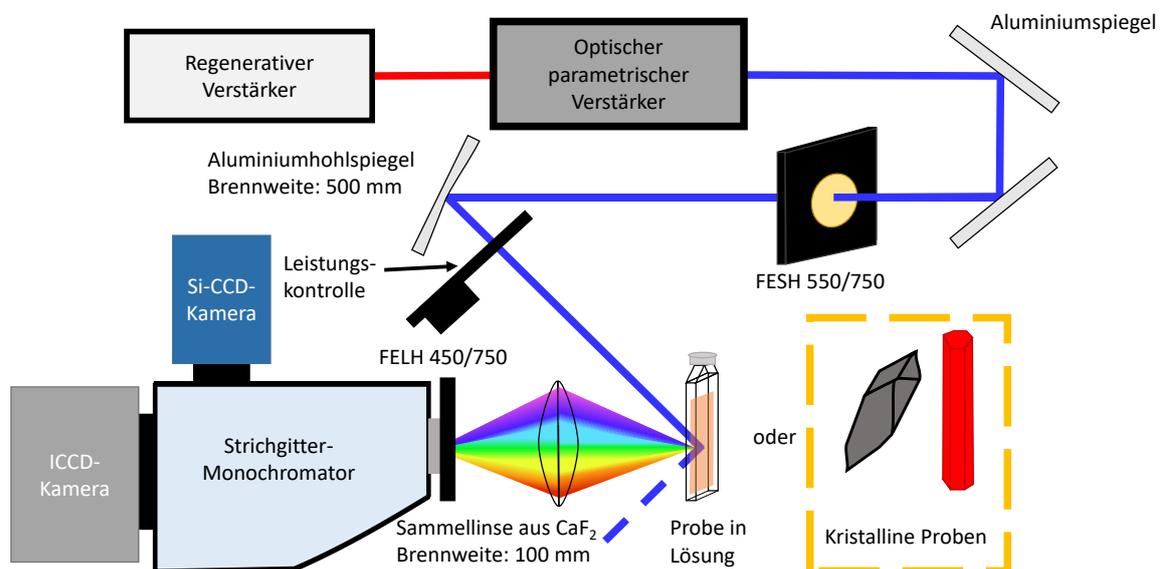
In Anhang-Abbildung 18 sind die PL-Spektren der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle gegenübergestellt, die mit einem 3,06 eV Dauerstrichlaser erzeugt wurden. Sowohl für die (*Z*)- als auch für die (*E*)-Isomer-Kristalle lassen sich dieselben Emissionen beobachten, die auch durch die Anregung mit einem gepulsten Laser zu beobachten sind. Da unter einer Anregung mit einem Dauerstrichlaser und einem gepulsten Laser mit hoher Repetitionsrate dieselben Spektren beobachtet werden, handelt es sich bei den Emissionen weder um Defektrekombinationen, noch um nichtlineare Effekte.



**Anhang-Abbildung 18:** Graphische Gegenüberstellung der dauerstrich PL-Spektren der (*E*)-/ (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden-Kristalle bei 290 K unter einer Anregungsdichte von 7000 mW/cm<sup>2</sup> und einer Anregungsenergie von 3,06 eV. Die Emission des (*Z*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden ist durch eine schwarze Linie und die Emission des (*E*)-2,2'-Diphenyl-9,9'-Bifluorenyliden durch eine rote Linie markiert.

## 7.7 Aufbau des Setups für die zeitaufgelösten-PL-Spektren (Zeitskala > 3 Nanosekunden) und der PLE-Spektren

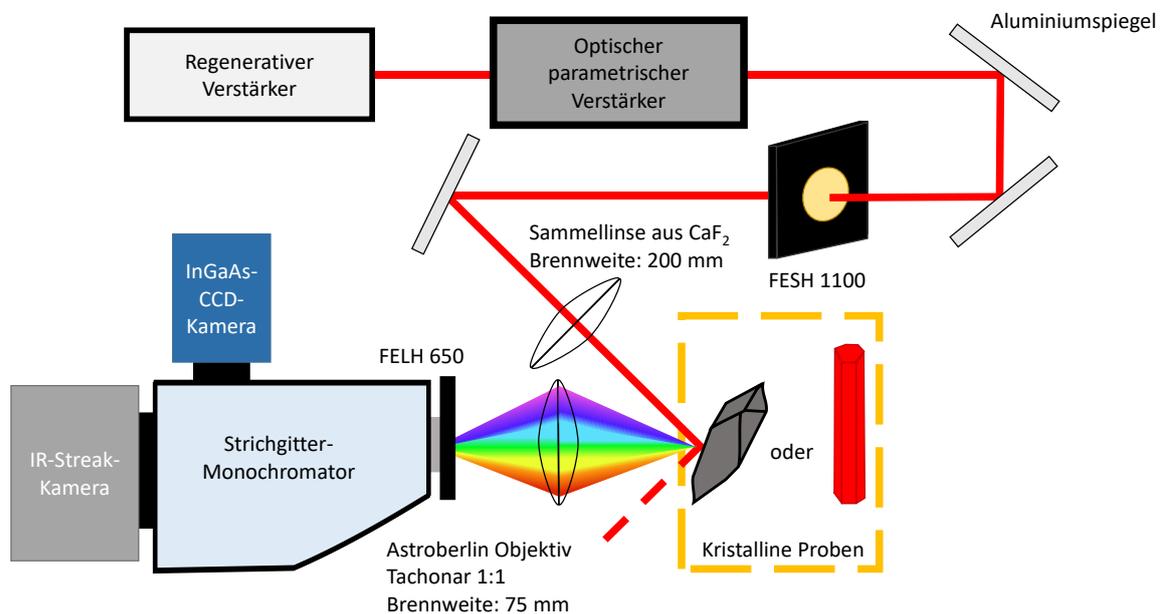
In diesem Messaufbau wurde ein optisch parametrischer Verstärker (Lightconversion TOPAS), der durch einen 800 nm regenerativen Ti:Sa Verstärker (Spectra-Physics Solstice Ace) gepumpt wird, genutzt. Die Pulse hatten eine Länge von etwa 50 fs und eine Wiederholrate von 5 kHz. Um eine Photonenenergie von 2,88 eV (430 nm) bis 3,10 eV (400 nm) zu erzeugen, wurde eine Frequenzverdopplung (Lightconversion NIRUVIS) genutzt. Über mehrere Aluminiumspiegel und einen Aluminiumhohlspiegel mit einer Brennweite von 500 mm wurde der Strahl auf die Probe fokussiert, welche sich entweder gelöst in einer Küvette befand oder als Kristall montiert an einer Halterung. Die Emissionsprozesse wurden mit einer Sammellinse aus  $\text{CaF}_2$  (Brennweite 100 mm) auf den Eingang des Gittermonochromators (Andor Kymera 193i) einjustiert. Im Falle der zeitaufgelösten-Messung wurde eine ICCD-Kamera (Princeton Instruments PI-MAX 4) zur Detektion der zeitabhängigen PL-Zerfallsprozesse verwendet. Für die Messungen der zeitaufgelösten-PL wurde die Wellenlänge des Anregungslaserstrahls auf 425 nm (2,92 eV) geregelt. Um die fundamentale Strahlung abzuschneiden, wurde ein FESH 750 nm Filter und ein FELH 450 nm Filter in der Einkopplung verwendet. Im Falle der PLE-Messungen wurde die Wellenlänge der Anregungslaserstrahlung zwischen 3,10 und 1,70 eV (400 und 730 nm) variiert. In 5 nm Schritten wurden etappenweise die PL-Spektren mit einer Silizium-CCD-Kamera (Ando DU420-OE) aufgenommen und zu einem PLE-Spektrum zusammengefügt. Von 3,10 bis 2,88 eV (400 bis 430 nm) wurde ein 550 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH550) in den Anregungspfad gelegt und für die Messungen zwischen 2,88 und 1,70 eV (430 und 730 nm) wurde ein 750 nm Kurzpassfilter (Thorlabs FESH750) verwendet. In der Detektion wurde ein 750 nm Langpassfilter (FELH750) positioniert, um die PL unterhalb von 1,65 eV zu messen.



Anhang-Abbildung 19: Messaufbau für die zeitaufgelösten PL-Messungen (Zeitskala > 3ns) und der PLE-Messungen.

## 7.8 Aufbau des Setups für die zeitlich integrierte PL-Messung (Anregungsenergie 1,97 eV)

In diesem Aufbau wurde ein optisch parametrischer Verstärker (Lightconversion Orpheus-F), welcher sich auf eine beliebige Wellenlänge zwischen 250 und 2600 nm einstellen lässt und durch einen Nd:YAG Laser (Lightconversion Pharos) gepumpt wird, verwendet. Die Pulse haben eine Länge von etwa 120 fs und eine Wiederholrate von 100 kHz. Über mehrere Aluminiumspiegel und eine Sammellinse aus  $\text{CaF}_2$  mit einer Brennweite von 200 mm wurde der Stahl mit einer Wellenlänge von 630 nm auf die Probe fokussiert. Die Emissionsprozesse wurden mit einem Astroberlin Objektiv auf den Eingang des Monochromators einjustiert. Für die Messungen wurde ein 1100 nm Kurzpassfilter (FESH 1100) in den Anregungspfad gelegt, um die zweite Ordnung des Lasers abzuschneiden. In der Detektion wurde ein 650 nm Langpassfilter (FELH650) positioniert, um die Streustrahlung des Anregungslasers zu unterdrücken. Um die Emissionsprozesse zu detektieren, wurde eine InGaAs-CCD-Kamera (Andor DU490A-1.7) und ein Gittermonochromator (Andor Kymera 328i) verwendet.



Anhang-Abbildung 20: Messaufbau für die zeitintegrierten PL-Messungen mit einer Anregungsenergie von 1,97 eV.

### **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, 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. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. 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 Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

---

Ort, Datum

---

Woldemar Niedenthal