

Zur spektralen Diffusions- und Energietransferdynamik in halbleitenden einwandigen Kohlenstoffnanoröhren



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Daniel Schilling
aus Eisenhüttenstadt

Würzburg, 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie
am _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund	5
2.1 Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1.1 Struktur und Nomenklatur	5
2.1.2 Elektronische Bandstruktur und Exzitonen	6
2.2 Molekulare Übergänge und Verbreiterung von Spektrallinien	11
2.2.1 Optische Bloch-Gleichungen	11
2.2.2 Homogene und inhomogene Linienbreite	15
2.2.3 Spektrale Diffusion	21
2.2.4 Bestimmung von homogenen Linienbreiten	24
2.3 Photoanregungstransfer	28
2.3.1 Ladungstransfer	28
2.3.2 Energietransfer	30
2.4 Grundlagen zur Ultrakurzzeitspektroskopie	32
2.4.1 Ultrakurze Laserimpulse	32
2.4.2 Nichtlineare Optik	36
2.4.3 Transiente Absorptionsspektroskopie	39
2.4.4 Artefakte in transienten Absorptionsexperimenten	41
2.5 Polarisationsanisotropie	47
2.5.1 Definition und Grundlagen	47
2.5.2 Anisotropiezerfall	50
2.6 Monte-Carlo-Simulation	50
3 Experimentelle Methoden	55
3.1 Probenpräparation und Charakterisierung	55
3.1.1 Probenpräparation mittels Tensidstabilisierung und Dichtegradientenultra- trazentrifugation	57
3.1.2 Probenpräparation mittels Polymerstabilisierung	60
3.1.3 Probencharakterisierung	63

3.2	Transiente Absorptionsspektroskopie	64
3.2.1	Experimenteller Aufbau	64
3.2.2	Datenaufnahme	71
3.2.3	Charakterisierung der Laserimpulse und der Strahlüberlappung	75
3.2.4	Nachträgliche Korrekturen	79
3.3	Stationäre Photolumineszenzspektroskopie	82
4	Spektrale Diffusion in Kohlenstoffnanoröhren	85
4.1	Stand der Forschung	86
4.2	Zeitaufgelöstes spektrales Lochbrennen an SWNT-Gelfilmen	89
4.2.1	Spektrale Diffusionsdynamik bei nichtresonanter Anregung	93
4.2.2	Monte-Carlo-Simulation der spektralen Diffusion	97
4.2.3	Kontrollexperimente	103
4.2.4	Diskussion der homogenen Linienbreite	105
4.2.5	Temperaturabhängigkeit	109
4.2.6	Inkohärentes 2D-Lochbrennen	111
4.3	Stationäres spektrales Lochbrennen	114
4.3.1	Temperaturabhängigkeit	114
4.3.2	Leistungsabhängigkeit	116
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	118
5	PL-Eigenschaften und Quantenausbeuten von (6,5)-SWNTs	121
5.1	Stand der Forschung	122
5.2	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz	126
5.3	Leistungsabhängigkeit der Photolumineszenz	129
5.4	Quantenausbeuten von erster und zweiter Subband-Anregung	133
5.4.1	Grundlegendes	133
5.4.2	Diskussion der Ergebnisse	135
5.4.3	Fehlerdiskussion	137
5.5	Zusammenfassung	138
6	Energietransfer in SWNT-Netzwerk-Filmen	141
6.1	Stand der Forschung	142
6.2	Charakterisierung der SWNT-Netzwerkfilme und experimentelle Details	144
6.3	Referenzmessungen ohne Anregungsenergietransfer	146
6.4	Anregungsenergietransfer in bidispersen SWNT-Netzwerk-Filmen	149
6.4.1	Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie	149
6.4.2	Transiente Absorption	151
6.5	Anregungsenergietransfer in monodispersen SWNT-Netzwerk-Filmen	160
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	163

7	Ausblick – Transiente Absorptionsspektroskopie unter Potenzialkontrolle	167
8	Zusammenfassung	171
9	Summary	175
	Literaturverzeichnis	179
	Abbildungsverzeichnis	208
	Tabellenverzeichnis	209
	Danksagung	211

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
3D	dreidimensional
2PE	Zwei-Impulse-Photonenecho (<i>engl.</i> : two-pulse photon echo)
3PEPS	Drei-Impulse-Photonenecho-Verschiebung (<i>engl.</i> : three pulse photon echo peak shift)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> : carbon nanotube)
CoMoCAT	Cobalt-Molybdän-Katalysator (<i>engl.</i> : cobalt molybdenum catalyst)
CW	Dauerstrich (<i>engl.</i> : continuous wave)
CWL	Zentralwellenlänge (<i>engl.</i> : center wavelength)
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DOC	Natriumdeoxycholat
EET	Anregungsenergietransfer (<i>engl.</i> : excitation energy transfer)
FWHM	volle Halbwertsbreite (<i>engl.</i> : full width at half maximum)
HiPCO	katalytische Hochdruck-Abscheidung von Kohlenstoffmonoxid (<i>engl.</i> : high-pressure catalytic decomposition of carbon monoxide)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> : highest occupied molecular orbital)
IC	Interne Konversion (<i>engl.</i> : internal conversion)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>engl.</i> : lowest unoccupied molecular orbital)
MC	Monte-Carlo
NIR	nahes Infrarot
OD	Optische Dichte
OPA	optisch parametrische Verstärkung (<i>engl.</i> : optical parametric amplification), auch zur Bezeichnung des optisch parametrischen Verstärkers
PA	Photoabsorption
PB	Photobleichen
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenz-Anregung (<i>engl.</i> : photoluminescence excitation)
RBM	radiale Atmungsmode (<i>engl.</i> : radial breathing mode)
SC	Natriumcholat (<i>engl.</i> : sodium cholate)

SCG	Superkontinuums- generation bzw. Weißlichterzeugung (<i>engl.</i> : super continuum generation)
SD	Spektrale Diffusion
SE	stimulierte Emission
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> : single wall carbon nanotube)
UV	ultraviolett
V%	Volumenanteil
VIS	sichtbar (<i>engl.</i> : visible)
w%	Massenanteil
willk. Einh.	willkürliche Einheit

1 Einleitung

Energie stellt zusammen mit Wasser und Nahrungsmitteln einen der kritischen Zukunftsfaktoren für die Gesellschaft dar und die kosteneffiziente sowie nachhaltige Stromproduktion gehört zu den großen Herausforderungen für Wissenschaft und Industrie. Das Jahr 2015 wurde von den Vereinten Nationen als „Internationales Jahr des Lichts und der lichtbasierten Technologien“ ausgerufen, womit die Bedeutung der Photonik für Stromproduktion und -einsparung hervorgehoben wird. Neue Entwicklungen in der Photovoltaik mit Perowskit-basierten Solarzellen versprechen bereits nach wenigen Jahren Forschungs Wirkungsgrade, die vergleichbar mit Silizium-basierten Solarzellen sind.¹⁻³ Nanotechnologie nimmt im Hinblick auf die Entwicklung ressourcenschonender Technologien eine Schlüsselrolle ein und Kohlenstoffnanoröhren (*engl.*: carbon nanotubes, CNTs) gehören aufgrund ihrer mechanischen und elektronischen Eigenschaften zu den Forschungsfeldern mit ungebrochenem Interesse.⁴ Fast 25 Jahre nachdem die Forschung an Kohlenstoffnanoröhren angestoßen wurde,⁵ werden diese in einer Vielzahl potenzieller Anwendungen gesehen. Vor allem mehrwandige CNTs sind im Hinblick auf ihre verglichen mit einwandigen CNTs (*engl.*: single wall carbon nanotubes, SWNTs) kostengünstigere Massenproduktion für den Einsatz in Verbundwerkstoffen interessant. Zudem weisen sie gegenüber Kohlenstofffasern verbesserte mechanische Eigenschaften auf.⁴ Für elektronische, photonische und biotechnologische Anwendungen wie Transistoren,^{6,7} Solarzellen,^{8,9} Leuchtdioden¹⁰ oder Biosensoren¹¹ sind dagegen halbleitende SWNTs unverzichtbar. Insbesondere die Variabilität der Bandlücke und die hohe Ladungsträgermobilität machen SWNTs für den Einsatz in der Photovoltaik interessant und die Leistungsfähigkeit SWNT-basierter Solarzellen wird stetig verbessert.⁹ Auch wenn die Maximalwerte des Wirkungsgrades solcher Solarzellen unter Laborbedingungen bei monochromatischer Lichteinstrahlung bei 7.1 % für SWNT/Fulleren-Schichten¹² bzw. bei über 10 % für Si/SWNTs^{9,13} als aktives Medium liegen, gilt es noch einige wesentliche Probleme wie hohe Schottky-Barrieren an der SWNT-Elektroden-Grenzfläche oder einen hohen Serienwiderstand zu lösen.⁹ Für rein SWNT-basierte Solarzellen liegen Wirkungsgrade unter Sonnenspektrumeinstrahlung dagegen bei < 1 %.¹² Alternativ zum aktiven, absorbierenden Material wird der Einsatz von CNTs in Solarzellen als transparente Elektrode oder Ladungsträgerakzeptor diskutiert.¹² Grundlegende Probleme ergeben sich darüber hinaus aus den Syntheseverfahren von SWNTs, bei denen Gemische aus halbleitenden und metallischen CNTs erzeugt werden, sowie den nachfolgenden Reinigungsverfahren, die zu Dotierung und Einführung von Defekten führen können.¹⁴ Neben kostengünstigeren Herstellungs- und Aufreinigungsverfahren von halbleitenden SWNTs ist daher auch die Erforschung ihrer Umgebungswechselwirkungen für potenzielle

Anwendungen entscheidend, da diese die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren erheblich modifizieren. Letzteres folgt aus der quasi-eindimensionalen Struktur von SWNTs, bei der alle Atome an der Oberfläche liegen und daher durch Fluktuationen im umgebenden Medium stark beeinflusst werden.

Solche Umgebungswechselwirkungen äußern sich beispielsweise in der inhomogenen Verbreiterung von Absorptionsbanden und dynamische Variationen dieser Wechselwirkungen führen häufig zu einer spektralen Diffusion. Daher liefert die Untersuchung der Linienverbreiterung Informationen darüber, wie Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren von der Umgebung beeinflusst werden. Um dabei dynamische Effekte verfolgen zu können, wird im Wesentlichen eine zeitauflösende Messmethode – die transiente Absorptionsspektroskopie – verwendet. Dadurch können spektrale Diffusionsprozesse auf einer Zeitskala von etwa 500 fs untersucht und durch Kombination von experimentellen Daten und Simulationen Aussagen über deren Mechanismus getroffen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 4 vorgestellt. Dabei dienen ein- und zweidimensionale transiente Lochbrennexperimente an chiralitätsangereicherten SWNT-Gelatinefilmen zur Identifizierung der spektralen Diffusion und zur Bestimmung der homogenen und inhomogenen Linienbreite. Dies wird in Referenzmessungen mit einem Farbstoff und durch stationäres Lochbrennen verifiziert. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss möglicher Artefakte in den Messungen diskutiert. Eine Monte-Carlo-Simulation wird zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen und liefert Aussagen über den Mechanismus der spektralen Diffusion sowie die Form der Energielandschaft entlang einer SWNT.

Für potenzielle Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhren in der Photovoltaik spielen interne Relaxationsprozesse eine womöglich entscheidende Rolle: Ein beträchtlicher Teil des Sonnenspektrums liegt im sichtbaren Spektralbereich. Da dies jedoch höheren Subband-Übergängen in SWNTs entspricht, kann die Effizienz der Relaxationsprozesse von höheren Subbändern ein limitierender Faktor für die Energiekonversion sein. Auch Photolumineszenz-Experimente an Kohlenstoffnanoröhren werden häufig aus praktischen Gründen wie der Vermeidung der Detektion von Streulicht unter Anregung des zweiten Subband-Exzitons (S_2) durchgeführt, während die Photolumineszenz (PL) aus dem ersten Subband (S_1) erfolgt. Die Quantenausbeute dieses internen Konversionsprozesses beträgt nach theoretischen Rechnungen etwa 90 %.¹⁵ Experimentelle Daten hierzu stammen entweder aus indirekten Methoden^{16,17} oder wurden an polydispersen SWNT-Proben gemessen.¹⁸ Daher wird in Kapitel 5 dieser Wert durch PL-Spektroskopie unter Anregung des ersten und zweiten Subband-Exzitons in ein und demselben Messaufbau für chiralitätsangereicherte (6,5)-SWNTs in zwei verschiedenen Dispergiermitteln bestimmt. Damit kann im Rahmen der Messgenauigkeit auch ein direkter Zerfallskanal des S_2 -Exzitons in ein Triplett-Exziton ausgeschlossen werden. Darüber hinaus werden temperatur- und leistungsabhängige PL-Experimente bei Anregung des S_1 - bzw. S_2 -Exzitons für SWNT-Gelme verglichen.

Im Hinblick auf photovoltaische Anwendungen ist auch die Frage nach der Exzitonenmobilität in dünnen Schichten von SWNTs relevant. Da hierbei Netzwerke von halbleitenden SWNTs mit einer heterogenen Durchmesser- und Längenverteilung zum Einsatz kommen, ist für die Trans-

porteffizienz von Exzitonen entscheidend, wie schnell diese von Nanoröhre zu Nanoröhre transferiert werden können, um an einer weiteren Schnittstelle die Ladungen separieren zu können. Dabei stellt sich auch die Frage nach einem energetisch bevorzugten Pfad des Anregungsenergie-transfers bei Anwesenheit mehrerer SWNT-Spezies. In Kapitel 6 wird die Dynamik dieses Prozesses mittels zeitaufgelöster Anisotropiemessungen im Femtosekundenbereich sowie durch Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie untersucht. Um die Interpretation der Spektren zu erleichtern, kommen dabei Netzwerke, die aus einer oder nur zwei SWNT-Spezies bestehen, sowie entsprechende Referenz-Dispersionen zum Einsatz.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen, die zum Verständnis der experimentellen Techniken sowie der Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erforderlich sind, erörtert.

2.1 Kohlenstoffnanoröhren

2.1.1 Struktur und Nomenklatur

Das zentrale Element dieser Arbeit sind Kohlenstoffnanoröhren, weshalb in diesem Kapitel eine kurze Übersicht über ihre wichtigsten Eigenschaften gegeben wird. Kohlenstoffnanoröhren können in Form einwandiger oder mehrwandiger quasi-eindimensionaler Zylinder aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff vorliegen. Sowohl die elektronischen Eigenschaften als auch die Nomenklatur von SWNTs leiten sich von einem gedanklichen Aufrollvorgang einer Graphen-Schicht ab, dessen Aufrollvektor \vec{C} aus einer Linearkombination der Basisvektoren des Graphengitters \vec{a}_1 und \vec{a}_2 besteht: $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$.^{19,20} Die Indizes (n, m) ($n \geq m$) legen damit – ausgenommen der Händigkeit – den SWNT-Typ eindeutig fest und die strukturellen Eigenschaften können für die (n, m) -SWNT abgeleitet werden. Das formale Aufrollen ist in Abbildung 2.1 exemplarisch für eine (8,0)- und eine (5,5)-SWNT dargestellt. Der Durchmesser der Nanoröhre beträgt:²⁰

$$d = |\vec{C}|\pi^{-1} = \sqrt{3}a_0\pi^{-1} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (2.1)$$

mit $a_0 = 0.1421$ nm als C–C-Bindungslänge in Graphit. Der chirale Winkel $\theta = \arctan[\sqrt{3}/(m + 2n)]$ schließt \vec{C} und \vec{a}_1 ein und legt eine Klassifizierung von SWNTs anhand der Form des Kohlenstoffgerüsts entlang des SWNT-Umfangs in Zickzack- ($\theta = 0$), chirale ($0 \leq \theta \leq 30^\circ$) und Armsessel-SWNTs ($\theta = 30^\circ$) fest.^{19,20} Die Elementarzelle der SWNT wird durch den Translationsvektor \vec{T} und \vec{C} aufgespannt.

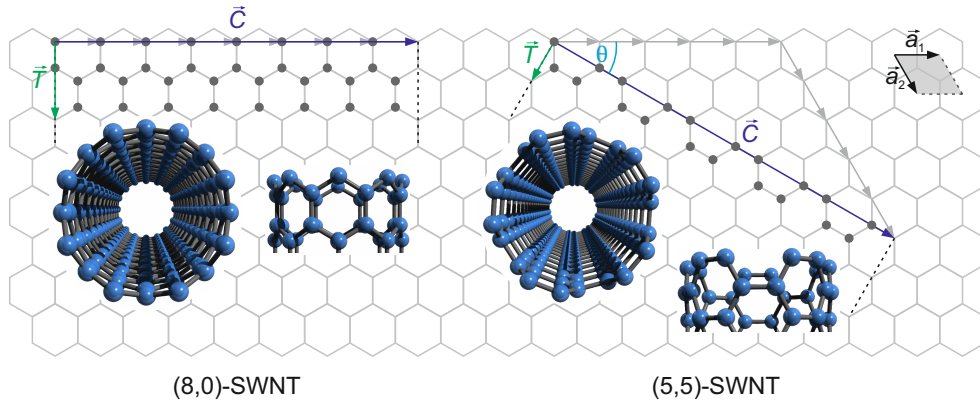


Abbildung 2.1: Konstruktion einer Zickzack-(8,0)-SWNT und einer Armsessel-(5,5)-SWNT durch formales Aufrollen einer Graphenlage entlang des Aufrollvektors \vec{C} , der durch Linearkombination der Graphen-Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 gebildet wird. Die hervorgehobenen Kohlenstoffatome bilden die durch \vec{C} und dem Translationsvektor \vec{T} aufgespannte Elementarzelle der SWNT. Die Elementarzelle von Graphen ist grau hinterlegt und wird von \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Eine Abbildung der SWNTs sowie die namensgebende Struktur des Kohlenstoffgerüsts entlang des Umfangs sind unterhalb des Aufrollschemas dargestellt.

2.1.2 Elektronische Bandstruktur und Exzitonen

Die elektronische Bandstruktur von SWNTs leitet sich von der des Graphens ab. Zu deren Betrachtung ist zunächst ein Übergang vom Realraum in den reziproken Raum nötig, wie in Abbildung 2.2a) dargestellt. Das Äquivalent der Elementarzelle im Realraum ist die Brillouin-Zone im reziproken Raum: Auf der Basis des Bloch-Theorems können aufgrund der Translations-symmetrie entlang der Basisvektoren Linearkombinationen von Bloch-Funktionen zur Lösung der stationären Schrödingergleichung für Einelektronenwellenfunktionen in einem periodischen Kristallgitter genutzt werden. Die Brillouin-Zone beschreibt die kleinste Zelle, die zur Darstellung der Periodizität der Eigenwerte im reziproken Raum nötig ist.¹⁹ Die Dispersion von Graphen kann durch einen *Tight-Binding*-Ansatz berechnet werden¹⁹ und ist in Abbildung 2.2b) um die Brillouin-Zone zusammen mit den Hochsymmetriepunkten dargestellt. Da die Zustandsdichte am Fermi-Niveau um den K-Punkt Null ist, ist Graphen ein Halbleiter mit verschwindender Bandlücke. Im Graphen kann der Wellenvektor \vec{k} jeden Wert annehmen. Beim Übergang zu Kohlenstoffnanoröhren werden durch das formale Aufrollen Randbedingungen eingeführt, die zu Einschränkungen für erlaubte Werte von \vec{k} führen: Während der Wellenvektor entlang der Röhrenachse \vec{k}_{\parallel} in der Näherung einer unendlich langen Röhre kontinuierlich bleibt, ist der Wellenvektor senkrecht zur Röhrenachse \vec{k}_{\perp} quantisiert. Die elektronischen Eigenschaften einer SWNT werden durch Projektion der Energiedispersion von Graphen auf den reziproken Wellenvektor \vec{k}_{\parallel} der SWNT erhalten.^a Dadurch werden N Schnitte durch die Energiedispersion von Graphen erhalten, wie in Abbildung 2.2c) zusammen mit der resultierenden Zustandsdichte gezeigt ist. Fällt einer dieser Schnitte mit dem K-Punkt zusammen, hat die betreffende Nanoröhre keine Bandlücke und ist somit metallisch, während anderenfalls eine halbleitende SWNT resultiert. Man

^aFür die Wellenvektoren der SWNT gilt: $\vec{k}_{\perp} = 1/N(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ sowie $\vec{k}_{\parallel} = 1/N(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)$ mit $N = 2(n^2 + nm + m^2)/d_R$ als Anzahl der Kohlenstoff-Hexagone pro Elementarzelle für die jeweilige SWNT. $t_1 = (2m + n)/d_R$, $t_2 = -(2n + m)/d_R$, wobei d_R den größten gemeinsamen Teiler von $(2n + m)$ und $(2m + n)$ darstellt.¹⁹

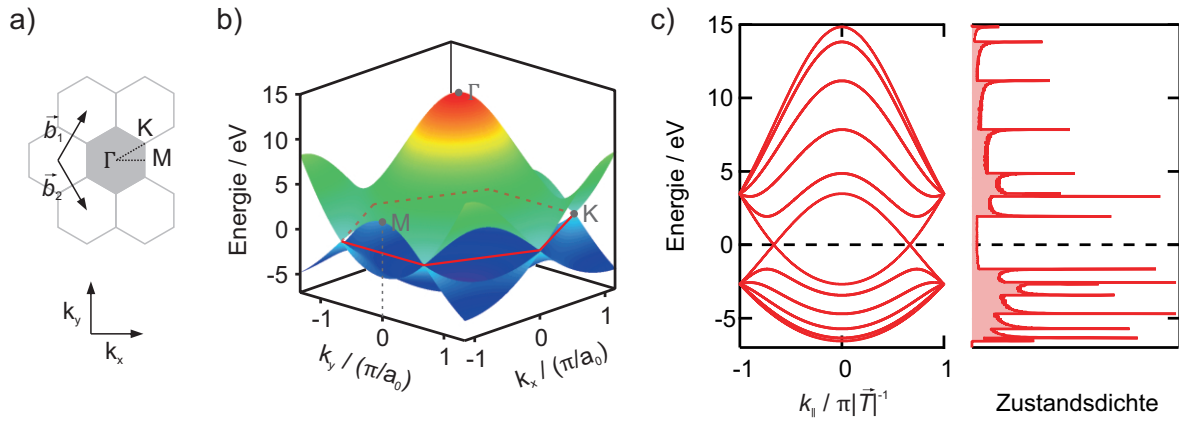


Abbildung 2.2: a) Brillouin-Zone von Graphen (grau) im reziproken Raum mit den Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . b) Energiedispersion von Graphen um die erste Brillouin-Zone (rotes Hexagon). c) Energiedispersion und Zustandsdichte einer (5,5)-SWNT. Aufgrund der endlichen Zustandsdichte am Fermi-Niveau ist die Nanoröhre metallisch.

kann zeigen, dass der erste Fall für alle Röhren mit $(n - m) \bmod 3 = 0$ gilt und somit ein Drittel aller SWNTs metallisch bzw. zwei Drittel halbleitend sind.^{19,21} Diese Betrachtung schließt jedoch Krümmungseffekte²² nicht mit ein.

Minima- und Maxima in der Dispersion von SWNTs führen zu van-Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte, zwischen denen in einem Einteilchenbild die optischen Übergänge stattfinden, was in Abbildung 2.3a) für eine (6,5)-SWNT dargestellt ist. Die Übergangsenergie hängt mit $\Delta = \omega_0 a_0 / d$ invers proportional vom SWNT-Durchmesser d ab, wobei ω_0 die Überlappungsenergie benachbarter C-Atome im *Tight-Binding*-Modell ist.¹⁹ Zur Kennzeichnung der Übergänge zwischen den van-Hove-Singularitäten dienen die Subbandindices i, j in der Form Δ_{ij} . Mit parallel zur SWNT-Achse polarisiertem Licht können nur Übergänge zwischen Subbändern desselben Index Δ_{ii} angeregt werden und Übergänge der Art Δ_{ij} erscheinen aufgrund eines Depolarisationsprozesses nur schwach bei Anregung mit senkrecht zur SWNT-Achse polarisiertem Licht.²³⁻²⁵

Das Einteilchenbild kann jedoch die optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren nicht hinreichend erklären, wie sich beispielsweise in dem sogenannten Verhältnisproblem (*engl.*: ratio problem) äußert.²⁶ Darin werden für die Vorhersage des Verhältnisses der Energien $\Delta_{22} / \Delta_{11} = 2$ experimentell Abweichungen gefunden,²⁷ da das Einteilchenbild Mehrteilchen- und Coulomb-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Die Reduktion der Dimensionalität von 3D nach 1D führt zu einer Zunahme der Exzitonen-Bindungsenergie, die für ein ideales 1D-System unendlich wird.^{24,28} Zusammen mit der Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung wurde ein Transfer der Oszillatorstärke vom Elektron-Loch-Kontinuum zu exzitonen Übergängen vorhergesagt²⁸ und durch spätere 2-Photonenanregungs-Experimente auch bestätigt.²⁹ Dies ist in Abbildung 2.3b) für den Vergleich eines 3D- und 1D-Halbleiters schematisch dargestellt. Den Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung auf die Größe der Bandlücke E_g , der Exzitonen-Bindungsenergie E_b sowie der Anregungsenergie des S_1 Exzitons E_{ex} zeigt Abbildung 2.3c) schematisch. Mit zunehmender Coulomb-Wechselwirkung steigt E_b und gleichzeitig findet eine stärker ausgeprägte Vergrößerung der Bandlücke statt, deren Ursache in einer durch die Mehrteilchen-Wechselwirkung verringerten effektiven Ladungsdichte liegt, die auf jeden einzelnen Ladungsträger wirkt.

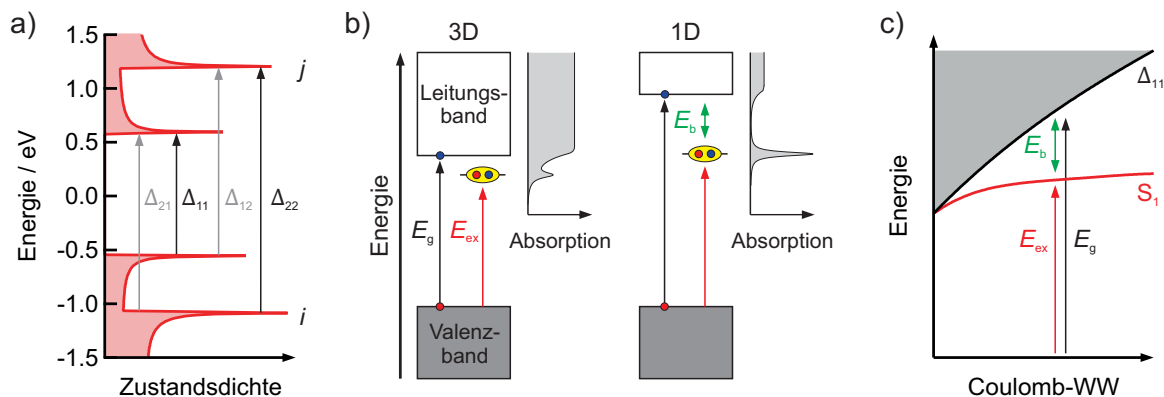


Abbildung 2.3: a) Zustandsdichte einer (6,5)-SWNT und elektronische Übergänge zwischen van-Hove-Singularitäten. Graue dargestellte Übergänge können nur mit senkrecht zur SWNT-Achse polarisiertem Licht angeregt werden. b) Schematische Darstellung des Einflusses der Dimensionalität auf die elektronischen Übergänge nach Haug und Koch³⁹ sowie Hertel.²⁴ Gleichzeitig zur Vergrößerung der Bandlücke E_g tritt beim Übergang von 3D- zu 1D-Halbleitern eine Verschiebung der Oszillatorstärke zum exzitonischen Übergang auf. c) Qualitative Abhängigkeit der Bandlücke und der Exzitonen-Bindungsenergie E_b sowie der resultierenden Exzitonenergie von der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung nach Ando²⁸ und Hertel.²⁴

Der Nettoeffekt äußert sich in einer vergleichsweise kleinen Zunahme der Absorptionsenergie des Exzitons.^{28,30} Die elektronischen Übergänge von SWNTs sind deshalb abhängig von der Permittivität ε des umgebenden Mediums: Da die elektrischen Feldlinien aufgrund des geringen Durchmessers von Kohlenstoffnanoröhren im Wesentlichen außerhalb der Röhre verlaufen, d. h. in das umgebende Medium reichen, hängt die Stärke der Abschirmung von Elektron und Loch – und damit E_{ex} – von der Permittivität des Mediums ab.³⁰ Exzitonen-Bindungsenergien liegen in der Größenordnung von 100 meV und skalieren mit dem SWNT-Durchmesser d (in Nanometer) gemäß: $E_b \approx (0.3/d) \text{ eV}$.^{29,31,32} Verschiebungen der optischen Übergänge mit ε befinden sich, abhängig vom SWNT-Durchmesser, in der Größenordnung von 1 meV bis 10 meV.^{33–35} Exzitonen in halbleitenden SWNTs werden häufig als Wannier-Mott-Exzitonen beschrieben, da der Elektron-Loch-Abstand der Wannier-Mott-Einhüllenden mit 2 nm (abhängig von der Permittivität und Röhrendurchmesser^{35,36}) größer als die Gitterkonstante ist,³⁷ wobei auch Eigenschaften gefunden wurden, die mit Frenkel-Exzitonen in Verbindung gebracht werden.³⁸

Aus der teilweisen Entartung der Valenz- und Leitungsbänder ergeben sich für jeden exzitonischen Übergang mehrere Exzitonen unterschiedlicher Symmetrie: Für chirale SWNTs sind stets zwei Subbänder entartet und die Coulomb-Wechselwirkung führt zu einer Mischung der Elektron- und Lochzustände.⁴⁰ Für die in Abbildung 2.4a) dargestellten Band-Band-Übergänge einer chiralen (6,5)-SWNT ergeben sich daher vier Singulett-Exzitonen (Abbildung 2.4b). Davon können aufgrund der Auswahlregeln für Einphotonenanregung mit parallel zur SWNT-Achse polarisiertem Licht nur Exzitonenzustände, die wie A_2 transformieren, durch Absorption eines Photons aus dem Grundzustand mit der Symmetrie A_1 angeregt werden, weshalb man sie als helle Exzitonen bezeichnet.⁴¹ Es existieren damit drei dunkle Singulett-Exzitonen, von denen eines eine niedrigere Energie verglichen mit dem hellen Exziton aufweist, wie Abbildung 2.4c) zeigt. Die Energiedifferenz zwischen dem dunklen A_1 - und dem hellen A_2 -Exziton liegt abhängig vom SWNT-Durchmesser in der Größenordnung von einigen Millielektronenvolt,^{42–45} während der

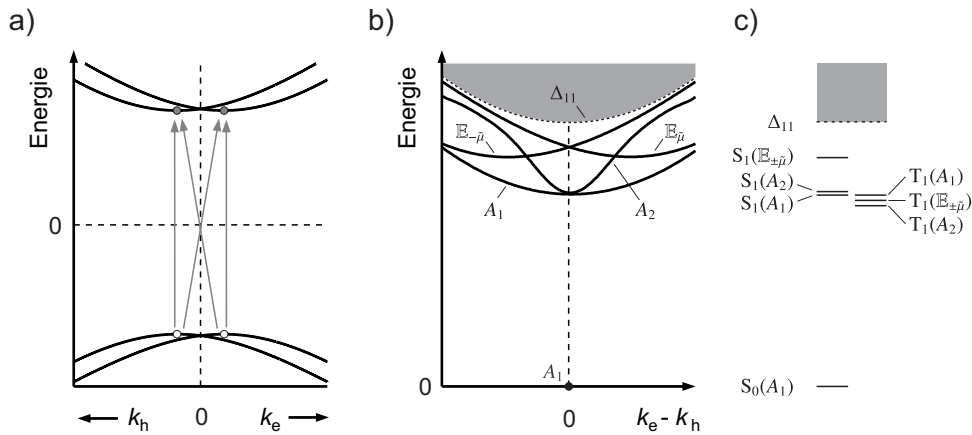


Abbildung 2.4: Elektronische Übergänge in einer (6,5)-SWNT nach Hertel²⁴ und Barros.⁴⁰ a) Schematische Darstellung der Dispersion der energetisch niedrigsten Valenz- und Leitungsbänder sowie der möglichen Band-Band-Übergänge (graue Pfeile), wobei k_e bzw. k_h dem Wellenvektor von Elektron bzw. Loch entsprechen. b) Dispersion und Symmetrien der daraus resultierenden vier Singulett-Exzitonen. c) Schematisches Energieniveaudiagramm der Singulett- und Triplett-Exzitonen.

entartete Zustand $\mathbb{E}_{\pm\bar{\mu}}$ etwa 35 meV oberhalb des hellen Exzitons liegt und für die Asymmetrie in den spektralen Positionen von Absorptions- und Emissions-Phononenseitenbanden verantwortlich gemacht wird.⁴⁶ Wird die Spin-Entartung mit einbezogen ergeben sich weitere Exzitonen mit Triplett-Multiplizität,⁴⁷ die energetisch einige 10 meV tiefer als das helle Singulett-Exziton liegen^{35,48} und erst kürzlich direkt experimentell nachgewiesen wurden.⁴⁹

Neben Exzitonen können auch weitere Quasiteilchen angeregt und ihre Signaturen unter Umständen in spektroskopischen Messungen detektiert werden: Biexzitonen können als gebundene Komplexe zweier Exzitonen durch ihre Wechselwirkung bei hohen Anregungsdichten entstehen und weisen abhängig von der Permittivität und dem Nanoröhrendurchmesser Bindungsenergien von 60–250 meV auf.^{50–52} Trionen bestehen aus einem Exziton und einer zusätzlichen Ladung mit Bindungsenergien in der Größenordnung 100 meV.^{53–57} Sie werden durch Anregung eines Exzitons in Anwesenheit freier Ladungsträger gebildet, wobei Letztere aus einer elektrochemischen Dotierung der Kohlenstoffnanoröhre oder durch Zerfall von Exzitonen in freie Ladungsträger bei hohen Anregungsdichten hervorgehen können.^{50,53,55,58,59}

Die elektronische Anregung von SWNTs erfolgt aufgrund der geringen Stokes-Verschiebung von wenigen Millielektronenvolt aus praktischen Gründen (Vermeidung der Detektion von Anregungsstreulicht) häufig in das S_2 -Exziton. Dieses relaxiert in etwa 40 fs in einem internen Konversionsprozess in den S_1 -Zustand,^{60,61} was durch Kopplung an ein Phonon nahe der Brillouin-Zonengrenze erfolgt und das System in den Zustand $S_1(\mathbb{E}_{\pm\bar{\mu}})$ versetzt (Abbildung 2.4).¹⁵ Zur Besetzung des hellen S_1 -Zustands mit der Symmetrie A_2 sind weitere inter- und intraband-Streuprozesse nötig.¹² Das Verzweungsverhältnis für die Relaxation des S_2 -Exzitons in das S_1 -Exziton bzw. in das freie Ladungsträgerkontinuum wurde von Hertel *et al.* zu 10:1 berechnet,¹⁵ d. h. über 90 % der S_2 -Exzitonen relaxieren zum S_1 -Exziton (vgl. Kapitel 5.4).

Die Rekombination von S_1 -Exzitonen unter Emission von Strahlung (Photolumineszenz, PL) ist einer der möglichen Desaktivierungskanäle in halbleitenden SWNTs. PL-Quantenausbeuten lie-

gen in der Größenordnung von 1 %.^{18,62–64} Außergewöhnlich hohe Werte von 16 % wurden für kovalent funktionalisierte SWNTs⁶⁵ und 20 % durch Vermeidung von Sauerstoff-induzierten Defekten⁶⁶ gefunden. Die PL-Quantenausbeute Φ_{PL} , welche als Verhältnis der emittierten Photonen N_{PL} zur Zahl der absorbierten Photonen N_{abs} definiert ist, hängt mit den Ratenkonstanten für den strahlende Zerfall k_{rad} und den nichtstrahlenden Zerfallsprozessen $k_{\text{nr},i}$ zusammen:²⁴

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{N_{\text{PL}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + \sum_i k_{\text{nr},i}} = \frac{\tau_{\text{PL}}}{\tau_{\text{rad}}}, \quad (2.2)$$

wobei τ_{rad} als strahlende Lebensdauer bezeichnet wird und τ_{PL} die experimentell gemessene PL-Lebensdauer ist, die sich im Bereich von 50–200 ps befindet.^{67–69} Es wird deutlich, dass τ_{rad} für $\Phi_{\text{PL}} = 0.01$ in der Größenordnung von Nanosekunden liegt, was durch theoretische Rechnungen und zeitaufgelöste PL-Messungen bestätigt wurde.^{42,70–72} Zur Erklärung der hohen nichtstrahlenden Zerfallsraten wurden von Perebeinos und Avouris zwei Zerfallsmechanismen vorgeschlagen:⁷³ Der PAIEI-Mechanismus (Phonon assisted indirect ionization) setzt eine intrinsische p-Dotierung der SWNTs voraus. Damit kann ein Exziton in ein Phonon und ein Intraband-Elektron-Loch-Paar im Valenzband zerfallen. Der MPD-Mechanismus (Multi phonon decay), bei dem ein Exziton unter Emission mehrerer Phononen zerfällt, kann die experimentellen nichtstrahlenden Zerfallsraten nur erklären, wenn das Exziton an einer Defektstelle lokalisiert ist.⁷³ Als weiterer Zerfallsmechanismus tritt Exziton-Exziton-Annihilation in der schnellen Zerfallskomponente in Form eines Auger-artigen Prozesses bei hohen Anregungsdichten auf:^{67,74–76} Durch die Wechselwirkung zweier Exzitonen zerfällt eines in den Grundzustand, während das andere Exziton in einen höher angeregten Zustand versetzt wird.

Zusätzliche Zerfallskanäle ergeben sich aus der räumlichen Exzitonendiffusion: Exzitonen in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren weisen 1D-Diffusionskonstanten D im Bereich zwischen $0.1 - 11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ auf,^{37,75,77–82} wobei in transienten Absorptionsmikroskopie-Experimenten Werte bis $200 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur gefunden wurden.⁸³ Entsprechende Diffusionslängen liegen abhängig von den experimentellen Bedingungen bei 100–600 nm.^{77–85} Beide Größen hängen über die PL-Lebensdauer τ_{PL} zusammen: $L_D = \sqrt{2D\tau_{\text{PL}}}$. Es wird somit deutlich, dass Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren mobil sind und es kann vermutet werden, dass die räumliche Diffusion zusammen mit einer inhomogenen Energieverteilung entlang der Röhrenachse zu einer spektralen Diffusion führen könnte (Kapitel 4). Zudem führt die Exzitonendiffusion zu einer diffusionslimitierten PL-Löschung (*engl.*: quenching) an Defektstellen und den Röhrenenden. Hertel *et al.* konnten unter Annahme dieser Diffusionslimitierung im Rahmen eines kinetischen Modells die Abhängigkeit der PL-Quantenausbeute und -lebensdauer von der Längenverteilung und Defektstellendichte in SWNTs beschreiben.⁷⁸

2.2 Molekulare Übergänge und Verbreiterung von Spektrallinien

Die energetische Lage molekularer Übergänge wird durch die Energiedifferenz der beteiligten Niveaus festgelegt. Die Form und Breite des Übergangs wird dagegen von der Lebensdauer und Kohärenzzeit sowie Fluktuationen der Übergangsfrequenz der erzeugten Exzitonen bestimmt. In den folgenden Kapiteln sollen daher die Form und Verbreiterung von Spektrallinien zunächst grundlegend diskutiert werden. Kapitel 2.2.3 gibt eine Übersicht über Prozesse, die zu einer dynamischen Verbreiterung von Spektrallinien führen und Kapitel 2.2.4 erörtert prinzipielle Verfahren zur Bestimmung der homogenen Linienbreite. Die hierfür relevanten Grundlagen finden sich in den Lehrbüchern zur Spektroskopie und Quantenoptik.^{86–89}

2.2.1 Optische Bloch-Gleichungen

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie werden zunächst die optischen Bloch-Gleichungen anhand eines Zweiniveausystems eingeführt. Die folgende Ableitung erfolgt zweckmäßig kurz nach einer Zusammenfassung von I. Bloch⁹⁰ sowie Lehrbüchern zur optischen Physik und Quantenoptik.^{87,88} Zur Ableitung wird ein monochromatisches elektromagnetisches Feld der Frequenz $\omega_L/2\pi$ betrachtet, welches mit einem Zweiniveausystem mit den Niveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ und der Energiedifferenz $\Delta E_{21} = \hbar\omega_{21}$ wechselwirkt. Im Folgenden wird abgeleitet, wie sich die Besetzung dieser Niveaus unter nahezu resonanter Lichteinstrahlung verändert. Im Rahmen der Dipolnäherung und eines ortsfesten Zweiniveausystems lautet die zeitabhängige Schrödingergleichung:⁹⁰

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) = (\hat{H}_{12} + \hat{V}) \Psi(r, t), \quad (2.3)$$

wobei \hat{H} der Gesamthamiltonoperator des Systems ist, welcher sich aus dem Hamiltonoperator des freien Zweiniveausystems \hat{H}_{12} und dem Wechselwirkungsanteil \hat{V} zusammensetzt: $\hat{H} = \hat{H}_{12} + \hat{V}$. Ein Ansatz der Wellenfunktion:

$$\Psi(r, t) = c_1(t) e^{-i\omega_1 t} u_1(r) + c_2(t) e^{-i\omega_2 t} u_2(r) \quad (2.4)$$

mit den zeitabhängigen Amplituden $c_1(t)$ bzw. $c_2(t)$ sowie den stationären Eigenfunktionen $u_1(r)$ bzw. $u_2(r)$ ergibt:⁹⁰

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i \frac{dE_0}{\hbar} e^{-i\omega_{21}t} \cos(\omega_L t) c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i \frac{dE_0}{\hbar} e^{i\omega_{21}t} \cos(\omega_L t) c_1(t). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Darin steht $d = \langle 2 | \vec{d} | 1 \rangle \cdot \vec{\epsilon} = \int u_2^*(\vec{r}) \vec{d} u_1(\vec{r}) d^3 r \cdot \vec{\epsilon}$ für die Projektion des Übergangsdipolmoments

auf den Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ und \dot{c}_1 steht für die Ableitung nach der Zeit. Mit Einführen der resonanten Rabi-Frequenz:

$$\Omega_0 = \frac{dE_0}{\hbar} \quad (2.6)$$

wird Gleichung 2.5 unter Benutzung der Eulerschen Formel zu:

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i \frac{\Omega_0}{2} \left(e^{i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{-i(\omega_L + \omega_{21})t} \right) c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i \frac{\Omega_0}{2} \left(e^{-i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{i(\omega_L + \omega_{21})t} \right) c_1(t). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aufgrund der oben gemachten Näherung der nahresonanten Anregung ist $\omega_L \approx \omega_{21}$ und daher sind die Terme $\omega_L + \omega_{21}$ schnell oszillierend, d. h. ihr Beitrag zur Kopplung des Lichtfeldes an das Zweiniveausystem ist klein. Sie werden deshalb im Rahmen der Drehwellennäherung (*engl.*: rotating wave approximation) vernachlässigt. Wird die Verstimmung $\delta = \omega_L - \omega_{21}$ eingeführt, wird Gleichung 2.7 zu:⁹⁰

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i \frac{\Omega_0}{2} e^{i\delta t} c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i \frac{\Omega_0}{2} e^{-i\delta t} c_1(t). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Für eine resonante Anregung ($\delta = 0$) findet eine Oszillation der Besetzung zwischen den beiden Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ mit der resonanten Rabi-Frequenz Ω_0 statt, wie weiter unten gezeigt wird. Um eine kompaktere Schreibweise zu erhalten wird der Dichtematrixformalismus eingeführt (die Zeitabhängigkeit der Amplituden c_1 und c_2 wird im Folgenden nicht mehr explizit geschrieben). Die Dichtematrix gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das System in einem der Zustände befindet und ist gegeben durch:⁹⁰

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Diagonalelemente stehen für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände (Population) des Zweiniveausystems und Nebendiagonalelemente für Kohärenzen. Um die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix zu beschreiben, wird die Liouville-von-Neumann-Gleichung benutzt:⁸⁸

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (2.10)$$

worin $\hat{\rho} = \sum p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$ der Dichtematrixoperator für die Zustände ψ_k ist und p_k die Wahrscheinlichkeit beschreibt, mit der sich das System in dem jeweiligen Zustand befindet. Daraus können die Zeitentwicklungen der Dichtematrixelemente aus Gleichung 2.9 abgeleitet werden. Für das Dichtematrixelement ρ_{11} folgt im Fall ohne spontane Emission (keine Dämpfung):⁹⁰

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{\partial}{\partial t} (c_1 c_1^*) = \dot{c}_1 c_1^* + c_1 \dot{c}_1^*. \quad (2.11)$$

Mit Gleichung 2.8 wird dies zu:⁹⁰

$$\dot{\rho}_{11} = i\frac{\Omega_0}{2} \left(e^{i\delta t} \rho_{21} - e^{-i\delta t} \rho_{12} \right). \quad (2.12)$$

Um die Notation nicht zu überladen, werden die Dichtematrixelemente ρ_{12} und ρ_{21} neu definiert:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &\equiv e^{-i\delta t} \rho_{12} \\ \rho_{21} &\equiv e^{i\delta t} \rho_{21} \end{aligned} \quad (2.13)$$

und Gleichung 2.12 wird:

$$\dot{\rho}_{11} = i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}). \quad (2.14)$$

Analog erhält man mit den restlichen Dichtematrixelementen die optischen Bloch-Gleichungen ohne Relaxation:⁸⁸

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) \\ \dot{\rho}_{22} &= i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{12} - \rho_{21}) \\ \dot{\rho}_{12} &= i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) - i\delta\rho_{12} \\ \dot{\rho}_{21} &= i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) + i\delta\rho_{21}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die bisherigen Gleichungen wurden ohne Relaxation formuliert. Um die spontane Emission zu berücksichtigen, wird eine Dämpfung zugelassen: Die Dämpfungsrate $\gamma_{12} = 1/T_1$ charakterisiert den Anregungszerrfall und $\gamma_{22} = 1/T_2^*$ den Kohärenzzerfall. Es folgt:⁸⁸

$$\dot{\rho}_{11} = i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) + \gamma_{12}\rho_{22} \quad (2.16)$$

$$\dot{\rho}_{22} = i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{12} - \rho_{21}) - \gamma_{12}\rho_{22} \quad (2.17)$$

$$\dot{\rho}_{12} = i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) - (\gamma_{22} + i\delta)\rho_{12} \quad (2.18)$$

$$\dot{\rho}_{21} = i\frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) - (\gamma_{22} - i\delta)\rho_{21}. \quad (2.19)$$

Gleichungen 2.16–2.19 werden allgemein als optische Bloch-Gleichungen bezeichnet. Für die Matrixelemente gilt weiterhin: $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$ und $\rho_{12} = \rho_{21}^*$, womit Gleichungen 2.18 und 2.19 zusammengefasst werden können. Im Fall der Wechselwirkung mit einem nicht konstanten elektrischen Feld, wie es bei Anregung mit einem Laserimpuls auftritt, muss noch eine Einhüllende

$h(t)$ berücksichtigt werden. Bei CW-Anregung ist $h(t) = 1$.⁸⁸

Mit den optischen Bloch-Gleichungen können Licht-Materie-Wechselwirkungen inklusive Relaxation beschrieben werden. Für genügend lange Wartezeiten $t \gg \gamma^{-1}$ nach Anregung befindet sich das System im eingeschwungenen Zustand und es können Gleichgewichtslösungen der optischen Bloch-Gleichungen erhalten werden, für die die zeitlichen Ableitungen Null werden. Es gilt dann für die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands:⁸⁸

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_0^2}{\gamma_{22}\gamma_{12} + (\gamma_{12}/\gamma_{22})\delta^2 + \Omega_0^2} \quad (2.20)$$

Letztere Gleichung zeigt, dass für hohe Intensitäten I des eingestrahlten Feldes (Ω_0 überwiegt wegen $\Omega_0^2 \sim I$ alle Größen im Nenner) die Besetzungsdichte des angeregten Zustands gegen $1/2$ geht. Es kann also maximal Gleichbesetzung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand auftreten. Gleichung 2.20 wird zudem zur Veranschaulichung der Sättigungsverbreiterung in Kapitel 2.2.2 benutzt.

Rabi-Oszillationen

In der Ultrakurzzeitspektroskopie werden gezielt Wechselwirkungen zwischen Laserimpulsen und der Besetzungsdichte ausgenutzt, um Phänomene wie ein Photonenecho (Kapitel 2.2.4) zu erzeugen. Dies soll anhand der Rabi-Oszillationen verdeutlicht werden. Ohne Relaxation werden die Besetzungsdichten aus Gleichungen 2.16 - 2.19 zu:⁸⁸

$$\rho_{11} = \frac{\Omega_0^2}{\Omega_\delta^2} \sin^2\left(\frac{\Omega_\delta t}{2}\right) = 1 - \rho_{22} \quad (2.21)$$

$$\rho_{12} = \exp(-i\delta t) \frac{\Omega_0^2}{\Omega_\delta^2} \sin^2\left(\frac{\Omega_\delta t}{2}\right) \left[-\delta \sin\left(\frac{\Omega_\delta t}{2}\right) + i\Omega_\delta \cos\left(\frac{\Omega_\delta t}{2}\right) \right], \quad (2.22)$$

wobei mit $\Omega_\delta^2 = \delta^2 + \Omega_0^2$ die nichtresonante Rabi-Frequenz eingeführt wurde. Wie in Abbildung 2.5 verdeutlicht, entwickelt sich die zeitliche Besetzung der Zustände nach Gleichung 2.21 periodisch – die Population oszilliert zwischen den Zuständen. Wird das System mit einem Rechteckimpuls zur Zeit $t = 0$ angeregt, hängt demnach die Population der Zustände von der Dauer der Lichtwechselwirkung, also der Impulsdauer ab. Im Fall resonanter Anregung $\delta = 0$ befindet sich die Population nach der Zeit $t = \pi/\Omega_0$ komplett im angeregten Zustand und nach $t = 2\pi/\Omega_0$ wieder komplett im unteren Zustand. Für $t = \pi/(2\Omega_0)$ findet man eine Gleichbesetzung beider Zustände. Entsprechend wird ein Anregungsimpuls, der eine Gleichbesetzung der Zustände verursacht – dies entspricht einer kohärenten Überlagerung von Grundzustand und angeregtem Zustand –, $\pi/2$ -Impuls genannt. Ein π -Impuls führt dagegen zu einer vollständiger Besetzung des oberen Zustands bzw. kehrt die Population der beiden Niveaus genau um. Diese Tatsache ist Grundlage der Spinecho- und Photonenecho-Methoden. Bei Verstimmung gegenüber der Reso-

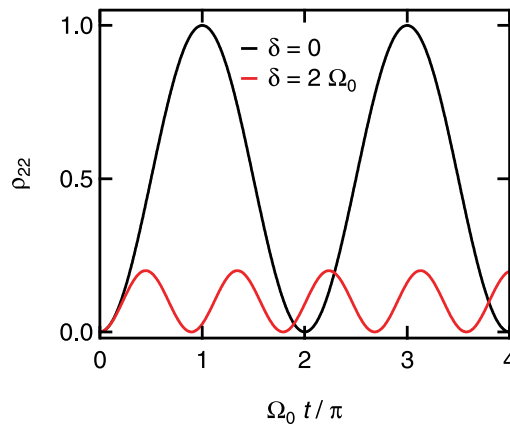


Abbildung 2.5: Rabi-Oszillationen in der zeitabhängigen Besetzungsdichte des angeregten Zustands. Im Fall resonanter Anregung ist die Besetzungsdichte voll durchmoduliert, während für Verstimmung die Modulation abnimmt und die Frequenz der Oszillation ansteigt.

nanz findet einerseits eine Abnahme der Modulation um den Faktor $\delta/\Omega_0 + 1$ statt und andererseits nimmt die Frequenz der Modulation auf $\Omega_\delta^2 = \delta^2 + \Omega_0^2$ zu.

2.2.2 Homogene und inhomogene Linienbreite

Zum grundlegenden Verständnis des Zustandekommens von Linienformen elektronischer Übergänge kann als einfaches Modell ein linear schwingender Dipoloszillator dienen, da die Anregung eines atomaren Übergangs mit der Verschiebung von Ladungen verbunden ist. Eine schwingende Ladung emittiert Energie in Form eines elektromagnetischen Feldes, weshalb der Oszillator mit der Dämpfungskonstanten γ gedämpft ist. Die Differentialgleichung dieses Oszillators für kleine Auslenkungen x lautet:⁸⁶

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 = 0, \quad (2.23)$$

wobei ω_0 seine Eigenfrequenz darstellt. Mit den Anfangsbedingungen $x(0) = x_0$ und $dx/dt(0) = 0$ erhält man für kleine Dämpfungen $\gamma \ll \omega_0$ die Lösung:

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos \omega_0 t. \quad (2.24)$$

Aufgrund der Dämpfung nimmt die Schwingungsamplitude zeitlich exponentiell ab, weshalb das abgestrahlte Feld nicht mehr monochromatisch ist (Abbildung 2.6a). Daher kann man $x(t)$ als eine Überlagerung von Frequenzanteilen ω mit den jeweiligen Amplituden $A(\omega)$ darstellen:⁸⁶

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2.25)$$

Durch Fourier-Transformation wird schließlich die komplexe Amplitude $A(\omega)$ der Einhüllenden

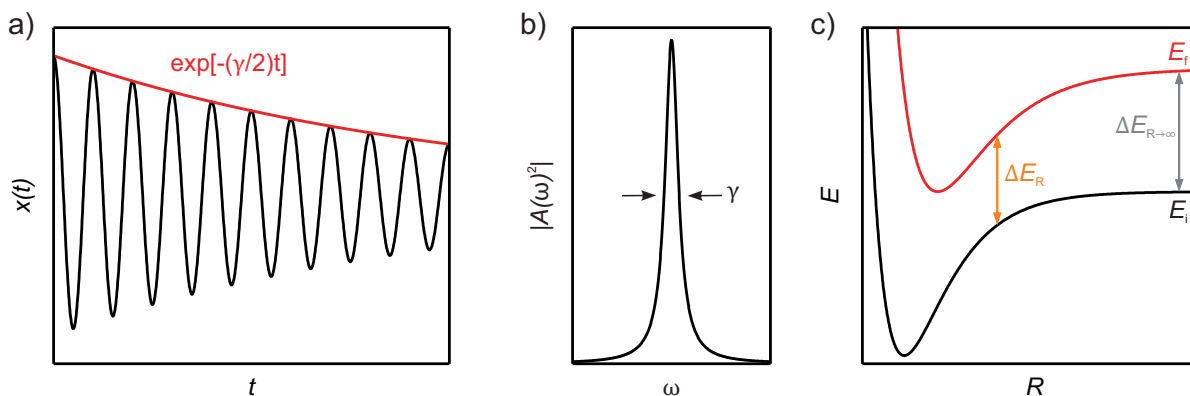


Abbildung 2.6: Veranschaulichung der homogenen Linienbreite. a) Gedämpfter Oszillator. b) Lorentz-Profil mit der natürlichen Linienbreite γ . c) Stoßverbreiterung aufgrund der kurzzeitigen Verschiebung von Energieniveaus während des Stoßes, womit eine temporäre Verschiebung der Übergangsenergie $\Delta E_{R \rightarrow \infty}$ zu ΔE_R einhergeht.

erhalten, deren Intensitätsprofil $I(\omega) = A(\omega) \cdot A^*(\omega)$ ist. Mit Normierung auf eine Gesamtintensität von I_0 ergibt sich:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2.26)$$

Gleichung 2.26 beschreibt ein Lorentz-Profil mit der vollen Halbwertsbreite (*engl.*: full width at half maximum, FWHM) γ , die als natürliche Linienbreite bezeichnet wird (Abbildung 2.6b). Das gleiche Resultat liefert eine Betrachtung der Lebensdauer eines angeregten stationären Zustands: Aufgrund der spontanen Emission ist die Lebensdauer T_1 eines solchen Zustands selbst bei Abwesenheit nichtstrahlender Zerfälle endlich und wegen der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \Delta T_1 \geq \hbar$ mit einer Energieunschärfe verbunden. Eine Herleitung des resultierenden Absorptionsprofils findet sich in der Literatur⁸⁹ und liefert ebenfalls Gleichung 2.26. Die Energiebreite des Lorentz-Profiles beträgt $\gamma = \hbar/T_1$.

Die natürliche Linienbreite ist ein Beispiel für eine *homogene Linienverbreiterung*, da die Anregungsfrequenz für alle Moleküle gleich ist, d. h. die Moleküle eines Ensembles sind hinsichtlich ihrer Anregungsenergie nicht unterscheidbar. Eine weitere homogene Linienverbreiterung ist die Stoßverbreiterung: In Gasen bei hohen Drücken können die Wechselwirkung zweier sich annähernder Moleküle zu einer kurzzeitigen Verschiebung der beteiligten Energieniveaus E_f , E_i führen, die vom Abstand R des Stoßpaares abhängt (Abbildung 2.6c). Diese ist aufgrund der Abstandsverteilung der Moleküle in einem Gas statistisch verteilt, sodass für die Übergangsenergie ΔE_R ebenfalls eine Verteilung und damit eine Verbreiterung des Übergangs resultiert. Diese Verbreiterung wird elastische Stoßverbreiterung genannt, da die Verschiebung der Übergangsfrequenz nur während des Stoßes stattfindet.^b Wird dagegen Anregungsenergie auf einen Stoßpartner übertragen und in innere Energie umgewandelt, wird dies als inelastischer Stoß bezeichnet. Eine äquivalente Betrachtung beschreibt den elastischen Stoß als einen Phasenstoß im Modell eines oszillierenden Dipols: Durch den elastischen Stoß ändert sich zwar nicht die Fre-

^bZudem findet eine druck- und temperaturabhängige Verschiebung der mittleren Übergangsfrequenz statt, da der mittlere Abstand R verändert ist.

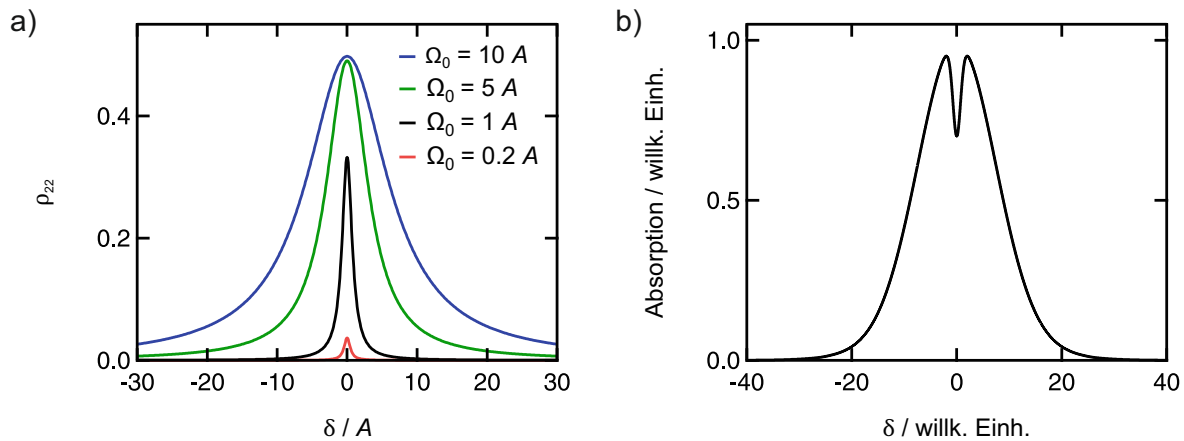


Abbildung 2.7: Veranschaulichung der Sättigung von Spektrallinien. a) Sättigung eines homogenen Linienprofils. Gezeigt ist die Besetzung des angeregten Zustands in Abhängigkeit der Verstimmung. b) Die selektive Sättigung eines Subensembles von Molekülen im Fall eines inhomogenen Linienprofils führt zu einem Loch in der Besetzungsdichte des unteren Zustands und damit zu einem spektralen Loch in der Absorption.

quenz der Oszillation, jedoch die Phase. Dadurch entsteht ein unabhängiger Wellenzug und nach Überlagerung mehrerer Wellenzüge wird durch Fourier-Analyse ein verbreitertes Intensitätsprofil erhalten. Die für die Stabilität der Phasenbeziehung charakteristische Zeit wird als Analogie zur Dephasierungszeit später noch von Bedeutung. Eine weitere wichtige homogene Verbreiterung ist die Sättigungsverbreiterung, die aufgrund der Sättigung der Anregungswahrscheinlichkeit des Moleküls auftritt. Mit den in Abschnitt 2.2.1 hergeleiteten optischen Bloch-Gleichungen gilt für die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands ρ_{22} für rein strahlenden Zerfall ($\gamma_{22} = 1/2\gamma_{12} = A/2$ in Gleichung 2.20):⁸⁸

$$\rho_{22} = \frac{\Omega_0^2/4}{A^2/4 + \delta^2 + \Omega_0^2/2} = \frac{\Omega_0^2/4}{\Omega_S^2/4 + \delta^2}, \quad (2.27)$$

wobei $\Omega_S = \sqrt{A^2 + 2\Omega_0^2}$. Dies ist wieder ein Lorentz-Profil ($\delta = \omega - \omega_0$), diesmal jedoch mit der Halbwertsbreite Ω_S . Substituiert man die Rabi-Frequenz $\Omega_0^2 = 3(I/I_S)A^2$, mit $I_S = 2\pi\hbar cA/\lambda^3$ als Sättigungsintensität, wird die Gleichung zu:

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} \frac{6(I/I_S)}{1 + 6(I/I_S) + (2A\delta)^2}. \quad (2.28)$$

Es wird deutlich, dass die Breite des Lorentz-Profils nun vom Verhältnis der eingestrahlten Intensität des Lichtfeldes zur Sättigungsintensität (I/I_S) abhängt und im Vergleich zu Gleichung 2.26 verbreitert ist. Erst für sehr kleine Anregungsintensitäten gilt $\Omega_0^2 \ll A^2$ und Gleichung 2.27 geht in Gleichung 2.26 über. Die Sättigungsverbreiterung folgt aus der Tatsache, dass gemäß Gleichung 2.20 nicht mehr als 50 % der Besetzung in den oberen Zustand angeregt werden können. Daher erfolgt eine weitere Absorption in Frequenzbereichen um die Zentralfrequenz, was zu einer Stauchung des Linienprofils und somit zu einer Verbreiterung führt. Dies ist in Abbildung 2.7a) dargestellt.

Während die Übergangsenergien im Fall homogen verbreiteter Linien für alle Moleküle gleich sind, bezeichnet die *inhomogene Verbreiterung* Linienverbreiterungsmechanismen, bei denen die Übergangsenergien von einem Molekül zum anderen variieren. Ein Beispiel dafür ist die Dopplerverbreiterung in einem Gas: Aufgrund der Relativbewegung zwischen Lichtfeld und Molekül findet eine Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionsenergie statt. Infolge der Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich eine Verteilung der Energieverschiebung, welche in einem Gauß-Profil resultiert. Die Dopplerverbreiterung übertrifft die natürliche Linienbreite in der Regel um Größenordnungen – in kondensierten Phasen ist sie dagegen meist vernachlässigbar klein. Allerdings werden in Flüssigphase und amorphem Festkörper andere Quellen von Inhomogenitäten in Form von z. B. molekularen Umgebungseinflüssen wichtig. Die Gesamtliniensform entspricht daher einer Verteilung von homogenen Linienprofilen über das inhomogene Profil und ergibt sich aus einer Faltung der beiden Profile. Die resultierende Linienform wird Voigt-Profil genannt und hat die Form:⁹¹

$$I_\lambda = \frac{2 \lambda_{\text{GL}}}{\pi w_L} I_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{2.772 \lambda_{\text{GL}}^2}{w_G^2} \left(\frac{\nu}{c}\right)^2\right] d\left(\frac{\nu}{c}\right)}{1 + \frac{4}{w_L^2} \left[(\lambda - \lambda_{\text{GL}}) - \lambda_{\text{GL}} \left(\frac{\nu}{c}\right)\right]^2} \quad (2.29)$$

In Gleichung 2.29 sind λ_{GL} die Zentralwellenlänge, w_G und w_L die Gauß- und Lorentz-FWHM sowie I_0 eine Zentralintensität für den Fall einer rein thermischen Verbreiterung. ν ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen und c die Lichtgeschwindigkeit. Da das Voigt-Profil geschlossen analytisch nicht darstellbar ist, existieren Näherungslösungen.⁹¹

Im Fall der inhomogenen Verbreiterung führt eine schmalbandige Anregung zur selektiven Sättigung eines Subensembles von Molekülen, das aufgrund der homogenen Linienprofile der beitragenden Moleküle in Resonanz mit der Anregungsenergie ist. Dadurch entsteht ein Loch in der Grundzustands-Besetzungsdichte des Gesamtensembles bzw. ein zusätzliches Maximum in der Besetzungsdichte der angeregten Zustände. Die spektrale Breite des Lochs ist in der Größenordnung der homogenen Linienbreite und bildet daher die Grundlage der Methode des spektralen Lochbrennens in Kapitel 2.2.4.

Dephasierung

Die Dephasierungsrate $\gamma_{22} = T_2^*$ und die Zerfallsrate $\gamma_{12} = T_1$ wurden in den Gleichungen 2.16 bis 2.19 für ein isoliertes Zweiniveausystem ohne weitere Relaxationsprozesse behandelt. Nur in diesem Fall gilt $T_2^* = 2T_1$. Allgemein müssen allerdings System-Bad-Wechselwirkungen oder Stoßprozesse berücksichtigt werden, die unterschiedliche Auswirkungen auf beide Parameter haben. Damit hat die Dephasierungszeit auch eine weiterreichende Bedeutung: Wird ein *Ensemble* von Molekülen kohärent angeregt, besteht eine feste Phasenbeziehung zwischen den angeregten Molekülen (und dem Anregungsfeld). Diese klingt mit der Dephasierungszeit beispielsweise aufgrund von intermolekularen Stoßprozessen, wie sie bei der Stoßverbreiterung behandelt wurden,

Exziton-Exziton-Wechselwirkung oder Streuung an Gitterschwingungen ab, was allerdings nicht zwingend zu einem Anregungszustand führen muss.

Dephasierungsprozesse können nach ihrer Rephasierungsfähigkeit in rephasierende und nicht-rephasierende Beiträge unterteilt werden: Zu den nicht-rephasierenden Prozessen gehören die reine Dephasierung und Dephasierung durch Energielaxation. Erstere beruht auf der bereits erwähnten Tatsache, dass selbst ein einzelnes Zweiniveausystem in der Realität nicht komplett von der Umgebung entkoppelt werden kann – eine durch kohärente Anregung eingeführte feste Phasenbeziehung geht aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung beispielsweise durch phasenstörende Stöße verloren und kann nicht wiederhergestellt werden. Die Dephasierung durch Relaxation ist eine Folge von spontaner Emission und Stoßrelaxation. Diese Amplitudenmodulation führt zu einem Abklingen der Phasenbeziehung innerhalb der longitudinalen Relaxationszeit T_1 . Die rephasierenden Beiträge treten bei gleichzeitiger Betrachtung von vielen Systemen auf, die sich geringfügig in ihrer Wechselwirkung mit dem Anregungsfeld unterscheiden, z. B. in ihrer Anregungsenergie. Diese leichten Unterschiede führen zu unterschiedlicher zeitabhängiger Dephasierung jedes Einzelsystems und nach einiger Zeit wird die Netto-Phasenbeziehung verloren sein. Im Unterschied zur reinen Dephasierung und Relaxation besitzt dieses System allerdings Rephasierungsfähigkeit: Bei Umkehrung des Dephasierungsprozesses wirken sich auch die jeweils unterschiedlichen Dephasierungen der einzelnen Systeme spiegelbildlich aus – jedes System für sich genommen besitzt nämlich noch eine „Erinnerung“ an die ursprüngliche Phase, sodass die Gesamtphase wiederhergestellt werden kann.⁸⁶ Die rephasierungsfähigen Beiträge sind daher ein Maß für die inhomogene Verbreiterung und werden als inhomogene Dephasierung bezeichnet.

Alle Prozesse, die zu einer Dephasierung führen, werden schließlich mit ihren charakteristischen Phasenrelaxationszeiten ($T_{2,i}$) in der reinen Dephasierungszeit T_2^* berücksichtigt. Populationsrelaxations- und Dephasierungszeit werden zu einer effektiven Dephasierungszeit T_2 zusammengefasst, deren Energieäquivalent (effektive) homogene Linienbreite γ_{hom} genannt wird:⁹²

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{\sum T_{2,i}} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} = \frac{\gamma_{\text{hom}}}{2\hbar}. \quad (2.30)$$

Stochastische Beschreibung der Linienform

Zusammengefasst werden die bisherigen Sachverhalte in einer stochastischen Theorie der Linienformen nach R. Kubo.⁹³ Dephasierung wird dabei durch eine zeitabhängige Fluktuation der molekularen Übergangsenergien beschrieben,⁹⁴ d. h. jedes Molekül besitzt eine eigene anfängliche Übergangsfrequenz $\omega(0)$, die sich zeitlich ändert. Ursachen für solche Fluktuationen können allgemein als Wechselwirkung mit einem fluktuierenden Bad beschrieben werden. Im Speziellen werden auf molekularer Ebene für Nanoemitter die Wechselwirkungen mit mikroskopischen, lokalen elektrischen Feldern diskutiert, die eine Rotverschiebung der Emissionsenergie durch den quanteneingegengten Stark-Effekt (*engl.*: quantum-confined stark effect)⁹⁵ bewirken und ihrerseits

fluktuieren.^{96,97} Das „Erinnerungsvermögen“ eines Moleküls an die ursprüngliche Übergangsfrequenz wird durch die Frequenzkorrelationsfunktion $M(t)$ beschrieben:

$$M(t) = \frac{\langle \Delta\omega(0)\Delta\omega(t) \rangle}{\langle \Delta\omega^2 \rangle}, \quad (2.31)$$

mit $\Delta\omega(t) = \langle \omega_{21} \rangle - \omega(t)$, wobei $\langle \omega_{21} \rangle$ die durchschnittliche und $\omega(t)$ die momentane Übergangsfrequenz ist. Mit $M(t)$ kann eine Linienformfunktion $g(t)$ berechnet werden, die innerhalb des stochastischen Kubo-Modells die Form annimmt:⁹⁴

$$g(t) = \Delta^2 \tau_C^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) + \frac{t}{\tau_C} - 1 \right]. \quad (2.32)$$

In Gleichung 2.32 gibt Δ die quadratisch gemittelte Amplitude der Fluktuation und τ_C die Korrelationszeit der Fluktuationen an. Letztere ergibt sich im Rahmen des Kubo-Modells aus der Frequenzkorrelationsfunktion $M(t) = \Delta^2 \exp(-t/\tau_C)$. Die Fourier-Transformierte des resultierenden Spektrums $C(t)$ hat die Form $C(t) \sim \exp(-g(t))$ und damit:⁹⁷

$$C(t) = \exp \left\{ -\Delta^2 \tau_C^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) + \frac{t}{\tau_C} - 1 \right] \right\}. \quad (2.33)$$

Die Form von $C(t)$ hängt dabei maßgeblich vom Verhältnis der Korrelationszeit der Fluktuation zu ihrer Amplitude ab. Es können zwei Grenzfälle unterschieden werden: Im Fall sehr schneller Modulationen ($\tau_C \Delta \ll 1$) sind die Frequenzen unkorreliert und $M(t)$ klingt schnell ab. In Gleichung 2.33 ist $\exp(-t/\tau_C) \approx 0$ und $t/\tau_C \gg 1$. $C(t)$ hat damit ein exponentielles Abklingverhalten mit der Zerfallszeit $\Delta^2 \tau_C = 1/T_2$ und das Frequenzspektrum ist ein Lorentz-Profil. Selbst wenn eine breite Verteilung von Übergangsfrequenzen vorliegt, führt die schnelle Modulation der Frequenzen zu einer Glättung der Verteilung – das System erfährt diese Frequenzen schneller als die inverse Verteilung Δ^{-1} und es liegt ein „bewegungsverschmälertes“ (*engl.*: motionally narrowed) Lorentz-Profil vor (Abbildung 2.8a). Sind dagegen die Modulationen langsam, d. h. die Übergangsfrequenzen sind korreliert und $M(t)$ entwickelt sich langsam, ist $\tau_C \Delta \gg 1$. In Gleichung 2.33 wird aufgrund der Entwicklung $\exp(-t/\tau_C) = 1 - t/\tau_C + t^2/2\tau_C^2 + \dots$ ein Gauß-Profil für $C(t)$ erhalten. Für das Frequenzspektrum folgt daher ebenfalls ein Gauß-Profil und der Grenzfalle beschreibt die statische inhomogene Verbreiterung (Abbildung 2.8b). Da die Zeitskalen für τ_C sehr unterschiedlich sein können, ist eine inhomogene Verbreiterung immer nur auf einer Zeitskala $\ll \tau_C$ statisch – man kann daher auch von einer quasi-statischen Verbreiterung sprechen.

Der Übergangsbereich zwischen diesen Grenzfällen ($\tau_C \Delta \approx 1$) wird dagegen durch *spektrale Diffusion* charakterisiert. Die Frequenzfluktuationen sind verhältnismäßig langsam, aber nicht schnell genug, um zu einem bewegungsverschmälerten Linienprofil zu führen. Abhängig von der Zeitskala des Experiments können daher unterschiedliche Linienprofile beobachtet werden.

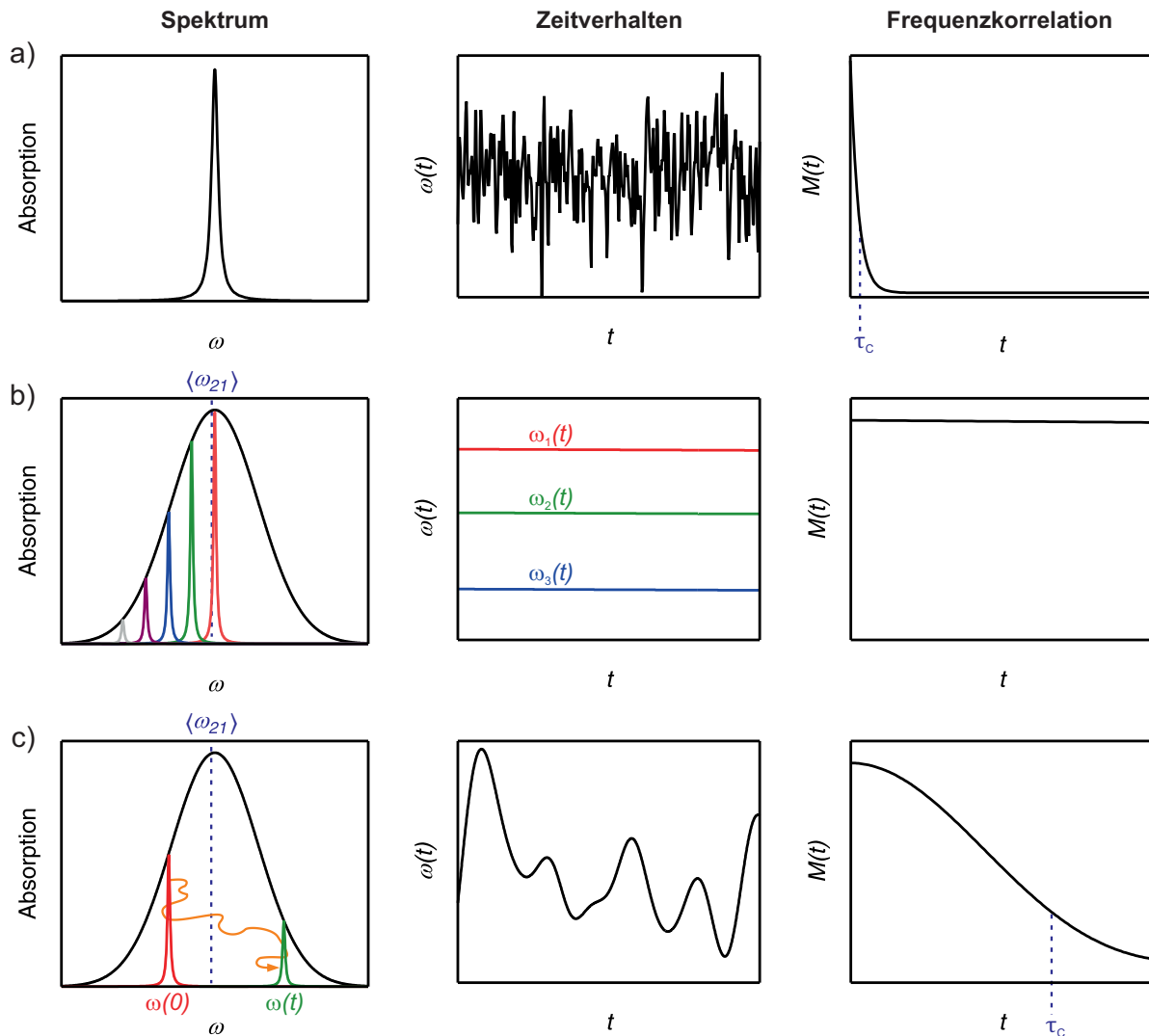


Abbildung 2.8: Schematische Veranschaulichung des Absorptionsspektrums (links), dem Zeitverhalten der Übergangsfrequenz (Mitte) und der Frequenzkorrelation (rechts) für ein a) homogenes Linienprofil, b) inhomogenes Linienprofil und c) durch spektrale Diffusion verbreitertes Linienprofil.

2.2.3 Spektrale Diffusion

Die Beobachtung von natürlichen und homogenen Linienbreiten ist nach dem bisher Gesagten an die genauen Bedingungen des Experiments geknüpft, da Linien häufig durch weitere Mechanismen verbreitert sind. In Kapitel 2.2.2 wurde bereits diskutiert, dass eine relativ schnelle Fluktuation der Übergangsfrequenz (jedoch nicht so schnell, dass Bewegungsverschmälerung auftritt) den Bereich der spektralen Diffusion (SD) kennzeichnet. Phänomenologisch kann spektrale Diffusion als eine Verbreiterung einer Spektrallinie mit der Zeit bezeichnet werden und resultiert aus einer Überlagerung von zeitabhängigen Übergangsfrequenzen im Beobachtungszeitraum des Experiments. Ursache dafür sind Fluktuationen der lokalen, mikroskopischen elektrischen Felder in der Umgebung eines Moleküls, die für ein Ensemble von Molekülen jedoch inhomogen sind. Dadurch werden die Übergangsenergien ebenfalls moduliert und erscheinen über einen Beobachtungszeitraum, der langsamer als die Fluktuationen ist, spektral „verschmiert“ bzw. verbreitert (vgl. Abbildung 2.8c). Spektrale Diffusion stellt daher kein eigenständiges Phänomen dar, wel-

ches aus dem Rahmen der Klassifikation von homogener und inhomogener Linienverbreiterung fällt, sondern fügt sich zwischen diesen beiden Extremfällen ein. Die Ursachen der Fluktuationen werden im Zusammenhang des betrachteten Systems jedoch unterschiedlich diskutiert und es werden verschiedene Zeitskalen für die SD beobachtet. Nicht selten findet auch eine Überlagerung mehrerer Mechanismen statt. Einige Beispiele werden im Folgenden vorgestellt.

Matrixrelaxation. In mit Farbstoffen dotierten organischen Gläsern (Wirt-Gast-System) wurde SD auf Zeitskalen von Sekunden bis Tagen oder gar Monaten nachgewiesen.⁹⁸ Der Mechanismus lässt sich als eine Kopplung der als Zweiniveausystem aufgefassten Zustände des Farbstoffs an die Doppelmuldenpotenziale des Glases beschreiben: Durch die Wechselwirkung kommt es zu einer Aufspaltung des Zweiniveausystems in ein Vierniveausystem. Allerdings befindet sich das Glas auch bei $T \rightarrow 0$ K nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und so hängt die Übergangsenergie des gekoppelten Zweiniveausystems von der Relaxation des Glases ab.⁹⁹ Letztere kann in Form einer strukturellen Relaxation des Glases zu sehr langsamen spektralen Diffusionsprozessen führen.⁹⁸ Aber auch ursprünglich im Gleichgewicht befindliche Tunnelprozesse innerhalb des Doppelmuldenpotenzials werden durch das Lochbrennen selbst aus dem Gleichgewicht gebracht und führen wegen der Kopplung an die Farbstoff-Zustände zu SD.⁹⁹

Energietransfer. Die Konzentrationsabhängigkeit von homogenen Linienbreiten einiger Wirt-Gast-Systeme wurde auf intermolekulare Energietransferprozesse zurückgeführt: So wird Anregungsenergie von einem nichtresonant angeregten Molekül konzentrationsabhängig auf andere, durch Inhomogenität rotverschoben absorbierende Moleküle übertragen. Die Überschussenergie wird an die Matrix abgegeben, deren Relaxation eine SD verursacht.¹⁰⁰ Der Energietransfer selbst führt dagegen zu einer schnellen, innerhalb der Zustandsdichte energetisch abwärts gerichteten spektralen Diffusion in einigen Pikosekunden.¹⁰¹ In oberflächengebundenen Monolagen von Carbonylkomplexen wurde der SD-Mechanismus als eine Überlagerung von struktureller SD (siehe weiter unten) und Energietransfer-induzierter SD vorgeschlagen: Nach Anregung im infraroten Spektralbereich wird die Schwingungsenergie an räumlich benachbarte Moleküle, die aufgrund inhomogener Verbreiterung eine andere Übergangsfrequenz haben, nach einem Förster-Mechanismus übertragen. Gleichzeitig führen strukturelle Fluktuationen, die durch die Anwesenheit von Lösungsmittel beschleunigt werden, zu einer weiteren Quelle für spektrale Diffusion. Die strukturelle SD beeinflusst dabei die Energietransfer-SD, da durch Fluktuationen die benötigte spektrale Überlappung von Donor und Akzeptor verändert wird. Die Gesamt-SD findet auf einer Zeitskala im Bereich von etwa 30 – 80 ps statt.^{102,103} In konjugierten Polymeren kann ein solcher Energietransfer auch innerhalb eines Moleküls, d. h. intramolekular, stattfinden: Ein solches System kann als ein Ensemble räumlicher Segmente der Polymerkette (*engl.*: spectroscopic unit) mit unterschiedlichen Delokalisierungslängen aufgefasst werden, die für die Inhomogenität entlang eines einzelnen Polymermoleküls verantwortlich sind. Die Längenverteilung der Segmente spiegelt sich in der inhomogenen Verbreiterung der Absorption wider.¹⁰⁴ Der Energietransferprozess innerhalb eines Einzelmoleküls kann dann als eine Art Förster-Transfer zwischen den einzelnen Segmenten beschrieben werden.¹⁰⁵ Andere Erklärungen beziehen sich auf Änderungen der

Dispersionswechselwirkungen zwischen spektroskopischen Einheiten durch leichte Konformationsänderungen und zeitliche Variationen der Segmentlänge.^{106,107}

Die Klassifizierung des Energietransfermechanismus ist jedoch nicht immer eindeutig und es werden Abweichungen vom Förster-Mechanismus beobachtet.¹⁰⁸ Daher werden einige Beschreibungen von spektraler Diffusion als inkohärenter Exzitonentransfer in Form eines Hopping-Prozesses dargestellt. Die Transferschritte werden hier als Zufallsbewegung (*engl.*: random walk) oder Sprung (*engl.*: hopping) einer Population innerhalb eines inhomogenen Ensembles aufgefasst. Diese sogenannte *Relaxation durch spektrale Diffusion* erfolgt energetisch abwärts gerichtet, bis schließlich ein thermisches Gleichgewicht erreicht wird, in dem die Geschwindigkeiten der thermisch aktivierten Sprünge zu höherer Energie und jene zu niedriger Energie gleich groß sind (Abbildung 2.9a).¹⁰⁹ Eine Eigenschaft dieser Prozesse ist die frustrierte spektrale Diffusion, die bei thermisch aktivierten Hopping-Prozessen mit kurzer Reichweite (Dexter-Transfer) in Form einer hypsochromen PL-Verschiebung beobachtet wird: Unterhalb einer für die thermische Aktivierung charakteristischen kritischen Temperatur T_C wird das Quasi-Gleichgewicht aufgrund fehlender Aktivierung nicht mehr erreicht und die Population zerfällt strahlend oder nichtstrahlend bei kleineren Wellenlängen.¹⁰⁹

Strukturelle Änderungen. Findet eine Konformationsänderung des angeregten Systems statt, kann sich dies in der Übergangsenergie widerspiegeln. Das ist besonders für Systeme mit vielen Konformationsfreiheitsgraden wie Lösungen relevant. Die Konformationsänderung beeinflusst dabei entweder die Übergangsfrequenz direkt oder über andere Parameter, die mit ihr verknüpft sind, sodass die zeitliche Konformationsfluktuation zu einer spektralen Diffusion führt (siehe auch Energietransfer).^{102,107} In dem System HDO/D₂O (halbschweres Wasser in schwerem Wasser) wurde beispielsweise eine Korrelation der Instantanfrequenz der OH-Streckschwingung mit dem O-O-Abstand der OHO-Wasserstoffbrückenbindung gefunden. Fluktuationen in diesem Abstand führen zu spektraler Diffusion im sub-Pikosekunden-Bereich.¹¹⁰ Auch Änderungen der Lösungsumgebung durch Rotation und Translation können sich zeitabhängig auf die Übergangsenergie auswirken. So wird die Nanosekunden-SD eines elektronischen Übergangs in einem gelösten Farbstoffsystem mit Lösungsumorientierungen in Verbindung gebracht: Die Anregung findet in einem dipolaren Feld der umgebenden Lösungsmittelmoleküle statt, welches die anfängliche Übergangsfrequenz des elektronischen Übergangs innerhalb der inhomogenen Verteilung bestimmt. Findet eine Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle statt, nimmt die Korrelation des Feldes mit seinem Anfangswert ab, was zu einer spektralen Diffusion des Übergangs führt.¹¹¹

Stark-Effekt. In einem elektrischen Feld kommt es aufgrund des linearen und quadratischen Stark-Effektes zu einer Aufspaltung und Verschiebung von Spektrallinien. Im Fall des linearen Stark-Effektes ist ein permanentes Dipolmoment nötig und die Energieverschiebung ist proportional zur Feldstärke, während beim quadratischen Stark-Effekt ein Dipolmoment induziert wird und die Energieverschiebung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist. Ist ein Halbleiter räumlich in einem Potenzialtopf eingeeignet (Quantenpunkt), führt ein senkrecht

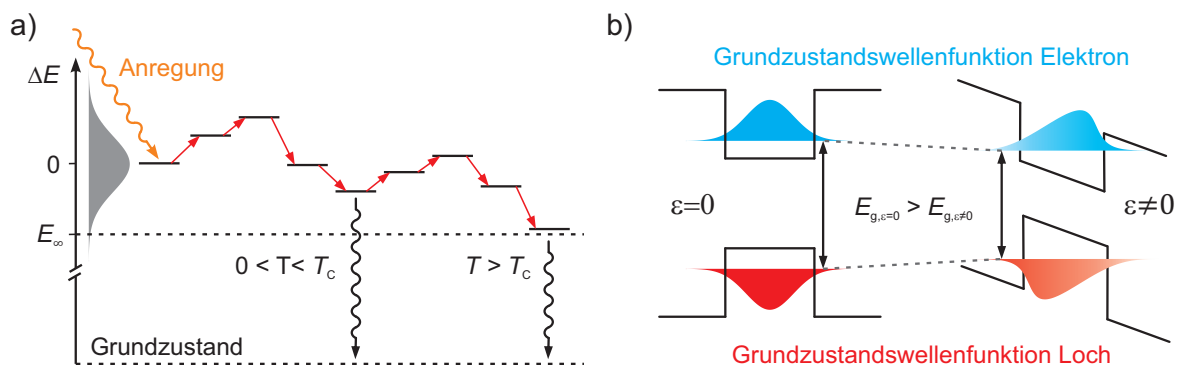


Abbildung 2.9: a) Veranschaulichung von Relaxation durch spektrale Diffusion und frustrierter spektraler Diffusion nach Hoffmann *et al.*¹⁰⁹: Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c wird die Gleichgewichtsenergie E_∞ nicht mehr erreicht und die Emission ist blauverschoben. b) Schematische Darstellung des quanteneingekengten Stark-Effekts nach Fukuda¹¹² links ohne elektrisches Feld ($\epsilon = 0$) und rechts $\epsilon \neq 0$.

zur Schicht angelegtes elektrisches Feld zu einer entgegengesetzten Verschiebung der Grundzustandswellenfunktionen von Elektron und Loch in Richtung der Potenzialwände (Abbildung 2.9b). Dadurch wird die Überlappung zwischen beiden geringer, was in einer verminderten Exzitonen-Bindungsenergie resultiert. Zusätzlich findet eine Verringerung der Bandlücke E_g statt. Dies verringert die effektive Bandlücke und bewirkt damit eine Verschiebung der Übergangsenergie - man spricht vom quanteneingekengten Stark-Effekt (*engl.*: quantum confined stark effect).¹¹² Eine zeitliche Fluktuation der elektrischen Felder resultiert daher in einer fluktuierenden Übergangsenergie, die sich als spektrale Diffusion in PL-Spektren äußert.⁹⁵ Dieser Mechanismus ist für die Verbreiterung PL-Banden von Quantenpunkten verantwortlich^{95,97} und wird auch für die SD der Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren diskutiert.^{113,114}

2.2.4 Bestimmung von homogenen Linienbreiten

Zur Bestimmung von homogenen Linienbreiten eignen sich prinzipiell Techniken, welche inhomogene Verbreiterungen umgehen können. Dies sind neben der Einzelmolekülspektroskopie hauptsächlich Photonenecho-Methoden und spektrales Lochbrennen. Durch Einzelmolekülspektroskopie kann die inhomogene – also auf einem Ensemble von Molekülen beruhende – Verbreiterung eliminiert werden, da nur ein einzelnes Molekül betrachtet wird. Nachteilig wirken sich allerdings die häufig nötigen hohen Anregungsintensitäten und verglichen mit Ensemble-Messungen deutlich geringeren Empfindlichkeit aus. Zudem können dynamische Prozesse wie spektrale Diffusion auch hier die homogene Linienbreite verfälschen. Im Folgenden sollen daher das spektrale Lochbrennen und Photonenecho-Methoden als komplementäre Techniken zur Bestimmung von homogenen Linienbreiten erläutert werden.

Photonenecho

Photonenecho-Methoden können je nach Ausführung verschiedene Gesichtspunkte der Dephasierung eines Systems in der Zeitdomäne beleuchten. Einige grundlegende Techniken werden

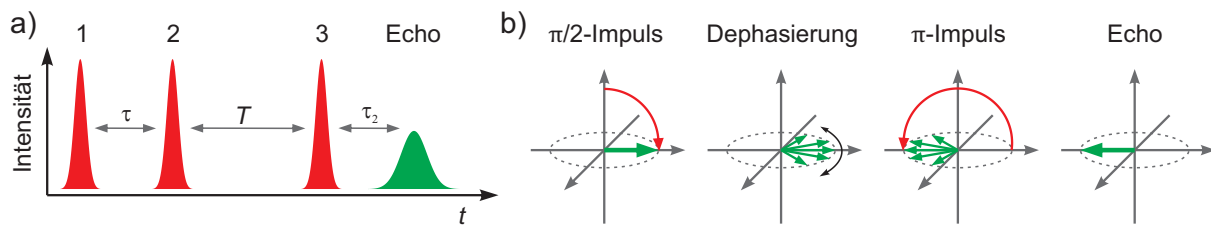


Abbildung 2.10: a) Impulsabfolge im Drei-Impulse-Photonenecho-Experiment. τ bezeichnet die Dephasierungsperiode, T die Populationsperiode und nach der Zeit τ_2 wird das Photonenecho detektiert. Im Fall der Zwei-Impulse-Photonenecho-Methode ist $T = 0$. b) Änderung des Pseudopolarisationsvektors in einem Zwei-Impulse-Photonenecho-Experiment.

hier qualitativ vorgestellt. Wird ein Ensemble von Molekülen mit einem ultrakurzen Laserimpuls angeregt, kann je nach Impulsform eine unterschiedliche Population des Grundzustands und des angeregten Zustands erhalten werden.⁸⁸ Im Falle eines $\pi/2$ -Impulses wird eine Gleichbesetzung der Zustände erreicht und die induzierte Polarisation ändert sich gerade um $\pi/2$. Kurz nach der Anregung befinden sich alle induzierten Dipole in Phase und es resultiert eine maximale makroskopische Polarisation (Pseudopolarisationsvektor in Abbildung 2.10b). Aufgrund der Ensemble-Dephasierung, d. h. die Phase jedes Moleküls entwickelt sich aufgrund individueller Übergangsfrequenzen leicht unterschiedlich, geht die Phasenbeziehung mit der Dephasierungszeit T_2^{inhom} verloren. Wird nun ein zweiter Laserimpuls zum Zeitpunkt τ eingestrahlt, der die induzierte Polarisation genau umkehrt (π -Impuls), findet eine Rephasierung statt und nach $t = 2\tau$ sind die Dipole wieder in Phase, was als Photonenecho detektiert wird.^c Dadurch kann also die inhomogene Linienverbreiterung umgangen werden. Allerdings tritt das Echo nur auf, wenn $\tau < T_2$, da zeitgleich zur Ensemble-Dephasierung auch die reine Dephasierung und Relaxation stattfindet, die durch einen π -Impuls nicht wiederherstellbar sind (Kapitel 2.2.2).⁸⁶ Durch Bestimmung der Abhängigkeit der Echoamplitude von τ können Rückschlüsse auf die Rephasierungsfähigkeit und damit auf die homogene Linienbreite gezogen werden.¹¹⁵ Bei dieser Methode handelt es sich um ein Zwei-Impulse-Photonenecho-Experiment (*engl.*: 2 pulse photon echo, 2PE). Um Dephasierungszeiten über längere Zeitskalen bestimmen zu können, werden andere Impulsabfolgen benötigt: Bei der Drei-Impulse-Photonenecho-Technik (*engl.*: 3 pulse photon echo, 3PE) wird durch einen weiteren Impuls zur Zeit τ nach dem ersten Impuls eine Populationsperiode T eingeführt. Dadurch werden die Kohärenzen in Populationen umgewandelt, welche eine längere Lebensdauer verglichen mit der Dephasierungszeit haben. Der dritte Impuls leitet schließlich die Rephasierung ein und ein Echosignal erscheint nach der Zeit τ_2 . Während der Populationsperiode T erfolgt eine weitere Dephasierung durch spektrale Diffusion, sodass der Zeitpunkt τ_2 , nach dem das Echo erscheint, von T abhängt: Besitzt das System noch eine Rephasierungsfähigkeit, erfolgt das Echosignal bei $\tau_2 > 0$, was als *Peakshift* (Verschiebung des Echo-Maximums) bezeichnet wird. Die Methode wird bei Variation von T dann als *three pulse photon echo peak shift* (3PEPS) bezeichnet. Durch Bestimmung des integrierten Echo-Maximums bei Variation von τ in Abhängigkeit von der Populationszeit T können so Informationen über Dephasierung durch

^cFür alle Wellenvektoren in diesen Experimenten sind individuelle Phasenanspassungsrichtungen zu berücksichtigen, die hier zur Vereinfachung vernachlässigt werden.

spektrale Diffusion gewonnen werden.^{116–118}

Aufgrund der Möglichkeit, Umgebungs-Fluktuationsprozesse über viele Zeitskalen zu bestimmen, wurden Photonenecho-Methoden zur Untersuchung unterschiedlichster Systeme herangezogen. So konnte die Solvatationsdynamik von Farbstoffmolekülen untersucht und einzelne Beiträge zur Linienverbreiterung bestimmt werden.^{94,117–119} Durch 3PEPS-Untersuchungen an halbleitenden Quantenpunkten konnte gezeigt werden, dass die Größenverteilung und Morphologie der Quantenpunkte zu einer inhomogenen Verbreiterung der Absorptionsmerkmale führt.^{120,121} In konjugierten Polymeren wurde anhand 3PEPS-Experimenten ein qualitativer Mechanismus zur Absorptionslinien-Verbreiterung vorgeschlagen, wonach eine delokalisierte Anregung der verschiedenen Konformationseinheiten zu einer inhomogenen Verbreiterung führt. Da die Anregung ein Nichtgleichgewichtszustand ist, führt Relaxation zu einer Lokalisierung der Exzitonen, welche als eine spektrale Diffusion beobachtet wird.¹²²

Spektrales Lochbrennen

Das Frequenzäquivalent des Zwei-Impulse-Photonenecho-Experiments stellt das spektrale Lochbrennen dar. In Kapitel 2.2.2 wurde bereits diskutiert, dass eine schmalbandige Anregung eines inhomogen verbreiterten Übergangs zu einer selektiven Sättigung des Subensembles führt, das innerhalb seiner homogenen Linienbreite resonant mit der Anregungsfrequenz ist. Dadurch ergibt sich im Bild eines Zweiniveausystems ein schmales Minimum in der Zustandsdichte des Grundzustands sowie ein entsprechendes Maximum in der Zustandsdichte des angeregten Zustands. Die Population wird mit einem Abfragestrahl frequenzabhängig detektiert und erscheint als schmalbandige Verminderung der Absorption des Übergangs („spektrales Loch“) im Frequenzspektrum. Durch eine Referenzmessung ohne den Anregungsstrahl wird nach deren Abzug die durch die Anregung erzeugte Transmissionsänderung erhalten.

Die spektrale Breite des Lochs Γ hängt nach 2.2.2 einerseits von den experimentellen Gegebenheiten ab: So führen thermisch aktivierte Kopplungen an Phononen (Exziton-Phonon-Kopplung) oder anregungsleistungsabhängige Exziton-Exziton-Streuung zu einer Dephasierung mit T_2^* . Andererseits liefert auch das untersuchte System aufgrund der Streuung von Exzitonen an Defekten und Ladungsträgern einen Beitrag zur homogenen Linienbreite. Zudem wird die Relaxationszeit T_1 durch Exziton-Annihilations- oder Energietransferprozesse verringert. Darüber hinaus kann das spektrale Loch durch spektrale Diffusion zeitabhängig verbreitert werden. Im Tieftemperaturlimit $T \rightarrow 0$ K bei niedrigen Anregungsleistungen kann davon ausgegangen werden, dass Kopplungen an Phononen nicht aktiviert sind und leistungsabhängige Verbreiterungen nicht auftreten. Sind auch Dephasierungen durch Defekte und Energietransferprozesse vernachlässigbar, wird die Lochbreite durch die natürliche Linienbreite bestimmt, d. h. $\gamma_{\text{hom}} = \hbar/T_1$. Dies kann zwar teilweise experimentell realisiert werden, jedoch liefern gerade die Bestimmung der Temperatur- und Leistungsleistungsabhängigkeit sowie Verbreiterungen durch spektrale Diffusion weitergehende Informationen über Kopplungen in dem System. Der allgemeine Fall kann anhand von

Ratengleichungen für die Besetzung der Zustände und ihrer Auswirkung auf den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$ hergeleitet werden. Für den Absorptionskoeffizienten $\alpha_s(\omega)$ des spektralen Lochs gilt:⁸⁶

$$\alpha(\omega) = \alpha^0(\omega) \left(1 - \frac{S_0}{\sqrt{1 + S_0}} \frac{(\gamma_{\text{hom}}/2)^2}{(\omega - \omega_1)^2 + (\Gamma/2)^2} \right), \quad (2.34)$$

mit S_0 als Sättigungsparameter, der das Verhältnis von Pumprate zu mittlerer Relaxationsrate der beteiligten Niveaus angibt, ω_1 als Frequenz des Anregungslasers und $\Gamma = \gamma_{\text{hom}} \left[1 + (1 + S_0)^{(1/2)} \right]$ als volle Halbwertsbreite des spektralen Lochs. Für den Fall sehr geringer Anregungsintensitäten $S_0 \ll 1$ wird $\Gamma = 2\gamma_{\text{hom}}$, die Lochbreite entspricht also der doppelten homogenen Linienbreite. Letzteres folgt aus der Tatsache, dass das resultierende spektrale Loch eine Faltung aus Anregungs- und Abfrageprozess ist und seine Breite sich daher additiv aus dem leistungsverbreiterten Anregungsprofil sowie dem Abfrageprofil zusammensetzt.⁸⁷ Diese einfache Beziehung gilt jedoch nur unter einigen Einschränkungen: Zunächst muss die Anregungsintensität P aufgrund $S_0 \sim P$ sehr gering sein. Weiterhin muss die Bandbreite des Anregungslaser Γ_{pump} deutlich kleiner als die homogene Linienbreite sein: $\Gamma_{\text{pump}} \ll \gamma_{\text{hom}}$, da im anderen Fall die gemessene Lochbreite eine Faltung mit der Anregungsbandbreite ergibt. Zuletzt gilt dies nur für den Fall starker inhomogener Verbreiterung, d. h. $\Gamma_{\text{inhom}} \gg \gamma_{\text{hom}}$, wie Abbildung 2.11 verdeutlicht: Für kleine Γ_{inhom} entspricht die detektierte Lochbreite der homogenen Linienbreite, während im Grenzfall sehr starker inhomogener Verbreiterung die oben genannte Beziehung $\Gamma = 2\gamma_{\text{hom}}$ gilt. Im allgemeinen Fall existiert eine nichtlineare Abhängigkeit zwischen beiden Größen. Der graphisch dargestellte Zusammenhang wurde aus einer Simulation des Lorentz-Lochbrennspektrums innerhalb einer Gauß-förmigen Verteilung erhalten und kann auch analytisch dargestellt werden.¹²³ Anschaulich kann das in Abbildung 2.11 gezeigte Verhalten so verstanden werden, dass im Fall der Anregung eines homogenen Linienprofils (sofern Sättigungseffekte vernachlässigt werden können) auch bei Verstimmung gegen die Resonanz nur das homogene Linienprofil angeregt werden kann. Anders im Fall des inhomogenen Linienprofils, bei dem eine Verteilung von Übergangsfrequenzen vorliegt und deshalb bei Anregung eines resonanten Subensembles zusätzlich nichtresonante Übergänge spektral benachbarter Subensembles über die Ausläufer ihrer Lorentz-Profile angeregt werden können. Das spektrale Loch setzt sich demnach aus resonanten und leicht nicht-resonanten Löchern zusammen. Für nichtresonante Anregung ergeben sich weitere Abweichungen vom einfachen Zusammenhang zwischen der Lochbreite und homogener Linienbreite: Während die Grenzfälle großer und kleiner Inhomogenität identisch zu dem bisher Gesagten sind, wird bei nichtresonantem Lochrennen im Fall moderater Inhomogenitäten eine zusätzliche Verbreiterung erhalten – die Lochbreite durchläuft abhängig von der Verstimmung und Inhomogenität ein Maximum.¹²³ Nicht berücksichtigt wurden in dieser Diskussion allerdings kohärente Effekte durch die kohärente Interferenz von Anregungs- und Abfragestrahl. Dadurch ergeben sich bei genügend hohen Anregungsintensitäten zusätzliche Beiträge im Spektrum des Lochs,^{86,124} was in Kapitel 2.4.4 näher erläutert wird.

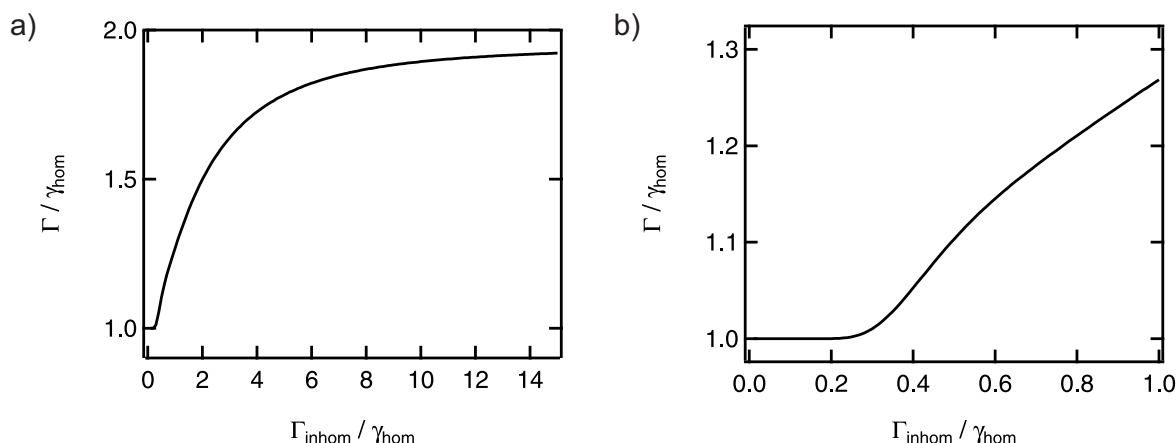


Abbildung 2.11: a) Spektrale Lochbreite Γ in Abhängigkeit der inhomogenen Linienbreite Γ_{inhom} . Beide Größen sind in Einheiten der homogenen Linienbreite γ_{hom} dargestellt. b) Vergrößerte Ansicht des Bereichs sehr kleiner inhomogener Linienbreiten.

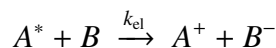
Spektrales Lochbrennen stellt in seiner ursprünglichen Form eine stationäre, d. h. nicht-zeitauflösende Methode dar, sodass sie dynamische Effekte wie spektrale Diffusion nicht erfassen kann: Ist die Verbreiterung des Lochs durch SD schneller als die Detektionsgeschwindigkeit, kann die Dynamik der Verbreiterung nicht verfolgt werden und das spektrale Loch erscheint „homogen“. Abhilfe schaffen hier die Modulation der Anregungsintensität¹²⁵ oder zeitaufgelöstes (transientes) Lochbrennen.^{126–130} Beim transienten spektralen Lochbrennen wird die Probe mit einem schmalbandigen Laserimpuls angeregt, sodass im Einklang mit den Anforderungen an die Anregungsbreite $\Gamma_{\text{pump}} \ll \gamma_{\text{hom}} \ll \Gamma_{\text{inhom}}$ gilt und in einer Anregungs-Abfrage-Anordnung (Kapitel 2.4.3) die Zeitentwicklung des spektralen Lochs verfolgt werden kann.

2.3 Photoanregungstransfer

Nach optischer Anregung wird die einem Molekül zugeführte Energie in Form von Relaxationsprozessen abgeführt. Dazu zählen neben strahlenden Prozessen wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz (allgemein Photolumineszenz) nichtstrahlende Zerfälle wie Schwingungsrelaxation, interne Konversion und Intersystem Crossing. In Konkurrenz dazu kann die Anregungsenergie auch auf andere Moleküle übertragen werden und die Photolumineszenz so gelöscht werden. Zu den wichtigsten Mechanismen gehören der Ladungstransfer und der Energietransfer.

2.3.1 Ladungstransfer

Der Ladungstransfer eines photoangeregten Moleküls A^* auf ein Molekül B erfolgt nach dem Schema:



und kann als Elektronen- oder Lochtransfer aufgefasst werden. Der Elektronentransfer erfolgt aus dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*engl.*: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) des Donors in das LUMO des Akzeptors. Beim Lochtransfer wird ein nicht-angeregtes Elektron vom höchsten besetzten Molekülorbital (*engl.*: highest occupied molecular orbital, HOMO) des Akzeptors in das HOMO des Donors übertragen und erscheint somit als Transfer eines Lochs vom Donor-HOMO zum Akzeptor-HOMO.¹³¹ Der Ladungstransfer kann im Rahmen der Marcus-Theorie als Reaktion von einem Anfangszustand i zu einem Produktzustand f aufgefasst werden, wobei die Energiepotenziale von i und f parabolisch von der Reaktionskoordinate abhängen. Der Überlappungsbereich der Potenzialkurven bestimmt dabei die freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger , von der die Reaktionsgeschwindigkeit k_{el} abhängt (Abbildung 2.12).¹³²

$$k_{\text{el}} = \kappa_{\text{el}} \nu_{\text{nucl}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (2.35)$$

wobei κ_{el} der elektronische Transmissionskoeffizient und ν_{nucl} ein mittlerer Frequenzfaktor ist. Aus Abbildung 2.12 lässt sich ableiten, dass ΔG^\ddagger von der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 und der Reorganisationsenergie λ , die Beiträge von Änderungen der Bindungslängen bzw. -winkel und Solvensreorientierungen hat, abhängt: $\Delta G^\ddagger = (4\lambda)^{-1}(\Delta G^0 + \lambda)^2$. Es lassen sich Bereiche eines thermisch aktivierten ($-\lambda < \Delta G^0 < 0$), aktivierungslosen ($-\lambda \approx \Delta G^0$) und invertierten ($-\lambda > \Delta G^0$) Ladungstransferprozesses unterscheiden. Der elektronische Transmissionskoeffizient hängt mit der Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers am Überschneidungspunkt der Potenzialkurven zusammen und ist im klassischen adiabatischen Fall $\kappa_{\text{el}} = 1$. Im nicht-adiabatischen Fall ist eine quantenmechanische Beschreibung des Prozesses nötig. Die Ratenkonstante k_{el} wird dann durch Fermis Goldene Regel ausgedrückt:¹³²

$$k_{\text{el}} = \frac{4\pi^2}{h} (H^{\text{el}})^2 \text{FC}^{\text{el}}. \quad (2.36)$$

Der elektronische Faktor H^{el} und der Franck-Condon-Faktor FC^{el} werden aus der elektronischen Kopplung und der Franck-Condon-Zustandsdichte erhalten. Befindet sich kein Medium zwischen Donor und Akzeptor, hängt H^{el} exponentiell von einem Dämpfungsfaktor β^{el} und dem Donor-Akzeptor-Abstand r_{AB} ab und die Transferrate zeigt ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit: $k_{\text{el}} \sim \exp(-\beta^{\text{el}} r_{\text{AB}})$. Sind Donor und Akzeptor stattdessen durch molekulare Einheiten (eine Brücke) verknüpft, kann der Ladungstransfer einerseits über die Brücke als Zwischenzustand stattfinden (Hopping) und andererseits als sogenannter Superexchange-Mechanismus. Bei Letzterem findet die elektronische Kopplung von Donor und Akzeptor durch Mischung des Anfangs- und Endzustands mit Zuständen der Brücke statt.¹³²

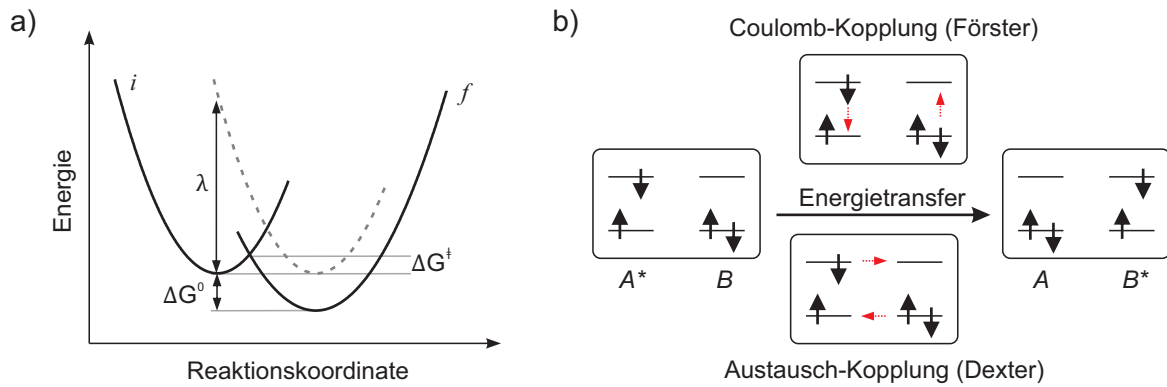


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung von Ladungs- und Energietransfermechanismen nach Ceroni und Balzani.¹³² a) Energiepotenziale des Grundzustands i und angeregten Zustands f werden in der Marcus-Theorie als parabolisch angenommen. ΔG^\ddagger bestimmt die Ratenkonstante des Ladungstransfers. b) Unterscheidung von Förster- und Dexter-Energietransfer.

2.3.2 Energietransfer

Beim Energietransfer entstehen nach dem Transferschritt hingegen neutrale Moleküle nach dem Schema:



Hierbei werden keine Photonen ausgetauscht im Sinne eines Emissions-Absorptions-Prozesses, sondern der Energietransfer erfolgt strahlungslos. Wie beim Ladungstransfer kann auch hier eine goldenen Regel formuliert werden, wenn der Energietransferprozess als strahlungsloser Übergang zwischen zwei lokalisierten, elektronisch angeregten Zuständen betrachtet werden kann:¹³²

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} (H^{\text{ET}})^2 \text{FC}^{\text{ET}} , \quad (2.37)$$

wobei H^{ET} wieder eine elektronische Kopplung der Zustände beschreibt und FC^{ET} der Franck-Condon-Faktor ist. $H^{\text{ET}} = H^{\text{Coul}} + H^{\text{Ex}}$ enthält Beiträge, die einen Coulomb-Term H^{Coul} und einen Austausch-Term H^{Ex} darstellen, die jeweils unterschiedliche Abhängigkeiten von den Parametern des Energietransfersystems aufweisen und daher in unterschiedlicher Ausprägung auftreten können. Während der Coulomb-Term bei allen Donor-Akzeptor-Abständen wirksam ist, erfordert der Austausch-Term eine Überlappung von Donor- und Akzeptor-Molekülorbitalen.¹³³

Dominiert der Coulomb-Term spricht man von einem Förster-Transfer. In der theoretischen Beschreibung des Resonanzenergietransfers wird eine Unterscheidung zwischen schwacher, mittlerer und starker elektronischer Kopplung gemacht. Der Förster-Transfer gehört aufgrund der Formulierung als inkohärenter Transfer, der als Folge der starken Kopplung an das Bad zudem als irreversibler Markow-Prozess aufgefasst wird (vgl. Kapitel 2.6), zum Grenzfall der schwachen Kopplung.¹³³ Er wird in einer Fermi-Goldenen-Regel formuliert, wobei die Interaktion zwischen dem angeregten Zustand des Donors und dem Grundzustand des Akzeptors eine rein elektroni-

sche Kopplung H^{Coul} ist (Abbildung 2.12b). Im Rahmen der Franck-Condon-Näherung hängt die Transferrate k_{ET} von der spektralen Überlappung des Donor-Emissions- und Akzeptor-Absorptionsspektrums $J(\epsilon)$ ab:¹³³

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} |H^{\text{Coul}}|^2 \int_0^\infty J(\epsilon) d\epsilon. \quad (2.38)$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, dass Emissions- und Absorptionsspektren nicht inhomogen verbreitert sind und somit H^{Coul} unabhängig von der Energie ist. Förster konnte die Transferrate weiter formulieren als:¹³³

$$k_{\text{ET}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \phi_{\text{D}} I}{128 \pi^5 N n^4} \frac{1}{R^6}, \quad (2.39)$$

wobei τ_{D} die Lebensdauer und ϕ_{D} die Fluoreszenz-Quantenausbeute des Donors, κ einen Orientierungsfaktor und R den Donor-Akzeptor-Abstand darstellen. N ist die Avogadro-Konstante, n der Brechungsindex des umgebenden Mediums und I die spektrale Überlappung von Donor-Emissions- und Akzeptor-Absorptionsspektrum. κ berücksichtigt die Verkippung von Übergangsdipolmomenten $\vec{\mu}_{\text{D}}$ des Donors sowie $\vec{\mu}_{\text{A}}$ des Akzeptors und ist definiert als:¹³³

$$\kappa = \vec{\mu}_{\text{D}} \cdot \vec{\mu}_{\text{A}} - 3(\vec{\mu}_{\text{D}} \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_{\text{A}} \cdot \vec{R}). \quad (2.40)$$

Für eine isotrope Ausrichtungsverteilung ist $\kappa^2 = 2/3$. Die n^{-4} -Abhängigkeit von k_{ET} resultiert aus der dielektrischen Abschirmung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch das umgebende Medium. Die Größen können zusammengefasst werden und Gleichung 2.39 wird zu:^{132,133}

$$k_{\text{ET}} = \frac{\phi_{\text{D}}}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (2.41)$$

Die Abstandsabhängigkeit $1/R^6$ verdeutlicht, dass es sich beim Förster-Energietransfer um eine Kopplung mit längerer Reichweite handelt. Typische Förster-Radien R_0 beispielsweise biologischer Donor-Akzeptor-Systeme liegen im Bereich von 5–10 nm.¹³¹ Aufgrund der Spin-Auswahlregeln können Triplett-Triplett-Energietransferprozesse nach dem Schema ${}^3A^* + {}^1B \rightarrow {}^1A + {}^3B^*$ nicht durch eine Coulomb-Kopplung bewirkt werden.¹³³ Diese Mechanismen werden daher mit einem Dexter-Energietransfer beschrieben.

Von einem Dexter-Transfer spricht man, wenn der Austausch-Term in H^{Ex} überwiegt. Der Transfer kann als ein gleichzeitiger Elektronenaustausch zwischen den HOMOs und LUMOs von Donor und Akzeptor aufgefasst werden (Abbildung 2.12). Die Transferrate hängt aufgrund der erforderlichen Orbitalüberlappung mit $k \sim \exp(-\beta^{\text{en}} r_{\text{AB}})$ exponentiell von Donor-Akzeptor-Abstand ab, wobei β^{en} einen Dämpfungsfaktor darstellt, und ist daher bei kleinen Abständen wirksam. Im Gegensatz zum Förster-Prozess kann aufgrund der Spin-Erhaltung im Gesamtsystem auch ein

Triplett-Triplett-Transfer stattfinden.¹³²

Energietransfermechanismen in Aggregaten können nach ihrem Verhältnis von intramolekularer Relaxationszeit τ_{rel} zu Transferzeit τ_{trans} als kohärent oder inkohärent klassifiziert werden. Als inkohärenter Energietransfer werden Mechanismen bezeichnet, für die $\tau_{\text{rel}} \ll \tau_{\text{trans}}$ gilt. In diesem Fall ist die Dephasierung durch Relaxation schneller als der Transfer und die Exzitonenbewegung im Aggregat ist diffusiv bzw. kann als *Random Walk* oder *Hopping* beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.2.3). Im umgekehrten Fall, wenn $\tau_{\text{rel}} \gg \tau_{\text{trans}}$, kann die Exzitonenbewegung als Wellenpaketbewegung beschrieben werden. Da dies eine feste Phasenbeziehung zwischen den Wellenfunktionen der Moleküle voraussetzt, wird dieser Mechanismus als kohärenter Energietransfer bezeichnet. Zwischen den beiden Extremfällen existieren gemischte Mechanismen, die *teilweise kohärenter Energietransfer* genannt werden.¹³¹

2.4 Grundlagen zur Ultrakurzzeitspektroskopie

Ein Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Prozesse findet in Zeitbereichen von Nanosekunden bis Femtosekunden statt. Daher werden Techniken benötigt, die diese schnellen Prozesse zeitlich auflösen können. In vielen solcher Techniken werden ultrakurze Laserimpulse genutzt, einerseits als Starter eines Prozesses und andererseits zur „Beobachtung“ seines Zeitverlaufs. In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen zur Beschreibung von ultrakurzen Laserimpulsen sowie die Frequenzkonversion erläutert. Kapitel 2.4.3 gibt eine Übersicht über die Technik der transienten Absorptionsspektroskopie und in Kapitel 2.4.4 werden einige Hindernisse, die in Form von Artefakten bei transienten Absorptionmessungen auftreten können, erläutert.

2.4.1 Ultrakurze Laserimpulse

Zum Verständnis der Phänomene, welche in transienten Absorptionsexperimenten insbesondere hinsichtlich der Zeitauflösung auftreten können, wird zunächst kurz auf die Theorie zu ultrakurzen Laserimpulsen eingegangen. Zur Beschreibung von Laserimpulsen wird das elektrische Feld $E(t, z)$ an einem fest Punkt z im Raum betrachtet und somit zu $E(t)$, wobei zur Vereinfachung der vektorielle Charakter des Feldes vernachlässigt wird:¹³⁴

$$E(t) = 2A(t) \cos(\Phi_0 + \omega_0 t) = A(t) e^{i(\Phi_0 + \omega_0 t)} + \text{c.c.}, \quad (2.42)$$

mit $A(t)$ als zeitabhängige Amplitude und Φ_0 als absolute Phase, welche die Verschiebung der Einhüllenden zur Trägerfrequenz ω_0 angibt. Im Allgemeinen muss jedoch noch eine zeitabhängige Phase $\phi(t)$ hinzugefügt werden, um Phänomene wie den Chirp eines Laserimpulses zu beschreiben. Damit wird der gesamte Phasenterm $\Phi = \Phi_0 + \omega_0 t + \phi(t)$ zeitabhängig und es wird die Momentanfrequenz definiert: $\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\phi(t)}{dt}$, wodurch eine zeitliche Frequenzänderung,

der sogenannte Chirp, beschrieben werden kann.

Aufgrund der Äquivalenz von Zeit- und Frequenzraum kann statt $E(t)$ in Gleichung 2.42 durch Fourier-Transformation auch $E(\omega)$ geschrieben werden: ¹³⁴

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt = \mathcal{F} \{E(t)\}. \quad (2.43)$$

Da die Werte für $E(t)$ reell sind, gilt für die Fourier-Transformierte: $E(\omega) = E^*(-\omega)$, wobei $E^*(-\omega)$ das komplex Konjugierte darstellt. Daher sind für eine Beschreibung von $E(\omega)$ die positiven Frequenzen $E^+(\omega)$ ausreichend:

$$E^+(\omega) = \begin{cases} E(\omega) & \text{wenn } \omega \geq 0, \\ 0 & \text{wenn } \omega < 0. \end{cases} \quad (2.44)$$

Analog zu Gleichung 2.42 kann $E^+(\omega)$ in eine reelle spektrale Amplitude $A(\omega)$ und Phase $\Phi(\omega)$ getrennt werden:

$$E^+(\omega) = A(\omega) e^{-i\Phi(\omega)}. \quad (2.45)$$

Im Falle idealer Laserimpulse ist die spektrale Amplitude um eine Zentralfrequenz ω_0 verteilt, sodass die Betrachtung einer Taylor-Entwicklung der spektralen Phase hilfreich ist: ¹³⁴

$$\begin{aligned} \phi(\omega) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\phi^{(j)}(\omega_0)}{j!} (\omega - \omega_0)^j \\ &= \phi(\omega_0) + \phi'(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\phi''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi'''(\omega_0)(\omega - \omega_0)^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.46)$$

Der Term nullter Ordnung in Gleichung 2.46 beschreibt die absolute Phase und der Term erster Ordnung die Einhüllende des Laserimpulses in der Zeitdomäne. Für dispersive Materialien bewirkt der Term erster Ordnung eine Zeitverschiebung des gesamten Impulses (Gruppenverzögerung). Terme höherer Ordnung führen hingegen zu einer zeitlichen Änderung des elektrischen Feldes, sie charakterisieren daher den Chirp eines Laserimpulses. Im Falle ungechirpter Laserimpulse lässt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen spektralem und zeitlichem Intensitätsprofil angeben, welches Bandbreitenprodukt genannt wird. Für Gauß-förmige Impulse gilt: ¹³⁵

$$\Delta\omega\Delta t = \frac{2 \ln 2}{\pi} = 0.441. \quad (2.47)$$

Für andere Impuls-Formen lassen sich häufig ähnliche Bandbreitenprodukte angeben, z. B. für

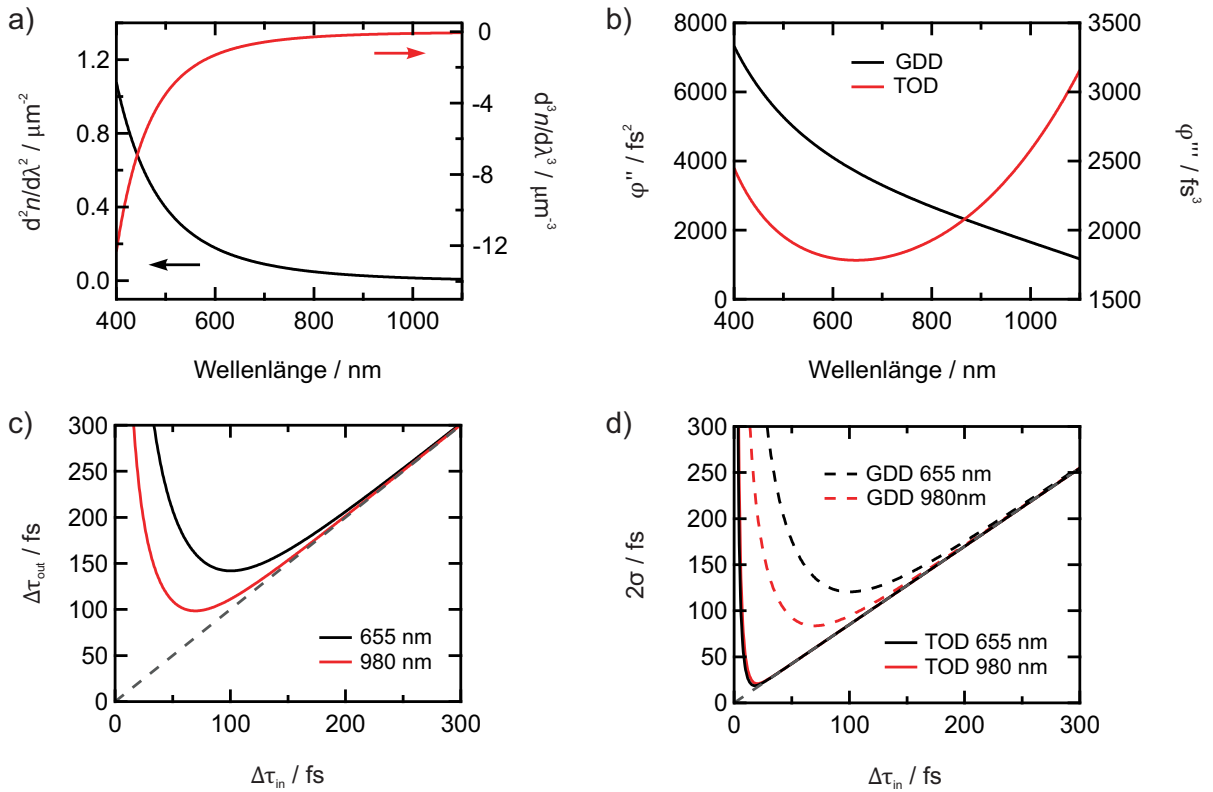


Abbildung 2.13: Veranschaulichung der Dispersionsen höherer Ordnung für BK7-Glas. a) Dispersion zweiter und dritter Ordnung. b) GDD und TOD, c) Änderung der Impulslänge aufgrund der GDD sowie der d) TOD jeweils beim Durchgang durch 6 cm BK7-Glas.

Sekans Hyperbolicus: $\Delta\omega\Delta t = 0.315$.¹³⁵ Impulse, welche diese Gleichungen exakt erfüllen, werden bandbreitenlimitiert oder transformlimitiert genannt. Aus Gleichung 2.47 wird ersichtlich, dass es eine minimale Impulsdauer gibt, die bei gegebener spektraler Breite nicht unterschritten werden kann. Allerdings führen nichtlineare Phasenterme in Gleichung 2.46 zu einer Ungleichung, d. h. $\Delta\omega\Delta t \geq 0.441$. Spektrale Phasenänderungen zweiter und dritter Ordnung werden aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex bei Durchgang eines Impulses durch ein optisches Medium eingeführt und führen zu der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*engl.*: group delay dispersion, GDD) sowie der Dispersion dritter Ordnung (*engl.*: third order dispersion, TOD). Beide Prozesse bewirken eine zeitliche Verbreiterung der Laserimpulse und damit eine Verringerung der Zeitauflösung des Experiments. Die Dispersion zweiter Ordnung ϕ'' oder GDD sowie dritter Ordnung ϕ''' oder TOD sind gegeben durch:¹³⁴

$$\text{GDD} = \phi'' = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} = \frac{L}{c} \left(2 \frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right) = \frac{\lambda^3 L}{2\pi c^2} \frac{d^2n}{d\lambda^2}, \quad (2.48)$$

sowie

$$\text{TOD} = \phi''' = \frac{d^3\phi}{d\omega^3} = \frac{L}{c} \left(3 \frac{d^2n}{d\omega^2} + \omega \frac{d^3n}{d\omega^3} \right) = -\frac{\lambda^4 L}{4\pi^2 c^3} \left(3 \frac{d^2n}{d\lambda^2} + \lambda \frac{d^3n}{d\lambda^3} \right). \quad (2.49)$$

Unter Vernachlässigung der TOD ergibt sich für einen Laserimpuls mit der Breite τ_{in} bei Durch-

gang durch das transparente Medium eine Austrittsbreite τ_{out} von: ¹³⁴

$$\Delta\tau_{\text{out}} = \sqrt{\Delta\tau_{\text{in}}^2 + \left(4 \ln 2 \frac{\phi''}{\Delta\tau_{\text{in}}}\right)^2}. \quad (2.50)$$

Abbildung 2.13a) zeigt die Dispersion zweiter und dritter Ordnung für BK7-Glas. Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion und Dispersion dritter Ordnung sowie die Impulsverlängerung für den Durchgang eines Gauß-Impulses durch 6 cm BK7-Glas, was in grober Näherung dem Lichtweg durch die optischen Elemente im optisch-parametrischen Verstärker (Kapitel 3.2.1) entspricht, sind in Abbildung 2.13b-d) dargestellt. Da die TOD neben einer Verbreiterung auch zur Ausbildung von Satellitenimpulsen führt, ist die Angabe einer Gauß-Halbwertsbreite, wie in Abbildung 2.13c) nicht möglich. Stattdessen wird die zweifache Standardabweichung 2σ aufgrund der TOD angegeben und mit 2σ aufgrund der GDD verglichen. Es wird deutlich, dass die Laserimpulse bei Durchgang durch transmittive optische Elemente zeitlich verbreitert werden, was ohne Korrektur zu einer Verringerung der Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperimentes führt. Aus Abbildung 2.13d) folgt, dass die bei weitem größte Impulsverlängerung auf die GDD zurückzuführen ist und für Impulse im sichtbaren Spektralbereich deutlich stärker ausgeprägt ist, als z. B. im Nahinfraroten. Daher wird bei Experimenten, bei denen Anregungsimpulse im VIS verwendet werden, ein Prismenkompressor zur Kompensation dieser Impulsverbreiterung genutzt. Im NIR-Bereich ist dagegen die Dispersion vergleichsweise klein, sodass die Impulse nur in geringem Maße zeitlich verbreitert werden. Zudem kann der Beitrag der TOD, welcher im NIR-Bereich stärker ausgeprägt ist, mit einem Prismenkompressor nicht ohne Weiteres kompensiert werden.

Gemäß Abbildung 2.13b) und Gleichung 2.48 wird in Glas und anderen Materialien mit normaler Dispersion eine positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion eingeführt. Zur Korrektur muss demnach eine Methode gefunden werden, mit der eine negative GDD eingeführt werden kann. Dies wird durch Prismen- oder Gitterkompressoren erreicht, in denen die spektralen Komponenten des einfallenden Impulses räumlich aufgespalten werden und daher unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen (Abbildung 2.14). ^{134,136} Ein Prismenkompressor ist prinzipiell aus zwei Prismen aufgebaut: Im ersten Prisma erfährt der einfallende Impuls eine Winkeldispersion. Es kann gezeigt werden, dass eine Winkeldispersion zu einer negativen Gruppengeschwindigkeitsdispersion führt: ¹³⁴

$$\frac{d^2\phi}{d\omega^2} \approx -\frac{l\omega_0}{c} \left(\frac{d\beta}{d\omega} \Big|_{\omega_0} \right)^2, \quad (2.51)$$

wobei l der Weg zwischen zwei Referenzflächen der Prismen und β der Winkel zwischen den Strahlen der Frequenz ω und dem Extremalstrahl der Frequenz ω_0 ist. Durch Variation des Abstandes l kann die negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion eingestellt werden. Zusätzlich zu Gleichung 2.51 wird innerhalb der Prismen eine positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion

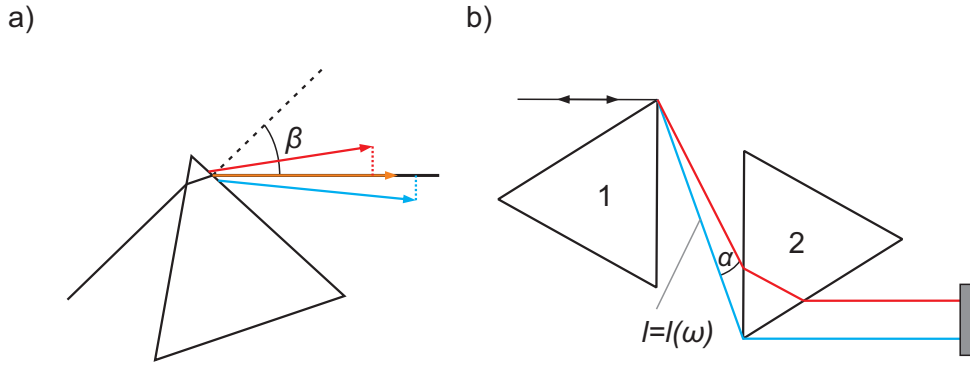


Abbildung 2.14: a) Erzeugung negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion durch Winkeldispersion in einem Prisma. Eine Projektion der Teilstrahlen auf die optische Achse verdeutlicht, dass durch die Winkeldispersion die blauen Anteile des Impulses vor den roten Anteilen liegen. b) Die niederfrequenten Teilstrahlen durchlaufen insgesamt einen längeren Weg durch Prisma 2 und es wird eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion eingeführt.

eingeführt, die durch Variation des Glasweges durch das Prisma, d. h. durch Änderung der Prismenposition senkrecht zur Eintrittsnormalen beeinflusst werden kann. Im zweiten Prisma wird der Strahl wieder kollimiert. Durch Reflexion an einer Spiegelebene parallel zur Austrittsfläche von Prisma 2 kann der Strahl wieder auf sich selbst abgebildet werden und damit die räumliche Dispersion korrigiert werden. Alternativ ist dies durch eine spiegelsymmetrische Anordnung aus vier Prismen möglich. Unter Brewster-Bedingungen und unter kleinem Winkel α zwischen den Extremalstrahlen wird für eine Vierprismensequenz die gesamte Gruppengeschwindigkeitsdispersion GDD_{4P} eingeführt:¹³⁴

$$GDD_{4P} = \frac{d^2\phi}{d\omega^2} \approx \frac{\lambda^3 L}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} - \frac{4L\lambda^3}{\pi c^2} \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2. \quad (2.52)$$

Der erste Term beschreibt die positive GDD durch das Prismenmaterial der Weglänge L und der zweite Term kennzeichnet die negative GDD aufgrund der Winkeldispersion. Die gesamte GDD wird für genügend große l negativ und kann zur Kompensation einer positiven GDD genutzt werden.

2.4.2 Nichtlineare Optik

In dieser Dissertation werden vornehmlich ultrakurze Laserimpulse zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von SWNTs genutzt. An dieser Stelle wird daher kurz und stark vereinfacht auf die Theorie von ultrakurzen Laserimpulsen hinsichtlich ihrer Anwendung in Frequenzkonversionsprozessen eingegangen. Die hier vorgestellten Zusammenhänge finden sich in den Lehrbüchern zur nichtlinearen Optik.^{135,137,138} Die Polarisation $\vec{P}(t, \vec{r})$ kann bei geringen Laserintensitäten als *lineare* Antwort eines Mediums auf ein elektrisches Feld $\vec{E}(t, \vec{r})$ verstanden werden:^{135,137}

$$\vec{P}(t, \vec{r}) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(t, \vec{r}), \quad (2.53)$$

wobei ϵ_0 die dielektrische Konstante und χ die Suszeptibilität erster Ordnung darstellen. Dadurch lassen sich lineare Phänomene wie z. B. Brechung, Dispersion und lineare Absorption in einem Medium erklären. Bei hohen Laserintensitäten sind die elektrischen Feldstärken des Laserimpulses nicht mehr vernachlässigbar klein gegenüber lokalen Feldern innerhalb des umgebenden Materials, d. h. die Materialeigenschaften werden durch das Laserfeld verändert.¹³⁷ Daher müssen zusätzlich nichtlineare Polarisierungen höherer Ordnung betrachtet werden, weshalb die Polarisation als eine Summe linearer und nichtlinearer Beiträge formuliert wird:^{135,137}

$$P(t) = P^L + P^{NL} = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots + \chi^{(n)} E^n(t) \right). \quad (2.54)$$

Da die Polarisation gleichzeitig die Antwort des Mediums auf ein elektrisches Feld sowie den Einfluss des Mediums auf das Feld beschreibt, stellt sie einen Quellterm für neue elektromagnetische Felder dar, was in der Wellengleichung zum Ausdruck kommt:¹³⁷

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E}(x, y, z, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(x, y, z, t), \quad (2.55)$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit und μ_0 als Permeabilität im Vakuum. Es ist daher möglich, neue Frequenzen durch nichtlineare Polarisierungen zu erzeugen. In der Ultrakurzzeitspektroskopie finden zur Frequenzkonversion häufig Prozesse Anwendung, die von der Polarisation zweiter und dritter Ordnung abhängen. Dies sind im Wesentlichen die Frequenzverdopplung (*engl.*: second harmonic generation, SHG) und die optisch-parametrische Verstärkung (*engl.*: optical parametric amplification, OPA) als $\chi^{(2)}$ -Prozesse sowie die Weißlichterzeugung (*engl.*: super continuum generation, SCG), welche aufgrund der zugrunde liegenden Selbstphasenmodulation zu den $\chi^{(3)}$ -Prozessen gezählt wird. Da für die Suszeptibilitäten geradzahligter Ordnung in isotropen Medien, d. h. in Flüssigkeiten sowie Kristallen mit Inversionssymmetrie, $\chi^{(2n)} = 0$ gilt, werden für $\chi^{(2)}$ -Prozesse spezielle „nichtlineare“ Kristalle mit hohen Suszeptibilitäten zweiter Ordnung benötigt. Häufig kommen β -Bariumborat- und Kaliumdihydrogenphosphat-Kristalle zum Einsatz.

Frequenzkonversion

Zur Erzeugung neuer Frequenzen dient die Polarisation zweiter Ordnung, welche nach Gleichung 2.54

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (2.56)$$

ist. Mit einem ortsfesten elektrischen Feld $E(t)$, welches aus den Frequenzen ω_1 und ω_2 besteht:

$$E(t) = E_1(t)e^{-i\omega_1 t} + E_2(t)e^{-i\omega_2 t} + c.c. = 2A_1 \cos(\omega_1 t) + 2A_2 \cos(\omega_2 t), \quad (2.57)$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned}
P^{(2)}(t) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}[(A_1^2 + A_2^2) + \\
A_1^2 \cos(2\omega_1 t) + A_2^2 \cos(2\omega_2 t) + \\
2A_1A_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + 2A_1A_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t]].
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Die zweite Zeile in Gleichung 2.58 beschreibt Oszillationen mit den Frequenzen $2\omega_1$ und $2\omega_2$ und macht das Entstehen der zweiten Harmonischen deutlich. Weitere Quellen neuer Frequenzen sind in der dritten Zeile mit $(\omega_1 + \omega_2)$ und $(\omega_1 - \omega_2)$ gegeben und verdeutlichen die Effekte der Summen- und Differenzfrequenzerzeugung. Falls $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ gilt, ergibt sich auch aus diesen Prozessen die Frequenz 2ω , d. h. es tritt nur eine neue Frequenz auf. Für die Intensität der Frequenzkonversionsprozesse ist die Phasenanpassung entscheidend, was anhand der Intensität der Frequenzverdopplung $I(2\omega)$ erläutert wird:¹³⁵

$$I(2\omega) = \frac{2^7 \pi^3 \omega^2 \chi_{\text{eff}}^{(2)} \lambda^2}{n^3 c^3} I^2(\omega) \left(\frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right)^2. \tag{2.59}$$

Hier stehen $I(\omega)$ für die Intensität des einfallenden Lichts, n für den Brechungsindex, l für die Länge des durchlaufenen Materials und $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ für eine material- und geometrieabhängige effektive Suszeptibilität. $\Delta k = 2k_1 - k_2$ stellt einen Phasenfehlanspassungsterm dar, der die Laufunterschiede der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen mit den jeweiligen Wellenvektoren k_1 und k_2 während des SHG-Prozesses darstellt.¹³⁵ Aufgrund von Dispersion haben die beteiligten Frequenzen unterschiedliche Brechungsindices und laufen daher während der Propagation durch den Kristall außer Phase. Eine makroskopische Welle bildet sich jedoch nur aus, wenn an jedem Punkt im Kristall eine konstruktive Interferenz der erzeugten zweiten Harmonischen stattfindet. Für $\Delta k l = 0$ ist die SHG-Intensität maximal. Phasenanpassung kann durch doppelbrechende Kristalle erreicht werden, in denen der ordentliche (o) und außerordentliche (e) Strahl – abhängig von Polarisation und Orientierung – unterschiedliche Brechungsindices besitzen können ($n_o \neq n_e$). Der Phasenanpassungswinkel ist für die Bedingung $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$ erreicht.

Ein weiterer wichtiger $\chi^{(2)}$ -Prozess ist die optisch-parametrische Verstärkung. Hierbei wird aus einem breitbandigen Laserimpuls aufgrund der Phasenanpassung nur ein schmalbandiger Teil der Frequenz ω_{signal} auf Kosten eines Pump-Impulses der Frequenz ω_{pump} verstärkt, wobei aus Energieerhaltungsgründen ein Idler-Impuls der Frequenz $\omega_{\text{idler}} = \omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{signal}}$ entsteht. Aus der Phasenanpassungsbedingung $k_{\text{pump}} = k_{\text{signal}} + k_{\text{idler}}$ folgt, dass mit Änderung des Kristallwinkels die zu verstärkende Frequenz eingestellt werden kann. Zusammen mit der SHG bildet die OPA die Grundlage für den verwendeten optisch-parametrischen Verstärker, welcher die Anregungsimpulse des transienten Absorptionsexperiments zur Verfügung stellt. Für die Abfrageimpulse ist die Weißlichterzeugung oder Superkontinuumserzeugung (SCG) wichtig. Bei diesem Prozess wird aus einem Impuls der Frequenz ω_{pump} durch starkes Fokussieren in ein transparentes Medium ein breites Spektrum $\Delta\omega$ erzeugt. Bei der SCG kommen im Gegensatz zu den bisher dis-

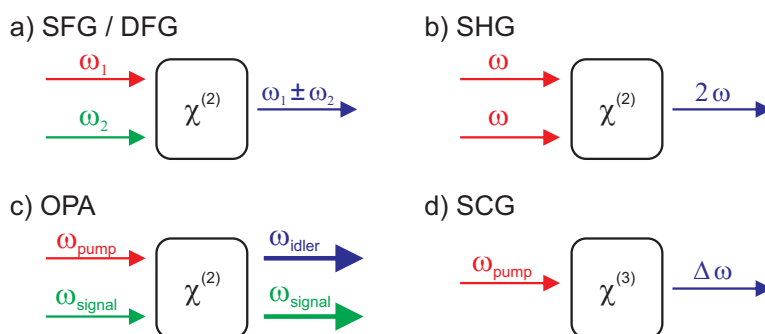


Abbildung 2.15: Wichtige Frequenzkonversionsprozesse, die auf den im Text erläuterten nichtlinearen optischen Prozessen beruhen. a) Summen- und Differenzfrequenzerzeugung, bei welcher aus zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 die Summenfrequenz ($\omega_1 + \omega_2$) sowie die Differenzfrequenz ($\omega_1 - \omega_2$) entstehen. b) Bei der Frequenzverdopplung wird aus zwei Photonen der Frequenz ω ein Photon der Frequenz 2ω erzeugt. c) Durch die optisch-parametrische Verstärkung kann ein schmaler Frequenzbereich ω_{signal} aus einem Spektrum verstärkt werden. Die Energie stammt aus der Pump-Intensität der Frequenz ω_{pump} und es entsteht eine zusätzliche Frequenz $\omega_{\text{idler}} = \omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{signal}}$. d) Die Superkontinuumserzeugung dient der Generierung eines breiten Spektrums $\Delta\omega$ aus einem intensiven, verhältnismäßig schmalbandigem Pump-Impuls ω_{pump} .

kutierten Prozessen mehrere Effekte gleichzeitig zum Tragen, unter anderem Selbstphasenmodulation, stimulierte Ramanstreuung, optische Kerr-Effekte sowie Solitonen-Effekte.^{138,139} Der optische Kerr-Effekt bewirkt eine Selbstfokussierung eines intensiven Laserstrahls innerhalb eines Mediums durch Modulation seines Brechungsindex mit dem räumlichen Profil der Strahlintensität, wodurch es zu einer weiteren Erhöhung der Laserintensität im Zentralbereich des Strahls kommt. Die Selbstphasenmodulation ist das zeitliche Äquivalent des Kerr-Effektes und bewirkt im Falle von Laserimpulsen oberhalb einer Schwellenintensität eine zeitabhängige Änderung des Brechungsindex in einem Material. Dies führt zu einer zeitabhängigen Phasenverschiebung des elektrischen Feldes des Laserimpulses, d. h. zu einem Frequenz-Chirp. Liegen die Änderungen der Momentanfrequenz außerhalb der Impulsbandbreite, werden neue Frequenzen ober- und unterhalb der Zentralfrequenz generiert und es entsteht schließlich ein breites Weißlichtspektrum. Die wichtigsten Frequenzkonversionsprozesse sind in Abbildung 2.15 zusammengefasst.

2.4.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Zur Untersuchung sehr schneller molekularer Prozesse wie Energierelaxation in angeregten Atomen und Molekülen oder stoßvermitteltem Energietransfer sind häufig Zeitauflösungen im Bereich von Piko- bis Femtosekunden erforderlich.¹⁴⁰ Herkömmliche Verfahren wie stationäre Photolumineszenz oder Absorptionsspektroskopie bieten zwar hohe Sensitivitäten bzw. spektrale Auflösung, sie sind jedoch durch die elektronischen Ausleseprozesse auf den Milli- bis Mikrosekundenbereich beschränkt. Mit Streak-Kameras sowie zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen sind Zeitauflösungen bis in den Pikosekunden-Bereich möglich, da auch hier elektronische Komponenten die Zeitauflösung begrenzen. Neuere Entwicklungen im Bereich der Streak-Kameras versprechen jedoch höhere Zeitauflösungen im Femtosekunden-Bereich.^{141,142} Zudem können bei Messung der zeitaufgelösten Photolumineszenz geringe Quantenausbeuten die Empfind-

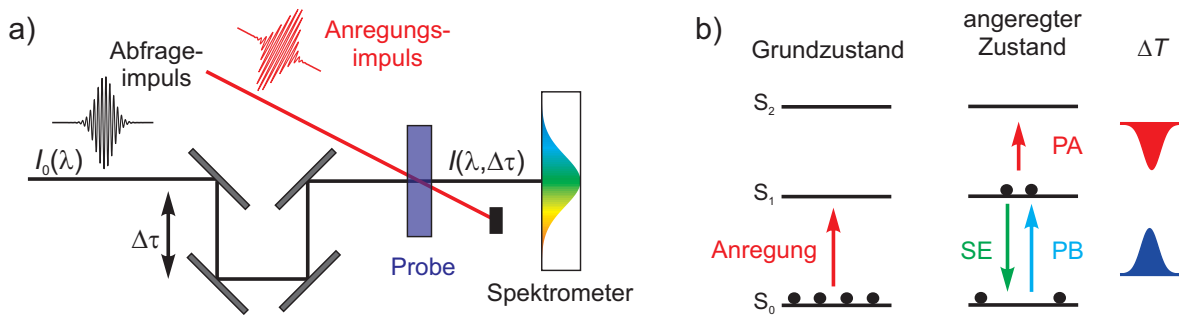


Abbildung 2.16: a) Schematischer Aufbau einer Messanordnung zur transienten Absorptionsspektroskopie. Ein Anregungsimpuls erzeugt einen transienten Zustand, der von einem zeitlich variablen Abfrageimpuls räumlich überlagert und in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ sowie der Verzögerungszeit $\Delta\tau$ detektiert wird. b) Mögliche Prozesse und Signalbeiträge in einem Dreiniveausystem. Durch Anregung wird ein Teil der Population aus dem Grundzustandsniveau S_0 in das S_1 -Niveau überführt. Diese Konfiguration des angeregten Zustands kann nun vom Abfrageimpuls in Form einer Transmissionsänderung ΔT detektiert werden: Das Grundzustandsbleichen (PB) aufgrund der verringerten Anzahl der Moleküle im Grundzustand sowie die stimulierte Emission (SE) besitzen positive ΔT , wohingegen die Photoabsorption (PA) eine negative Transmissionsänderung aufweist.

lichkeit beeinträchtigen bzw. die Messzeit enorm steigern. Transiente Absorptionsspektroskopie oder auch Anregungs-Abfrage-Spektroskopie (*engl.*: pump-probe spectroscopy) ist dagegen eine rein optische Messmethode, die im Wesentlichen durch die Dauer der beteiligten Laserimpulse und die Positionierungsgenauigkeit der Verzögerungsstrecke begrenzt wird. Dadurch werden Beschränkungen durch elektronische Komponenten umgangen. Bei dieser Technik werden die zu untersuchenden Moleküle zunächst durch einen Anregungsimpuls (*engl.*: pump pulse) in einen angeregten Zustand versetzt und diese Zustandskonfiguration durch einen zeitlich variabel verzögerten, spektral meist sehr breiten Abfrageimpuls (*engl.*: probe pulse) detektiert (Abbildung 2.16). Die Information über den Momentanzustand des Systems ergibt sich als eine Änderung des abgefragten Spektrums in Bezug auf einen Referenzzustand. Die Messgrößen sind daher differenzielle Messgrößen, d. h. eine Intensitätsänderung bzw. differenzielle Absorption oder differenzielle Transmission. Die zeitaufgelösten differenziellen Transmissionen bei einer festen Wellenlänge werden als Transienten bezeichnet, während Differenzspektren oder differenzielle Absorptionsspektren die wellenlängenaufgelöste differenzielle Transmission bei einer festen Verzögerungszeit darstellen. Durch die Variabilität der Zeitverzögerung zwischen den beiden Impulsen ist eine zeitliche Verfolgung von optisch induzierten Prozessen möglich. Zusammen mit der Wellenlängenauflösung können beispielsweise Energieumverteilungs-Prozesse oder Bildungsprozesse eines neuen Photoprodukts bei photochemischen Reaktionen zeitlich verfolgt werden.

Die Ursachen von Signalbeiträgen in transienten Absorptionsspektren sind in Abbildung 2.16b) zusammengefasst. Durch den Anregungsimpuls werden einige Moleküle in einen angeregten Zustand versetzt. Für den Abfrageimpuls ergeben sich daher in Bezug auf den Grundzustand veränderte oder neue optische Übergänge, die als Transmissionsänderungen $\Delta T = T_{\text{angeregt}} - T_{\text{Grundzustand}}$ detektiert werden. Das Grundzustandsbleichen, im Folgenden synonym zu Photobleichen (PB) verwendet, weist eine positive ΔT auf und folgt aus der verglichen mit dem Referenzzustand verminderten Anzahl der Moleküle im Grundzustand: Durch den Anregungsimpuls wurden einige

Moleküle in den angeregten Zustand versetzt, sodass diese aufgrund von Sättigung für eine Absorption desselben Übergangs nicht mehr zur Verfügung stehen. Dadurch erhöht sich die Transmission bei der dem Übergang entsprechenden Wellenlänge. Mit demselben Vorzeichen tritt die stimulierte Emission (SE) auf: Photonen des Abfrageimpulses können eine Emission von Photonen aus dem angeregten Zustand induzieren, wobei Energie und Impuls der beteiligten Photonen erhalten bleiben. Dadurch werden verglichen mit dem Referenzzustand mehr Photonen detektiert, was für den Detektor mit einer größeren Transmission identisch ist. Die SE tritt häufig an der spektralen Position der Photolumineszenz auf und kann bei kleinen Stokes-Verschiebungen mit dem PB spektral überlappen. Als negative Transmissionsänderungen treten neue Absorptionen, d. h. optische Übergänge aus einem angeregten Zustand, auf. Dabei ist es zunächst unerheblich, ob dieser Zustand auch der zuvor angeregte Zustand ist oder ob zeitlich nicht aufgelöste Relaxationsprozesse einen neuen angeregten Zustand gebildet haben. Da häufig nicht geklärt ist, welche Zustände an neuen Absorptionen beteiligt sind, wird für diesen Prozess phänomenologisch der Begriff Absorption des angeregten Zustands oder Photoabsorption (PA) verwendet. Eine neue Absorption kann auch im Falle der Produktbildung im Zuge einer photochemischen Reaktion auftreten. Diese können spektral mit der PA überlappen, können aber anhand ihrer Dynamik davon unterschieden werden.

2.4.4 Artefakte in transienten Absorptionsexperimenten

In transienten Absorptionsexperimenten treten neben den Populationssignalen, d. h. Grundzustandsbleichen, Absorption des angeregten Zustands und stimulierter Emission, häufig auch Signale auf, die keine Information über Populationsänderungen der Probe enthalten und daher als ungewollte Artefakte bezeichnet werden. Diese können beispielsweise aus einer durch den Anregungsimpuls induzierten, nichtlinearen Änderung des Brechungsindex des Lösungsmittel (Kreuzphasenmodulation, XPM), stimulierten Ramaneffekten und kohärenten Kopplungen der Anregungs- und Abfrageimpulse selbst stammen. Da diese Artefakte auf der Wechselwirkung zweier Laserimpulse beruhen und daher räumliche und zeitliche Überlappung der Impulse voraussetzen, treten sie am bzw. im Bereich um den Zeitnullpunkt der Messung auf. Bisweilen können einige dieser Artefakte auch nützlich sein, da sie zur Bestimmung der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfrageimpuls, des Weißlichtchirps sowie der Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperimentes herangezogen werden können (Kapitel 3.2.3 und 3.2.4). In der Regel überlagern sie jedoch mit der Populationsdynamik, sodass ohne weitere Information über ihre genaue Form, Amplitude und ihrem Abklingverhalten keine reinen Populationssignale in der Nähe des Zeitnullpunktes erhalten werden können. Im Folgenden werden einige dieser Effekte näher erläutert und ihr Bezug zu den transienten Absorptionsexperimenten diskutiert.

Kreuzphasenmodulation

Durch die hohen Maximalintensitäten des elektromagnetischen Anregungsimpuls-Feldes wird der Brechungsindex des Lösungsmittels und weiterer transmittiver Optiken (z. B. des Küvettenfensters) moduliert, was zur Folge hat, dass während der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfrageimpuls der Abfrageimpuls einen veränderten Brechungsindex in dem Medium erfährt.¹⁴³ Dies führt zu einer Modulation des Abfragesignals und erscheint als ein *kohärentes Artefakt* im transienten Absorptionsspektrum. Weiterhin liegt nach Kapitel 2.4.1 eine Gruppengeschwindigkeitsdispersion der Abfrageimpulse vor (Chirp), weshalb das kohärente Artefakt für jedes Wellenlängenintervall bei einer für den Chirp charakteristischen Verzögerungszeit auftritt. Das kohärente Artefakt kann daher jedoch umgekehrt zur Bestimmung der Zeitauflösung und des Weißlichtchirps genutzt werden (Kapitel 3.2.3 und 3.2.4). Unter gegebenen experimentellen Parametern hängt die Stärke der Kreuzphasenmodulation im Wesentlichen vom Chirp des Abfrageimpulses ab: Je kleiner dessen Chirp, desto schwächer ist das kohärente Artefakt ausgeprägt.¹⁴³

Die Entfernung des kohärenten Artefakts gelingt durch dessen Bestimmung in reinem Lösungsmittel und Subtraktion vom eigentlichen Messsignal unter Berücksichtigung der relativen Anregeleistungen der beiden Messungen.¹⁴³

Da halbleitende SWNTs einerseits einen relativ großen Absorptionsquerschnitt besitzen und andererseits in einem immobilisierenden Medium eine schnelle Sättigung oder sogar Beschädigung zeigen, werden die transienten Absorptionsexperimente mit vergleichsweise niedrigen Anregungsintensitäten durchgeführt, sodass das kohärente Artefakt in den hier vorgestellten Experimenten mit SWNTs nicht detektiert wird (siehe auch Kapitel 4.2.4).

Stimulierte Ramaneffekte

Während der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfrageimpuls können in degenerierten transienten Absorptionsexperimenten stimulierte Ramaneffekte an einer für das Lösungsmittel spezifischen spektralen Position auftreten. Überlagern zwei Photonen mit den Energien E_{pump} und E_{seed} zeitlich und räumlich in einem Medium, können sie die Emission eines dritten Photons stimulieren, sofern die Energiedifferenz $E_{\text{pump}} - E_{\text{seed}}$ einer Schwingungsenergie des Lösungsmittels entspricht. Das Photon der Energie E_{pump} stammt aus dem Anregungsimpuls, während das E_{seed} -Photon aus dem Weißlichtspektrum des Abfrageimpulses zur Verfügung gestellt wird. Wenn Seed- und stimulierte Photon in Richtung des Abfrageimpulses gestreut werden, tritt ein zusätzliches rotverschobenes positives differenzielles Transmissionssignal (entsprechend einem PB oder SE) im transienten Absorptionsspektrum auf. Werden die Photonen dagegen aus dem Abfrageimpuls heraus gestreut, wird ein blauverschobenes, negatives Signal (entsprechend einem PA) beobachtet. Da auch dieses Artefakt die zeitliche Überlappung beider Impulse voraussetzt, tritt es am Zeitnullpunkt des Experiments auf und klingt mit der Korrelationszeit der beiden Impulse ab.^{143,144} Darüber hinaus skaliert das Artefakt linear mit der Leistung. Das stimulierte

Ramansignal des Lösungsmittels kann wie die Kreuzphasenmodulation durch Referenzmessung des reinen Lösungsmittels und nachträgliche Korrektur des Messsignals entfernt werden.¹⁴³

Kohärente Impulskopplungen

Wie in Kapitel 2.2.4 angedeutet, wurden im Zuge der Beschreibung von spektralem Lochbrennen kohärente Kopplungen der Laserfelder zunächst vernachlässigt. Da solche Kopplungen jedoch einen kohärenten, relativ schmalbandigen Beitrag im transienten Absorptionsspektrum selbst im Fall eines *homogenen* Linienprofils erzeugen können, dürfen sie nicht außer Acht gelassen werden.¹⁴⁵

Überlappen Anregungs- und Abfrageimpuls zeitlich, führt dies zu deren Interferenz am Ort der Überlagerung und es wird eine räumliche Modulation der optischen Materialeigenschaften (Brechungsindex und Absorptionskoeffizient), d. h. ein transientes, Gitter induziert. An diesem transienten Gitter wird die Anregungsintensität in Richtung der Abfrageintensität gebeugt, sodass im Falle konstruktiver Interferenz zusätzliche Intensität auf den Detektor fällt. Dies wird als eine positive Transmissionsänderung interpretiert und kann daher mit Signalbeiträgen aus PB und SE verwechselt werden.¹⁴⁶ Wird das transiente Gitter durch Modulation des Absorptionskoeffizienten erzeugt (Amplitudengitter), ist die Phasenbeziehung zwischen Anregungs- und Abfrageintensität konstruktiv, während bei Modulation des Brechungsindex (Phasengitter) eine destruktive Interferenz aufgrund der Phasenverschiebung von $\pi/2$ folgt. Letzteres gilt allerdings nur für ideale bandbreitenlimitierte Impulse. Für nicht- oder nahe-bandbreitenlimitierte Impulse können auch Phasengitter zu einer kohärenten Impulskopplung führen.¹⁴⁷ In der Frequenzdomäne – in einem CW-Lochbrennexperiment – führt dies zu einem analogen Effekt, wenn Anregungs- und Abfragelaser simultan überlagern und wenn $T_1 \gg T_2$ ist: Ein kohärentes „Loch“ erscheint an der Schwebungsfrequenz $\Delta = \omega_{\text{pump}} - \omega_{\text{probe}}$ und nimmt mit der Verstimmung zwischen Anregungs- und Abfragefrequenz ab.^{87,148,149}

Theoretische Beschreibungen und der Einfluss von Polarisation, Kohärenzzeit und molekularen Rotationskonstanten auf die kohärenten Kopplungen finden sich in der Literatur.^{150–153} Im Gegensatz zu einfachen Streulichtartefakten können kohärente Impulskopplungen nicht durch Verwendung von orthogonal polarisierten Laserimpulsen ($P_{\text{pump}} \perp P_{\text{probe}}$) mit nachfolgender Polarisationsfilterung der Komponente P_{pump} vermieden werden und müssen daher in einer Diskussion der transienten Absorptionsspektren berücksichtigt werden. Für parallele Polarisation ($P_{\text{pump}} \parallel P_{\text{probe}}$) wird die Intensität des transienten Absorptionssignals durch die kohärenten Kopplungen verdoppelt. Im Fall $P_{\text{pump}} \perp P_{\text{probe}}$ hängt die Intensität des Artefakts vom Verhältnis der Depolarisation zur Impulsdauer τ ab: Für sehr schnelle Depolarisation durch Rotation, d. h. wenn die Rotationszeit kleiner als die Impulsdauer ist, verschwindet der kohärente Signalbeitrag. Für den umgekehrten Fall der langsamen Depolarisation wird auch bei kreuzpolarisierten Impulsen das gemessene Signal durch das Artefakt verdoppelt.¹⁵¹ Der Einfluss der Dephasierungszeit auf die Artefaktintensität zeigt seinerseits eine ausgeprägte Abhängigkeit und Letztere nimmt nach numerischen

Berechnungen durch Laenen und Rauscher¹⁵⁴ für $T_2 \gg \tau$ und $T_2 \ll \tau$ deutlich ab. Eine Reduktion des Artefakt-Signals durch kohärente Impulskopplungen wird nach derselben Studie auch bei Anwesenheit eines Chirps im Anregungsimpuls vorhergesagt. Die zeitliche Breite des Artefakts entspricht nicht zwingend der Impulsdauer, sondern hängt von der Kohärenzzeit der Laserimpulse ab.¹⁵² Die spektrale Breite des Artefakts kann dabei mit der Verzögerungszeit zunehmen und so zu einer vermeintlichen spektralen Diffusion führen.^{154,155} Auch eine Separation anhand der Abhängigkeit der Artefaktamplitude von der Anregungsleistung ist nicht ohne Weiteres möglich, da sowohl Artefakt als auch Populationsbleichen – in Abwesenheit von Sättigungseffekten – linear skalieren.^{146,154}

Da die kohärenten Impulskopplungen um den Zeitnullpunkt in einem transienten Absorptionsexperiment auftreten, können sie besonders in transienten Lochbrennexperimenten Verwechslungen mit echtem Populationsbleichen nach sich ziehen. So konnte gezeigt werden, dass vermeintliche spektrale Löcher^{129,156} mit kohärenten Impulskopplungen erklärt werden können.¹⁴⁶ Bei positiven Verzögerungszeiten, d. h. wenn Anregungs- und Abfrageimpuls zeitlich gut separiert sind, bleibt bei Anwesenheit von spektraler Diffusion womöglich nur noch ein Bleichen der gesamten Absorptionsbande als Signalbeitrag und echtes Lochbrennen kann komplett fehlen, wie von Kang *et al.* beobachtet.¹⁴⁴ Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, dieses Artefakt zu vermeiden, müssen transiente Absorptionsspektren um den Zeitnullpunkt vorsichtig interpretiert und möglichst anhand Vergleichsmessungen diskutiert werden.

Gestörter freier Induktionszerfall

Der gestörte freie Induktionszerfall (*engl.*: perturbed free induction decay, PFID) ist eine Folge der Anregung mit Impulsen, die kürzer als die Dephasierungszeit des Moleküls sind. Anschaulich kann der PFID folgendermaßen verstanden werden: In einem transienten Absorptionsexperiment werden Absorptionsänderungen erst für positive Verzögerungszeiten erwartet, d. h. der Abfrageimpuls folgt dem Anregungsimpuls zeitlich. Ist die Dephasierungszeit jedoch lang gegenüber der Impulsdauer, kann der Abfrageimpuls eine kohärente Polarisation erzeugen, die mit der Dephasierungszeit^d T_2^{inhom} abklingt und Strahlung in Abfragerichtung emittiert. Dieser freie Induktionszerfall wird vom Detektor aufgezeichnet. Bei negativen Verzögerungszeiten folgt der Anregungsimpuls zeitlich dem Abfrageimpuls und kann daher den freien Induktionszerfall durch Änderung der Oszillatorstärke oder der Übergangsenergie infolge der Anregung stören (Abbildung 2.17). Das Differenzsignal wird als gestörter freier Induktionszerfall detektiert.^{153,157,158}

Der Zeitverlauf der durch den PFID verursachten Transmissionsänderung ΔT kann für δ -förmige Anregungs- und Abfrageimpulse angegeben werden:¹⁵⁷

^dDa der freie Induktionszerfall ein linearer Effekt ist, hängt das elektrische Feld der Polarisation nicht davon ab, ob der Übergang homogen oder inhomogen verbreitert ist.¹⁵⁷

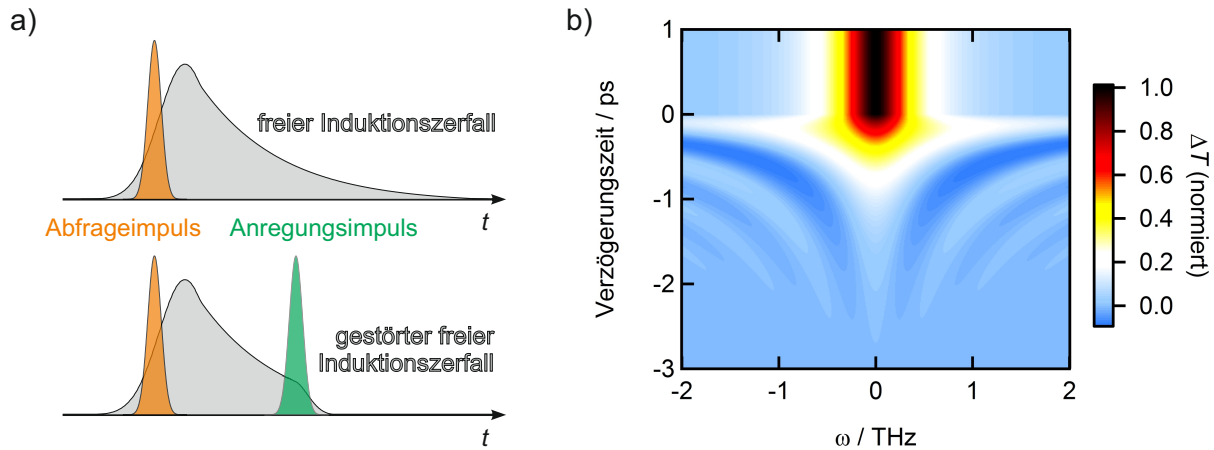


Abbildung 2.17: a) Zustandekommen des gestörten freien Induktionszerfalls bei negativen Verzögerungszeiten. b) Simulation der Transmissionsänderung durch den PFID mittels Gleichung 2.60 nach Hamm.¹⁵⁷

$$\Delta T(\omega, t) \propto \begin{cases} \exp\left(\frac{t}{T_2^{\text{inhom}}}\right) \frac{(T_2^{\text{inhom}})^{-1} \cos[(\omega - \omega_0)t] - (\omega - \omega_0) \sin[(\omega - \omega_0)t]}{(\omega - \omega_0)^2 + (T_2^{\text{inhom}})^{-2}} & \text{für } t < 0, \\ \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (T_2^{\text{inhom}})^{-2}} & \text{für } t \geq 0. \end{cases} \quad (2.60)$$

In Gleichung 2.60 stellen t die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls und ω_0 die Zentralfrequenz des Übergangs dar. In Abbildung 2.17 ist die Transmissionsänderung für $T_2^{\text{inhom}} = 0.5$ ps für $\omega_0 = 0$ THz dargestellt. Bei positiven Verzögerungszeiten ist die Absorptionsänderung statisch und Lorentz-förmig, während für negative Verzögerungszeiten im Zentralbereich bei ω_0 ein mit T_2^{inhom} abklingendes Signal mit oszillierenden nichtresonanten Merkmalen vorhanden ist. Für elektronische Übergänge mit Linienbreiten in der Größenordnung von einigen 10 meV ist $T_2^{\text{inhom}} < 100$ fs und der Beitrag des PFID ist häufig vernachlässigbar klein.

Um die homogene Linienbreite in einem transienten Lochbrennexperiment zu bestimmen, dürfen daher Signale bei negativen Verzögerungszeiten nicht berücksichtigt werden, da sie durch den PFID stark beeinflusst sind. Bei positiven Verzögerungszeiten ergibt sich zusätzlich ein Beitrag aus kohärenten Impuls-Kopplungen, der mit der Impulsdauer abklingt.¹⁵³

Spektrale Impuls-Interferenzen

Ein weiteres Artefakt kann in transienten Absorptionsexperimenten durch eine spektrale Interferenz zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls bei paralleler Polarisation entstehen und korreliert mit ihrer Verzögerungszeit.¹⁵⁹ Diese Interferenz ist die Grundlage für Fourier-Transform-Spektralinterferometrie, mit deren Hilfe die Phase von Laserimpulsen bestimmt werden kann.¹⁶⁰ Werden zwei Impulse mit den elektrischen Feldkomponenten $E(\omega)$ und $E_0(\omega)$ überlagert, misst ein zeitintegrierender Detektor das Signal:

$$S(\omega) = |E_0(\omega) + E(\omega)|^2 = |E_0(\omega)|^2 + |E(\omega)|^2 + 2 \operatorname{Re}(E_0^*(\omega)E(\omega)). \quad (2.61)$$

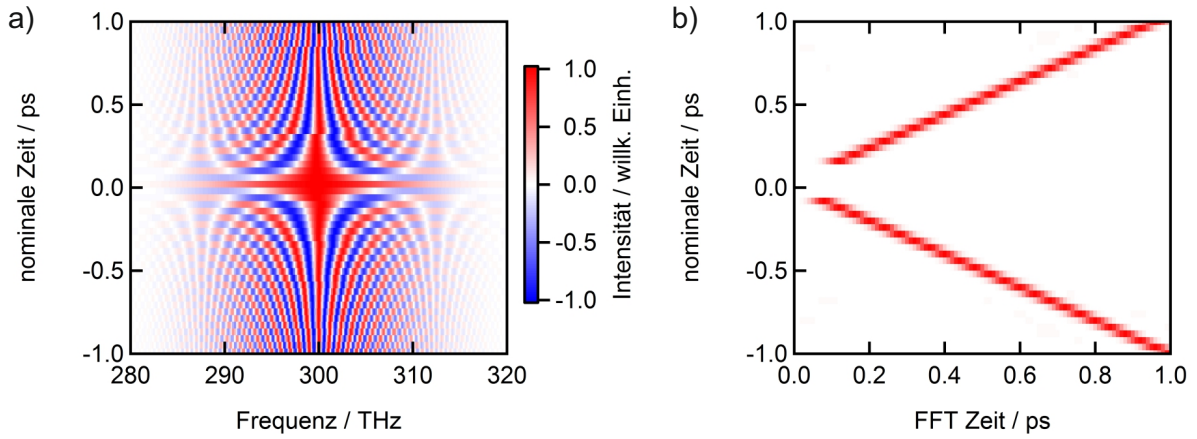


Abbildung 2.18: a) Simulation der spektralen Interferenz. Die endliche Impulsdauer wird mit einem Gauß-Profil berücksichtigt. b) Fourier-Transformation von a) liefert nach Gleichung 2.64 die Verzögerungszeit zwischen zwei Impulsen.

Aufgrund des letzten Terms, der proportional zu $\cos[\phi(\omega) - \phi(\omega_0)]$, also dem Kosinus der Phasendifferenz der beiden Impulse ist, wird das Signal $S(\omega)$ abhängig von der Phasendifferenz und damit von der Wegdifferenz (d. h. Zeitverzögerung) der Impulse.¹⁶⁰ Wie von Polli *et al.*¹⁵⁹ gezeigt wurde, kann dies zur *in-situ*-Kalibrierung des Zeitnullpunktes in einem transienten Absorptionsexperiment dienen (siehe auch Kapitel 3.2.4): In diesem Fall sind die beiden Impulse durch ihre elektrischen Felder $E_{\text{pump}}(t)$ und $E_{\text{probe}}(t)$ gekennzeichnet und unter der Vereinfachung, dass der Abfrageimpuls eine um τ zeitverschobene Kopie des Anregungsimpulses ist, gilt:¹⁵⁹

$$E_{\text{pump}}(t) = E_{\text{probe}}(t + \tau). \quad (2.62)$$

Fällt nur ein kleiner Anteil der Anregungsintensität ($\alpha E_{\text{pump}}(t)$, $\alpha \ll 1$) auf den Detektor, ist das detektierte Spektrum $S_{\text{on}}(\omega, \tau)$ (es gilt das Fourier-Paar $f(t - t_0) \leftrightarrow F(\omega) \exp(i\omega t_0)$):¹⁵⁹

$$\begin{aligned} S_{\text{on}}(\omega, \tau) &= |\tilde{E}_{\text{probe}}(\omega) + \alpha \tilde{E}_{\text{pump}}(\omega)|^2 \\ &= |\tilde{E}_{\text{probe}}(\omega) + \alpha \tilde{E}_{\text{probe}}(\omega) e^{i\omega\tau}|^2 \\ &= [1 + 2\alpha \cos(\omega\tau) + \alpha^2] S_{\text{off}}(\omega), \end{aligned} \quad (2.63)$$

mit $S_{\text{off}}(\omega) = |\tilde{E}_{\text{probe}}(\omega)|^2$. Das differentielle Absorptionssignal ist:¹⁵⁹

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T} &= \frac{S_{\text{on}}(\omega, \tau) - S_{\text{off}}(\omega)}{S_{\text{off}}(\omega)} = 2\alpha \cos(\omega\tau) + \alpha^2 \\ &\approx 2\alpha \cos(\omega\tau). \end{aligned} \quad (2.64)$$

Es resultiert also eine periodische Modulation im Spektrum, deren Fourier-Transformation τ ergibt.¹⁵⁹ Abbildung 2.18 zeigt eine Simulation der Verzögerungszeitabhängigkeit dieser spektra-

len Modulationen sowie deren Fourier-Transformation, aus denen die Verzögerungszeit bestimmt werden kann. In einem transienten Absorptionsexperiment stellt das Interferenzmuster jedoch ein ungewolltes Artefakt dar, da es weit über den zeitlichen Nullpunkt hinaus mit dem transienten Absorptionssignal überlagert und dieses damit verfälscht. Durch erhöhte Streuung von Anregungsintensität in Richtung der Abfrageintensität wird die Intensität des Artefakts verstärkt.¹⁶¹ Aus diesem Grund wird in transienten Absorptionsexperimenten in dieser Arbeit versucht, Streulicht durch Polarisationsfilter und Auffinden eines streuarmlen Fokuspunktes in der Probe zu minimieren.

2.5 Polarisationsanisotropie

2.5.1 Definition und Grundlagen

Aus der Verteilung von Übergangsdipolmomenten und ihrer zeitlichen Entwicklung können weitere Informationen über untersuchte Systeme gewonnen werden. In Kapitel 6 wird die Polarisationsanisotropie – im Folgenden auch Anisotropie genannt – der transienten Absorption dazu genutzt, Photoanregungstransfer-Prozesse in SWNT-Netzwerken zu untersuchen. Dabei wird ausgenutzt, dass ein solcher Prozess statistisch die Raumrichtung des Übergangsdipolmoments ändert. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Begriffe der Polarisationsanisotropie dargestellt. Die folgende Ableitung erfolgt in Analogie zur Fluoreszenzanisotropie.¹⁶²

Die optische Anregung einer homogenen Verteilung von Übergangsdipolmomenten – beispielsweise in einer Lösung – mit linear polarisiertem Licht führt zu einer bevorzugten Anregung von Molekülen, deren Übergangsdipolmoment parallel zur Polarisationsrichtung des Lichts ist. Daher weist auch die Fluoreszenz häufig eine Vorzugsrichtung auf, was als Fluoreszenzanisotropie r bezeichnet wird. Für den dreidimensionalen Fall, d. h. bei homogener Verteilung der Moleküle in allen Raumrichtungen, ist r definiert als:¹⁶²

$$r_{3D} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}, \quad (2.65)$$

wobei I_{\parallel} und I_{\perp} jeweils die Fluoreszenzintensitäten bei paralleler und senkrechter Ausrichtung eines Linearpolarisators bezüglich der Anregungspolarisation sind. Der Nenner in r_{3D} gibt die Gesamtintensität an, für die bei linearer Polarisation der Anregung in z-Richtung gilt (Abbildung 2.19a): $I = I_x + I_y + I_z$ und $I_x = I_y$. Im Fall einer planaren Ausrichtung von Übergangsdipolmomenten in der yz-Ebene ist die Anisotropie bei Anregung senkrecht zu dieser Ebene:¹⁶²

$$r_{2D} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}. \quad (2.66)$$

Zunächst wird ein einzelnes, ortsfestes Molekül mit einem Übergangsdipolmoment der Absorp-

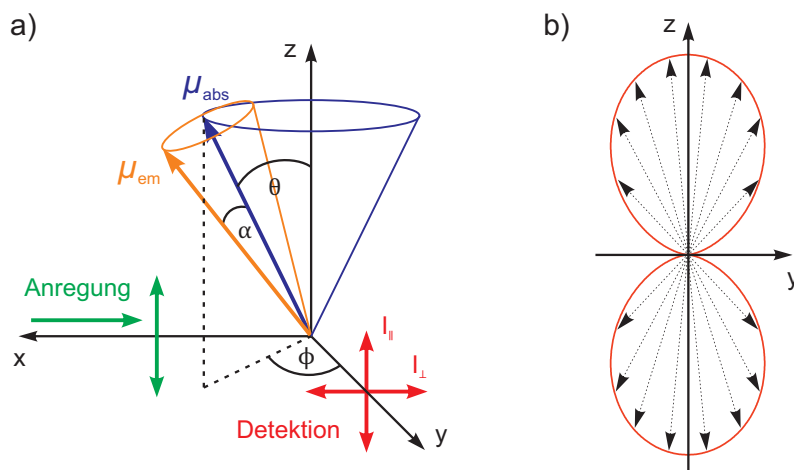


Abbildung 2.19: a) Koordinatensystem für die Herleitung der Polarisationsanisotropie. b) Verteilung der durch linear in z-Richtung polarisierten Lichts angeregten Übergangsdipolmomente in der yz-Ebene bei homogener Verteilung. Für eine 3D-Verteilung ist die Anregungsverteilung rotationssymmetrisch um die z-Achse.

tion parallel zu dem der Emission $\mu_{abs} = \mu_{em}$ betrachtet, das in Polarkoordinaten durch seinen Winkel mit der z-Achse θ (Polarwinkel) und dem Winkel seiner Projektion auf die xy-Ebene mit der y-Achse ϕ (Azimutwinkel) beschrieben werden kann. Da die Intensität der emittierten Strahlung quadratisch von der Feldstärke abhängt, $I(\theta, \phi) \sim E(\theta, \phi)^2$ ergeben sich die Anteile $I_{||}(\theta, \phi)$ und $I_{\perp}(\theta, \phi)$ als Projektionen auf die Achsen z und x zu:¹⁶²

$$I_{||}(\theta, \phi) \sim \cos^2 \theta \quad (2.67)$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) \sim \sin^2 \theta \sin^2 \phi. \quad (2.68)$$

Beim Übergang von einem Einzelmolekül zu einer homogenen Verteilung muss über die Ausrichtungen mit ihren jeweiligen Beiträgen zur Fluoreszenzintensität der Moleküle unter Berücksichtigung ihrer Anregungswahrscheinlichkeit aufsummiert werden. Alle Moleküle mit einem festen Winkel θ (blaue Kegeloberfläche in Abbildung 2.19) werden von linear polarisiertem Licht in z-Richtung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit angeregt. Die ϕ -Abhängigkeit in $I_{\perp}(\theta, \phi)$ ist daher:¹⁶²

$$\langle \sin^2 \phi \rangle_{3D} = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2}. \quad (2.69)$$

Im 2D-Fall kann ϕ nur die Werte 0 und π annehmen und es gilt: $\langle \sin^2 \phi \rangle_{2D} = 1$. $I_{||}$ und I_{\perp} hängen nun nur noch von der Verteilung des Winkels θ ab:

$$I_{\parallel} \sim \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (2.70)$$

$$I_{\perp} \sim \frac{1}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle. \quad (2.71)$$

Die Anisotropie ergibt sich damit zu:

$$r_{3D} = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2.72)$$

$$r_{2D} = 2\langle \cos^2 \theta \rangle - 1. \quad (2.73)$$

Es wird deutlich, dass es Verteilungen $\langle \cos^2 \theta \rangle$ gibt, bei denen die Anisotropie Null wird. Dies sind für den 3D-Fall $\theta_{\text{MA},3D} = 54.7^\circ$ und im Fall einer 2D-Verteilung $\theta_{\text{MA},2D} = 45.0^\circ$. Die Winkel entsprechen jeweils dem magischen Winkel (*engl.*: magic angle), unter dem die gemessene Intensität proportional zur Gesamtintensität ist. Zur Bestimmung von $\langle \cos^2 \theta \rangle$ muss nun einerseits die Winkelabhängigkeit der Anregung (PhotoSelektion), die als Projektion von μ_{abs} auf die z-Achse mit $\cos^2 \theta$ skaliert^e (Abbildung 2.19b), und die Winkelverteilung der Moleküle berücksichtigt werden. Letztere ist für das infinitesimal kleine Winkelintervall $[\theta, d\theta]$ im 3D-Fall proportional zu $\sin \theta d\theta$, da mit zunehmenden θ mehr mögliche Verteilungen resultieren. Für den 2D-Fall hingegen ist sie proportional zu $d\phi$, da die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Moleküle für alle θ identisch ist. Die Verteilungsfunktion für durch in z-Richtung angeregte Moleküle lautet im 3D-Fall daher $f(\theta)_{3D} = \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$ und im 2D-Fall $f(\theta)_{2D} = \cos^2 \theta d\theta$. Es folgt für $\langle \cos^2 \theta \rangle$:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{3D} = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta f(\theta)_{3D} d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta)_{3D} d\theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^4 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta} = \frac{3}{5} \quad (2.74)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{2D} = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta f(\theta)_{2D} d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta)_{2D} d\theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^4 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta d\theta} = \frac{3}{4}. \quad (2.75)$$

Mit Gleichungen 2.72 und 2.73 ergeben sich die Wertebereiche für die Anisotropie im 3D- und 2D-Fall zu $0 \leq r_{3D} \leq 0.4$ und $0 \leq r_{2D} \leq 0.5$. In Abwesenheit von Depolarisationsprozessen und für $\mu_{\text{abs}} = \mu_{\text{em}}$ ist $I_{\parallel} = 3I_{\perp}$. Schließen die Übergangsdipolmomente von Absorption und Emission einen Winkel α ein (oranger Kegel um μ_{abs} in Abbildung 2.19a), führt dies zu einer Verringerung der Anisotropie um den Faktor $(3 \cos^2 \alpha - 1)/2$ – in Analogie zum Fall eines Winkels zwischen μ_{abs} und der Anregungspolarisation (Gleichung 2.72). Der Wertebereich der Anisotropie verändert sich damit auf $-0.2 \leq r_{3D} \leq 0.4$.¹⁶² Im Fall einer 2D-Verteilung wird gemäß Gleichung 2.73

^eUnter Einbeziehung von Mehrphotonenprozessen mit der Photonenzahl n ist die Anregungswahrscheinlichkeit proportional zu $\cos^{2n} \theta$.¹⁶³

die Anisotropie um den Faktor $(2 \cos^2 \alpha - 1)$ verringert. Analog folgt für die Polarisationsanisotropie der transienten Absorption, dass ein Winkel zwischen angeregtem und abgefragtem Übergangsdipolmoment zu einer Verringerung der Anisotropie führt.

Andere Gründe für eine geringere Anisotropie haben häufig instrumentelle Ursachen, wie Streulicht, Reabsorption und Dejustage von Polarisationsoptiken. Signifikanten Einfluss hat auch der Winkel β zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls in einem transienten Absorptionsexperiment, der zu einer Änderung der Anisotropie im 3D-Fall von

$$r(\beta) = \frac{1}{10} [1 + \cos(2\beta)] \quad (2.76)$$

führt.¹⁶⁴ Überlagernde Signalbeiträge mit unterschiedlichen Anisotropien r_j führen je nach Verhältnis ihrer *Magic-Angle*-Amplituden $A_{j,MA}$ und r_j zu einer Gesamtanisotropie r , die zwischen $-\infty \leq r \leq \infty$ liegen kann:¹⁶⁴

$$r = \frac{\sum_j r_j A_{j,MA}}{\sum_j A_{j,MA}}. \quad (2.77)$$

2.5.2 Anisotropiezerfall

Neben einer statischen Änderung des Winkels zwischen den Übergangsdipolmomenten von Absorption und Emission können auch zeitabhängige Variationen von α die Anisotropie verringern. Alle Prozesse, die eine Änderung des Übergangsdipolmoments bewirken, resultieren daher in einen Anisotropiezerfall. Molekulare Rotationen führen in Lösung zu einer Änderung von α und damit zu einer Depolarisation, was prinzipiell zur Bestimmung der Rotationskorrelationszeit τ_R verwendet werden kann. Voraussetzung hierfür ist, dass τ_R kürzer als die Fluoreszenzlebensdauer ist. Analog gilt für transiente Absorptionsexperimente, dass die Lebensdauer des abgefragten Zustands länger als der Depolarisationsprozess sein muss, um diesen beobachten zu können. Neben Rotation können Konformationsänderungen sowie inter- und intramolekulare Anregungsenergie-transferprozesse von nicht-parallelen Donor- und Akzeptormolekülen oder -segmenten eine Depolarisation verursachen. Intermolekularer Energietransfer kann, sofern keine Aggregatbildung vorliegt, durch Verdünnung der Lösung verhindert werden, sodass typische Förster-Radien nicht mehr erreicht werden. Liegen mehrere Depolarisationsmechanismen vor, welche die Anisotropie jeweils um den Faktor d_i verringern, nimmt die beobachtete Anisotropie um den Faktor $\prod_i d_i$ ab.¹⁶²

2.6 Monte-Carlo-Simulation

In Kapitel 4 dieser Arbeit wird ein Modell zur Erklärung der Beobachtungen vorgestellt und mithilfe einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation (MC) plausibilisiert (vgl. Abbildung 2.20). Bei

diesen Simulationsverfahren handelt es sich um Zufallsverfahren, in dem Sinne, dass ein Prozess durch häufige Zufallsexperimente modelliert wird. Die gesuchte Größe ist dabei die Zeitentwicklung des Gesamtprozesses. Gegenüber Molekulardynamiksimulationen haben MC-Verfahren den Vorteil, dass längere Prozess-Zeitskalen mit weniger Rechenaufwand zu erreichen sind: Während Erstere jede Trajektorie innerhalb eines Energieminimums mit in die Berechnung einbeziehen, obgleich diese gar nicht zu dem gewünschten Prozess führen, werden in MC-Simulationen nur Sprünge zwischen den Energieminima als Schritt betrachtet. Speziell kinetische Monte-Carlo-Verfahren (auch: dynamische MC-Verfahren) erlauben die Simulation von Systemen, die sich dynamisch von einem zum nächsten Zustand entwickeln.¹⁶⁵ In den vergangenen Jahren wurden darüber hinaus eine Vielzahl weiterer Monte-Carlo-Verfahren entwickelt.^{166,167} Eine der ersten Formen von MC-Verfahren, die heute noch weit verbreitet Anwendung findet, ist der Metropolis-Algorithmus,¹⁶⁸ der hier näher vorgestellt werden soll.

Metropolis-MC-Simulationen eignen sich dazu, ein System in Richtung eines Gleichgewichts zu entwickeln. In dem Verfahren wird die Konfiguration eines Systems mittels einer Übergangswahrscheinlichkeit $W_{m,n}$ von einem Zustand m in einen neuen Zustand n generiert. Bei dem Prozess handelt es sich um einen Markow-Kette, d. h. die Kenntnis über einen bestimmten Zustand lässt Vorhersagen über die zukünftige Entwicklung des Systems zu. $W_{m,n}$ hängt dabei von der Energiedifferenz der beiden Zustände ab. Der dargestellte Vorgang wird durch die Mastergleichung

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = - \sum_n [P_n(t)W_{n,m} - P_m(t)W_{m,n}] \quad (2.78)$$

beschrieben, wobei $P_n(t)$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, dass sich das System im Zustand n befindet.¹⁶⁷ Die Zeit ist hier in willkürlichen Einheiten bzw. „Monte-Carlo-Zeiteinheiten“ gegeben und lässt sich nicht ohne Weiteres in eine Echtzeit umwandeln. Befindet sich das System im Gleichgewicht, ist $\partial P_n(t)/\partial t = 0$ und es gilt das detaillierte Gleichgewicht:

$$P_n(t)W_{n,m} = P_m(t)W_{m,n}. \quad (2.79)$$

Die Wahrscheinlichkeit für den n -ten Zustand $P_n(t)$ hängt von der Zustandssumme ab und ist daher normalerweise nicht zugänglich. Da in einer Markow-Kette jedoch jeder Zustand aus einem vorherigen Zustand gebildet wird, ist die Kenntnis der relativen Wahrscheinlichkeit ausreichend. Nach Gleichung 2.79 hängt diese von der Energiedifferenz $\Delta E_{m,n} = E_n - E_m$ der beiden Zustände ab und für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt:

$$W_{m,n} = \begin{cases} \tau^{-1} \exp(-\Delta E_{m,n}/k_B T) & \text{wenn } \Delta E_{m,n} > 0, \\ \tau^{-1} & \text{wenn } E_{m,n} \leq 0, \end{cases} \quad (2.80)$$

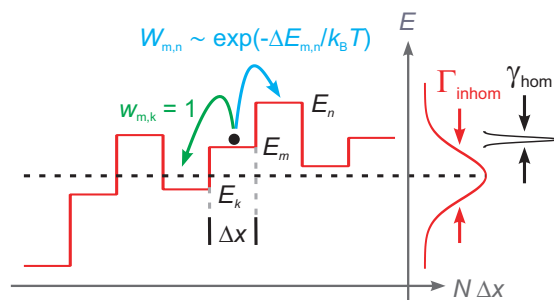


Abbildung 2.20: Prinzip der Monte-Carlo-Simulation anhand eines Modells zur Populationsumverteilung in einem Potenzialgitter mit der Standardabweichung Γ_{inhom} . Die Abbildung stellt das Modell der MC-Simulation aus Kapitel 4.2.2 dar.

wobei τ die Zeit für einen Schritt, also die Monte-Carlo-Zeiteinheit darstellt. Ein *Metropolis*-Algorithmus besteht daher aus den folgenden Schritten:

- Erstelle anhand einer Zufallszahl einen neuen Zustand n aus dem alten Zustand m .
- Berechne die Energiedifferenz $\Delta E_{m,n}$ zwischen den beiden Zuständen.
- Falls $\Delta E_{m,n} \leq 0$, besetze neuen Zustand n .
- Falls $\Delta E_{m,n} > 0$, generiere eine Zufallszahl $i \in [0, 1]$.
 - Falls $\exp(-\Delta E_{m,n}/k_B T) > i$, besetze neuen Zustand n .
 - Anderenfalls bleibe in Zustand m .

Der erste Schritt besteht – beispielsweise im Fall einer zu entwickelnden eindimensionalen Gitterbesetzung – darin, anhand einer Zufallszahl einen Gitterplatz auszuwählen und mit einer weiteren Zufallszahl die Richtung des Schrittes zu bestimmen. Entscheidend bei MC-Verfahren ist, dass die Zufallszahlen nicht korreliert sind. Aufgrund der endlichen Größe der berechneten Modelle müssen die Ränder des Systems gesondert behandelt werden. Hierfür existieren unterschiedliche Verfahren, die in der Literatur zu finden sind.¹⁶⁷ Das häufig genutzte Verfahren der periodischen Randbedingung besteht darin, das i -dimensionale Gitter in einen $(i + 1)$ -dimensionalen Torus aufzuwickeln, sodass das letzte Element das erste Element als nächsten Nachbarn hat.

Aus kinetischen MC-Verfahren kann ein direkter Zusammenhang zwischen der MC-Zeiteinheit und der Echtzeit hergestellt werden. Dies ist an einige Bedingungen geknüpft:¹⁶⁹ Es muss eine dynamische Hierarchie der Übergangsraten $W_{m,n}$ existieren, d. h. es gibt für die unterschiedlichen Ereignisse verschiedene $W_{m,n}$, die auf die maximale Übergangsrate normiert sind und das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts erfüllen. Dieser Punkt unterscheidet kinetische MC-Verfahren vom *Metropolis*-Verfahren, in dem die $W_{m,n}$ zu Gitterplätzen mit kleinerer oder gleicher Energie verglichen mit der Ausgangsenergie eine identische Übergangswahrscheinlichkeit von 1 haben. Weiterhin muss die Zeit für jedes erfolgreiche Ereignis richtig berechnet werden: Bei kinetischen MC-Simulationen weisen die Zeiten zwischen zwei erfolgreichen Schritten eine Verteilung auf. Die Zeit für jedes wirksame Ereignis muss daher mit der durchschnittlichen Zeit pro erfolgreichem Ereignis gewichtet werden. Zudem müssen die Schritte unabhängig voneinander sein.

In den in Kapitel 4 vorgestellten Monte-Carlo-Simulationen wird die Zeitskala in MC-Zeiteinheiten erhalten. Zunächst soll dadurch eine qualitative Plausibilität des vorgestellten Modells gezeigt werden. Um darüber hinaus quantifizierbare Aussagen über die Exzitonendiffusion in einem Potenzial zu erhalten, erfolgt eine nachträgliche Kalibrierung der Zeitskala anhand der Messdaten.

3 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der Fragestellungen im Hinblick auf Exzitonen- und Energietransferdynamik innerhalb einer (intra) und zwischen verschiedenen (inter) Kohlenstoffnanoröhren müssen zunächst die für die jeweilige Problematik und Messmethode geeigneten SWNT-Proben hergestellt und optimiert werden. Hierfür stehen verschiedene Techniken zur Stabilisierung der SWNTs und Herstellung der Filme zur Verfügung. Zur Charakterisierung und Abschätzung der Entbündelungsqualität sowie der Proben-Monodispersität dienen aufgrund der Durchmesserabhängigkeit der optischen Übergänge in SWNTs im Wesentlichen Absorptionsmessungen und Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (*engl.*: photoluminescence excitation spectroscopy, PLE-Spektroskopie). Als primäre Messmethoden werden in dieser Arbeit transiente Absorptionsspektroskopie und stationäre Photolumineszenzspektroskopie angewendet. Die Implementierung dieser Methoden soll im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

3.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren gelingt prinzipiell durch dieselben Methoden wie die Herstellung von Fullerenen, d. h. durch Verdampfung von Graphit,¹⁷⁰ weshalb die ersten CNTs über eine zur Herstellung von Fullerenen ausgelegte Synthese erhalten wurden.⁵ Oft entstehen dabei jedoch mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren werden in den häufigsten Fällen mittels chemischer Gasphasenabscheidung (*engl.*: chemical vapour deposition, CVD), Laserablation, Verdampfung von Graphit mit gepulsten Lasern (*engl.*: pulsed laser vaporisation, PLV) oder Lichtbogenverfahren hergestellt.¹⁷¹ Für die kommerzielle Herstellung haben sich CVD-Verfahren als wichtigste Methoden etabliert. Innerhalb dieser Gruppe finden der HiPCO-Prozess (*engl.*: high pressure carbon monoxide) und der CoMoCAT-Prozess (*engl.*: cobalt-molybdenum catalyst) in größerem Maßstab Anwendung. Den CVD-Prozessen schließen sich im Allgemeinen mehrere Aufreinigungsstufen an, bei welchen unerwünschte Verunreinigungen (z. B. Katalysator und eventuelle Hilfsstoffe) und Nebenprodukte (z. B. amorpher Kohlenstoff, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren und Fullerene) entfernt werden. Dies kann durch Oxidations- und Lösungsprozesse erreicht werden, wobei eine teilweise Beschädigung der Röhrenstruktur stattfinden kann.¹⁷¹

Bei der Synthese entsteht eine für die speziellen Bedingungen des Prozesses charakteristische Durchmesservertelung von Kohlenstoffnanoröhren, die aufgrund von Van-der-Waals-Wechsel-

wirkungen größtenteils in Form von Aggregaten vorliegen. Gemäß Kapitel 2.1.2 hängt die elektronische Bandstruktur von der Orientierung des Graphen-Gitters zur SWNT-Achse ab, sodass metallische und halbleitende Kohlenstoffnanoröhren mit jeweils unterschiedlichen Absorptions- und Emissionsmerkmalen entstehen. Eine Aggregation beeinflusst ebenfalls die elektronischen Eigenschaften im Hinblick auf die dielektrische Abschirmung. Zusätzlich führt sie zu einem PL-Quenching durch metallische SWNTs²⁴ und zu strahlungsloser Desaktivierung nach Energie- oder Exzitonentransfer.^{172,173} Zur Untersuchung intrinsischer Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren ist daher eine Entbündelung einerseits und eine definierte Probenzusammensetzung andererseits erforderlich. Speziell eine Überlagerung von Absorptionsbanden unterschiedlicher SWNT-Spezies in transienten Absorptionsexperimenten reduziert die Aussagekraft des Experiments beträchtlich.

Zur Entbündelung werden zum größten Teil Ultraschallbehandlungen in Anwesenheit eines Dispergiermittels eingesetzt,¹⁷⁴ wobei hierfür unter anderem Tenside,¹⁷⁵ DNA¹⁷⁶ und Polymere^{64,177} zum Einsatz kommen. Das Dispergiermittel verhindert dabei durch sterische oder elektrostatische Wechselwirkung eine Reaggregation der CNTs aufgrund der zuvor genannten attraktiven Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Nanoröhren. Es ist jedoch bekannt, dass durch die Ultraschallbehandlung Beschädigungen in Form von strukturellen Defekten¹⁷⁸ und Verkürzung der Kohlenstoffnanoröhren¹⁷⁹ eingeführt werden. Dies hat nicht zuletzt auch Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften von SWNTs,^{180,181} weshalb bei der Ultraschallbehandlung ein Kompromiss zwischen Entbündelung und Defektdichte gefunden werden muss und zudem teilweise alternative, mildere Techniken wie das Schermischen^{182,183} genutzt werden.

In einem zweiten Schritt wird die Auftrennung der Chiralitätenverteilung sowie eine Abtrennung von Aggregaten und Verunreinigungen (z. B. Katalysatorpartikel, amorpher Kohlenstoff) durchgeführt. Hier sind zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze möglich: Einerseits kann dies durch Sortierung der verschiedenen CNT-Spezies oder durch Anreichern einer bestimmten CNT-Chiralität (bzw. einer möglichst engen Verteilung von CNT-Spezies) erfolgen, wobei die Zuordnung auch fließend sein kann. Zu ersteren Verfahren gehören beispielsweise die Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU),^{184,185} eine wiederholte Gel-Permeations-Chromatographie (*engl.*: multi column gel chromatography)¹⁸⁶ und die Anionenaustausch-Chromatographie.¹⁸⁷ In dieser Arbeit kam aus der Kategorie der Sortierverfahren nur die DGU zur Anwendung. Eine zweite Kategorie bilden Verfahren, die auf der selektiven Stabilisierung von Kohlenstoffnanoröhren mittels spezieller Polymere und nachfolgender Abtrennung nicht-stabilisierten Materials beruhen.^{64,177,188} Im Folgenden werden die DGU und die Anreicherung mittels Polymeren als die für diese Arbeit relevanten Probenpräparationsverfahren erläutert.

3.1.1 Probenpräparation mittels Tensidstabilisierung und Dichtegradientenultrazentrifugation

Der Großteil der Experimente wird mit wässrigen SWNT-Proben durchgeführt, die nach dem DGU-Verfahren hergestellt und durch Tenside stabilisiert sind. Als Tenside kommen dabei Natriumcholat (*engl.*: sodium cholate, SC), Natriumdeoxycholat (*engl.*: sodium deoxycholate, DOC) und Natriumdodecylsulfat (*engl.*: sodium dodecyl sulfate, SDS) zur Anwendung. Zunächst wird eine Suspension aus $1 - 2 \text{ mg mL}^{-1}$ SWNT-Rohmaterial (*SWeNT SG-65, SouthWest NanoTechnologies*) in wässriger Tensidlösung aus 1 w% Deoxycholat (DOC) für 2 Stunden mit einem Ultraschallhorn der Firma *Branson (Sonifier II W-450, Mikrospitze, \varnothing 5 mm, gepulster Betrieb, Betriebszyklus 30 %, Stufe 3)* unter Eisbadkühlung beschallt. Die erhaltene Dispersion wird nun in einen Dichtegradienten eingebracht: In einem Zentrifugenröhrchen bilden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Schichten aus einem tensidhaltigen, wässrig verdünnten Dichtegradientenmedium (*Optiprep, Sigma-Aldrich, Iodixanolgehalt 60 (w/V)%*) mit von unten nach oben abnehmender Dichte zunächst einen Stufengradienten, in dem die SWNT-Suspension als Schicht B vorliegt. Die Röhrchen werden nun für 2 Stunden horizontal gelagert, um einen kontinuierlichen Dichtegradienten zu erzeugen.

Die anschließende Zentrifugation erfolgt in einer Ultrazentrifuge *Optima L-90* mit einem *SW 41 Ti-Schwingrotor (Beckman Coulter)* bei 41000 Umdrehungen pro Minute für 18 Stunden. Durch die bei der Zentrifugation wirkende Zentripetalkraft wandern die SWNTs zunächst zu Orten höherer Dichte. Im weiteren Verlauf verlangsamt sich diese Sedimentation, bis sich schließlich ein Gleichgewicht der wirkenden Kräfte aus Zentripetalkraft, Auftriebskraft und Reibungskraft einstellt und die Partikel sich an ihren jeweiligen, ihrer Schwimmdichte entsprechenden isopyknischen Punkten ansammeln.¹⁸⁴ Die Schwimmdichte eines SWNT-Partikels wird im Wesentlichen durch seinen Durchmesser und den Aggregationsgrad bestimmt, sodass verschiedene Sedimentationsschichten verschiedenen SWNT-Spezies bzw. Aggregatgrößen entsprechen. Durch nachfolgende Fraktionierung können diese Schichten separiert werden und somit SWNT-Proben hoher Reinheit erhalten werden.

Die Fraktionierung gelingt durch Unterschichten mit einem Inertmedium hoher Dichte (*Fluorinert FC-40, Sigma-Aldrich*), wodurch die Wassersäule nach oben steigt und der Überlauf in

Schicht	Iodixanolgehalt in (w/V) %	Zusammensetzung	Volumen in mL
D	20	1:1 SC/SDS, 3 %	4
C	25	1:1 SC/SDS, 3 %	1.5
B	30	1:1 SC/SDS, 2 %, + SWNTs + 0.5 % DOC	1.5
A	40	1:1 SC/SDS, 3 %	4

Tabelle 3.1: Zusammensetzung des Stufengradienten für die Dichtegradientenultrazentrifugation, wobei Schicht A die unterste Schicht bildet. Schicht B setzt sich in einem Volumenverhältnis von 1:1 aus der beschallten SWNT-Suspension und verdünntem, tensidhaltigem Dichtegradientenmedium zusammen.

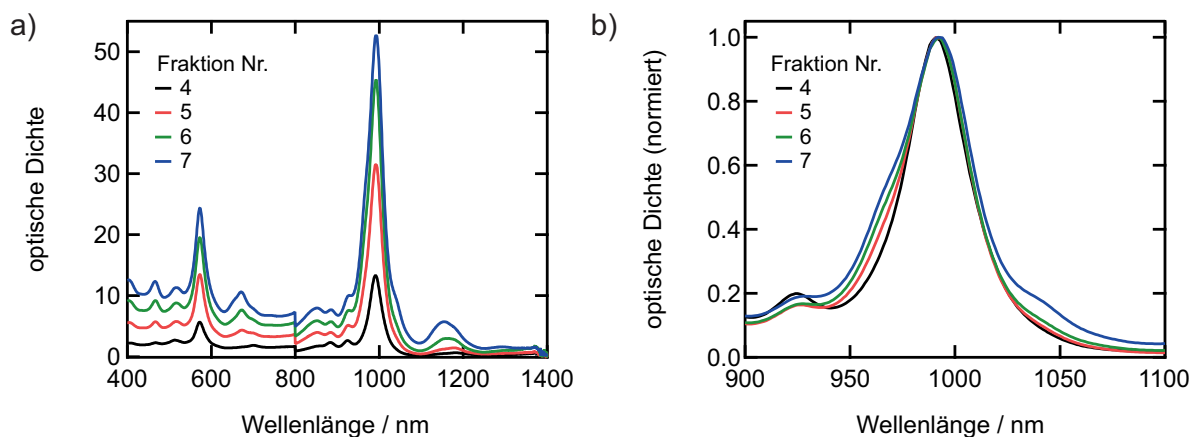


Abbildung 3.1: a) Absorptionsspektren von einzelnen SWNT-Fractionen nach der Dichtegradientenultrazentrifugation. b) Vergrößerung der normierten Absorption um die S₁-Bande zur Beurteilung der Absorptionsbreite.

Fractionen von 150 μL abgenommen werden kann. Da die (6,5)-SWNT-Spezies mit mehr als 50 % den größten Anteil aller Nanoröhren im verwendeten Rohmaterial darstellt und mit Hinblick auf die Detektion in einem gut zugänglichen Spektralbereich absorbiert bzw. emittiert, wird diese Chiralität für den Großteil dieser Arbeit verwendet. Im Anschluss werden die Fractionen mittels Absorptionsspektroskopie auf ihre Reinheit, d. h. insbesondere Chiralitätszusammensetzung, Anwesenheit von Aggregaten und optische Dichte, untersucht und anhand dieser Kriterien entschieden, welche Fractionen zur Weiterverarbeitung genutzt werden. Häufig werden Suspensionen mit einer optischen Dichte am S₁-Maximum von etwa 20 (1 cm Schichtdicke) benötigt, da einerseits durch die nachfolgende Dialyse eine Verdünnung stattfinden kann und andererseits die eigentlichen Experimente in dünnen Schichten ($\ll 1$ mm) durchgeführt werden. Da Reinheit und optische Dichte der gewünschten SWNT-Spezies häufig einen gegenläufigen Trend mit zunehmender Fraktionsnummer aufweisen, wird zur Auswahl der Fractionen ein Kompromiss dieser Kriterien gesucht. Dies ist in Abbildung 3.1 illustriert: Fractionen 4 und 5 besitzen zwar geringere optische Dichten verglichen mit den beiden folgenden Fractionen, weisen dafür aber weniger Verunreinigungen durch andere SWNT-Spezies sowie schmalere Absorptionsbanden im Bereich der S₁-Bande auf.

Dialyse

Bei der Herstellung von tieftemperaturstabilen Gelatinefilmen ist zum einen die Anwesenheit von Dichtegradientenmedium störend. Zum anderen ist ein Austausch der enthaltenen Tenside erforderlich (siehe weiter unten). Sowohl der Tensidaustausch als auch die Entfernung von Iodixanol kann durch Zentrifugation mit nachfolgender Redispersierung oder durch Dialyse erreicht werden. Bei der Filtration kann jedoch eine Aggregation der SWNTs erfolgen,¹⁸³ weshalb hier die Dialyse verwendet wird. Die zu behandelnde Probe wird in einen Dialyseschlauch (*Spectra/Por Biotech CE*, MWCO 50 kD, \varnothing 6.4 mm, *Spectrum Laboratories Inc.*) mit einer Porengröße, die einem Molekulargewicht von 50 kD entspricht, eingefüllt und in 50 mL der gewünschten Tensidlösung vier bis sechs mal für mehrere Stunden dialysiert. Das Auswechseln der Dialyse-

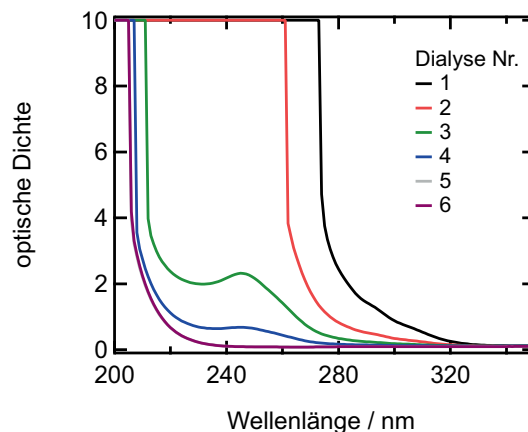


Abbildung 3.2: Absorptionsspektren von SWNT-Probelösungen im UV-Bereich zur Beurteilung des Iodixanolgehalts. Nach fünf Dialysesritten ist die Absorption des Iodixanols um 250 nm nicht mehr erkennbar und verändert sich auch mit der nächsten Dialyse nicht mehr.

lösung erfolgt dabei in Zeitintervallen von mindestens 3 h. Der Dialysefortschritt wird anhand einer Absorptionsbande bei etwa 250 nm bemessen, die dem im Dichtegradientenmedium vorhandenen Iodixanol zugeordnet wird. Das Ende der Dialyse ist erreicht, wenn diese Absorption konstant minimal bleibt, wie in Abbildung 3.2 beispielhaft gezeigt.

SWNT-Gelatinefilme

Insbesondere für Tieftemperatur-Experimente ist die Einbettung der Kohlenstoffnanoröhren in eine Matrix nötig. Als geeignetes Material hat sich hinsichtlich der Homogenität, Stabilität und optischen Eigenschaften Gelatine bewährt, wobei für die Stabilität das Entfernen von Iodixanol eine entscheidende Rolle spielt.¹⁸³ Es zeigt sich jedoch, dass auch das im Film vorhandene Tensid einen maßgeblichen Einfluss auf die Filmeigenschaften hat. So weisen einerseits Filme, die ausschließlich Natriumcholat als Dispergiermittel enthalten, ein hohes optisches Streuverhalten auf. Gelfilme, die nur SDS als Dispergiermittel enthalten, neigen andererseits dazu, bereits im Vakuum bei Raumtemperatur oder bei tiefen Temperaturen Risse zu bilden und sich vom Substrat abzulösen. Daher wurde in Kooperation mit C. Mann eine Vorschrift zur Herstellung tieftemperaturstabiler, streuarmer SWNT-Gelatinefilme entwickelt.¹⁸⁹ Dazu wird zunächst wie oben beschrieben gegen eine Lösung aus 2 w% Natriumcholat mehrmals dialysiert. Von der so erhaltenen Suspension werden 30 μL auf ca. 60 °C erhitzt und mit 20 μL einer wässrigen Lösung aus 15 w% Gelatine und 2 w% Natriumdodecylsulfat bei 60 °C vermischt. Die Mischung wird 30 s bei Raumtemperatur abgekühlt, sodass die Viskosität etwas zunimmt und 40 μL auf eine Saphirplatte^a mit einer Schichtdicke von 500 μm aufgetragen. Der Flüssigkeitsfilm wird etwa 12 h ausgehärtet und anschließend einige Stunden im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Die so erhaltenen SWNT-Gelatinefilme besitzen eine Schichtdicke von etwa 50 μm bei einer optischen Dichte, die für das jeweilige Experiment angepasst werden kann. Transiente Absorptionsexperi-

^aDie Wahl von Saphir als Substrat ist durch seine für einen Isolator vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit begründet, die bei Temperaturen < 200 K sogar noch deutlich zunimmt.¹⁹⁰ Dies macht Saphir als Substrat für temperaturabhängige Experimente im Tieftemperaturbereich zu einem geeigneten Material.

mente werden mit Filmen durchgeführt, die am S_1 -Absorptionsmaximum eine optische Dichte von 0.3 bis 0.7 aufweisen. Hohe optische Dichten führen zu einer absorptionsbedingten starken Variation der Anregungsleistung entlang der Probe. Bei einer optischen Dichte von 0.3 erfahren die im Strahlengang weiter hinten liegenden Moleküle noch 50 % der Anregungsleistung im Vergleich zu den vordersten Molekülen. Zu niedrige optische Dichten führen zu einem verminderten Signal-Rausch-Verhältnis. Für Photolumineszenz-Messungen sind dagegen noch geringere optische Dichten nötig, um eine konzentrationsabhängige Reabsorption der Photolumineszenz zu vermeiden.

Nachteilig wirkt sich hingegen die bei dieser Matrixeinbettung beobachtete Bandenverbreiterung aus (siehe Kapitel 4). Eine Anregungsenergie-abhängige Sättigung der Photolumineszenz, die in der Flüssigphase erst bei deutlich höheren Anregungsdichten beobachtet wird, wird in Kapitel 5 diskutiert.

3.1.2 Probenpräparation mittels Polymerstabilisierung

Eine Probenpräparation, die im Wesentlichen zur Herstellung von SWNT-Netzwerkfilmen dient, beruht auf der spezifischen Kolloidstabilisierung von SWNTs durch einige π -konjugierte Polymere. In der Vergangenheit haben sich Homo- und Copolymere von Fluoren-Derivaten als ausgezeichnete Kandidaten für eine in einem engen Chiralitätsbereich spezifische Stabilisierung von Kohlenstoffnanoröhren in organischen Lösungsmitteln herausgestellt.^{64,177,188} Der genaue Mechanismus, der für die Selektivität verantwortlich ist, ist noch nicht hinreichend geklärt und es werden Abhängigkeiten vom SWNT-Rohmaterial,^{64,191} der Polymerstruktur^{64,191} sowie dem Lösungsmittel¹⁹² und der genauen Zusammensetzung des zu dispergierenden Gemischs beobachtet. In dieser Arbeit wurden das Polyfluoren Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO, *Sigma-Aldrich*) und das aus alternierenden Monomereinheiten von PFO und 2,2'-Bipyridin aufgebaute Copolymer Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-{2,2'-bipyridin})] (PFO-BPy, *Light Emitting Polymer ADS153UV, American Dye Source*) verwendet und sind in Abbildung 3.3 dargestellt. PFO weist in Toluol eine hohe Selektivität für halbleitende SWNTs mit einem chiralen Winkel von ca. 25° auf.¹⁹² Aus CoMoCAT-Rohmaterial können so in hoher Reinheit (7,5)-SWNTs angereichert werden, während sich beispielsweise mit HiPCO-Rohmaterial eine Verteilung von SWNT-Spezies ergibt.⁶⁴ Letztere Abhängigkeit liegt hauptsächlich in der Chiralitätenverteilung der beiden Rohmaterialien begründet: während HiPCO-Material eine breite Verteilung der SWNT-Spezies aufweist, sind im CoMoCAT-Material die (6,5)- und (7,5)-Spezies in hohen Anteilen vertreten.¹⁹³ PFO-BPy wird dagegen dazu verwendet, in Toluol selektiv die (6,5)-Spezies anzureichern. Im Folgenden werden beide Verfahren beschrieben.

Anreicherung von (6,5)-SWNTs. Das Verfahren zur Anreicherung von (6,5)-SWNTs erfolgt nach einer Prozedur von Ozawa *et al.*,¹⁸⁸ welche von F. Späth weiter optimiert wurde.¹⁹⁴ Eine Suspension aus 0.5 mg mL⁻¹ CNT-Ruß (*SWeNT SG-65, SouthWest NanoTechnologies*) und 1 mg mL⁻¹ PFO-BPy in Toluol werden mit einem Ultraschallhorn unter Eisbadkühlung für 7 h

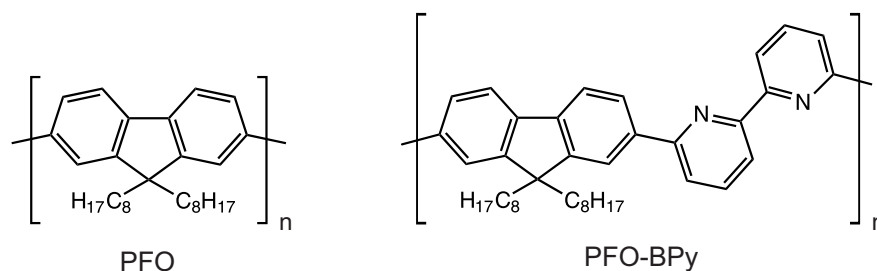


Abbildung 3.3: Strukturformeln der verwendeten Polymere PFO und PFO-BPy.

beschallt (gepulster Betrieb, Betriebszyklus 50 %, Stufe 4). Typische Ansatzgrößen liegen bei 15–30 mL und können unter identischen Bedingungen nicht ohne Weiteres skaliert werden. Die Suspension wird in Portionen von etwa 1.2 mL in Mikroreaktionsbehältern („Eppi“, *Eppendorf*) mit einem Fassungsvermögen von 1.5 mL mit einer Zentrifuge (*Biofuge 15, Heraeus*) für 3 min bei 14 000 rpm abgetrennt und der Überstand gesammelt. Letzterer enthält neben einem PFO-BPy-Überschuss (6,5)-SWNTs in hoher Reinheit.

Anreicherung von (7,5)-SWNTs. Die Gewinnung von chiralitätsangereicherten (7,5)-SWNT-Suspensionen gelingt in analoger Vorgehensweise aus demselben Rohmaterial, wobei als Polymer PFO mit einer Massenkonzentrationen von 1.8 mg mL^{-1} eingesetzt wird.

Entfernen des Polymer-Überschusses

Die so hergestellten sehr monodispersen Nanorohrsuspensionen enthalten noch einen Überschuss des verwendeten Polymers, welcher für die Herstellung von SWNT-Netzwerkfilmen, die zur Untersuchung der Anregungsenergieübertragungsdynamik in Kapitel 6 genutzt werden, entfernt werden muss. Dies beruht auf der Überlegung, dass überschüssiges Polymer nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine Matrix bildet, welche die Wand-Wand-Abstände zwischen den Kohlenstoffnanoröhren vergrößert und die Wahrscheinlichkeit für den Anregungsenergieübertragung stark vermindert. Zum Entfernen des Überschusses wird die SWNT-Suspension über einen Celluloseester-Filter mit einer Porengröße von $0.1 \mu\text{m}$ (*MF-Millipore VCWP02500, Merck*) unter Vakuum filtriert und mit mindestens 10 mL Toluol gewaschen. Der Filter wird in einem Acetonbad vom anhaftenden Filterkuchen aus SWNTs gelöst und letzterer in einige Milliliter Chlorbenzol überführt. Der Wechsel des Lösungsmittels erlaubt eine längere Stabilität der Suspension. Das erneute Dispergieren der zusammengelagerten Kohlenstoffnanoröhren erfolgt durch Ultraschallbehandlung in einem temperierten Wasserbad (*Branson Sonifier II W-450, Badaufsatz*, kontinuierlicher Betrieb, Stufe 4, 20°C) für mindestens 2 h. Eine nachfolgende Zentrifugation für 3 min bei 14 000 rpm stellt die Abtrennung von eventuell gebildeten Aggregaten sicher.

Grundsätzlich kann dieser Vorgang wiederholt werden, um die Polymerkonzentration noch weiter zu verringern. Wie Abbildung 3.4 zeigt, ist das mit dieser Technik jedoch nur begrenzt möglich und kann zu einer Verminderung der Probenqualität führen: Nach jedem weiteren Filtrations- und Redispersierungsschritt nimmt die optische Dichte der Kohlenstoffnanoröhren ab, während

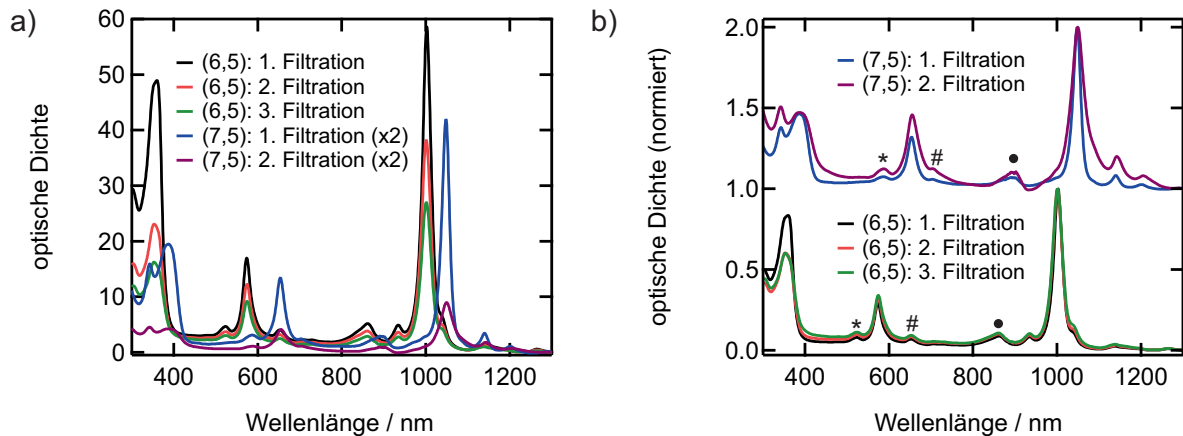


Abbildung 3.4: a) Absorptionsspektren von SWNT-Polymer-Suspensionen in Chlorbenzol nach der angegebenen Zahl von Filtrations- und Redispergierungsschritten zur Beurteilung des Polymer-Überschusses. Die optische Dichte der SWNTs nimmt mit jedem Schritt ab. In einer Probe mit Polymer-Überschuss ist die optische Dichte bei 350 nm in diesen Proben ohne weitere Verdünnung > 10 und daher nicht zuverlässig messbar (nicht gezeigt). b) Normierte Spektren aus a) zur Verdeutlichung der nur geringfügigen Abnahme des Polymer-SWNT-Verhältnisses anhand der Verhältnisse der Polymerabsorption bei 350 nm und der SWNT-Absorption bei 1000 nm bzw. 1050 nm. Die oberen beiden Spektren sind zur besseren Lesbarkeit vertikal verschoben.

sich das Verhältnis von SWNT-Absorption zu Polymerabsorption nur noch geringfügig ändert. Im Fall der (7,5)-SWNT-Suspension findet eine noch drastischere Abnahme der Nanoröhrenkonzentration zusammen mit einer Verbreiterung der Absorptionsbanden statt, was auf eine teilweise Aggregation hindeutet. In Abbildung 3.4b) sind darüber hinaus Absorptionsseitenbanden gekennzeichnet. Während Sterne bzw. ausgefüllte Kreise Phononenseitenbanden des S_2 - bzw. S_1 -Exzitons markieren,⁴⁶ stellen die mit Rauten versehenen Seitenbanden jeweils eine Absorption von senkrecht zur SWNT-Achse polarisiertem Licht dar. Im Gegensatz zu den S_n -Übergängen findet dabei eine Änderung des Subband-Index von ± 1 statt, sie entsprechen daher den Übergängen Δ_{12} bzw. Δ_{21} (vgl. Kapitel 2.1.2).^{195,196}

SWNT-Netzwerkfilme

Zur Herstellung von Filmen aus vernetzten Kohlenstoffnanoröhren wird die nach dem oben beschriebenen Verfahren chiralitätsangereicherte und von Polymerüberschuss befreite SWNT-Suspension über einen Celluloseester-Filter (analog zum Entfernen des Polymer-Überschusses) filtriert und mit mindestens 10 mL Chlorbenzol gewaschen. Durch vorheriges Mischen verschiedener chiralitätsangereicherter SWNT-Suspensionen können Netzwerkfilme definierter Chiralitätszusammensetzung hergestellt werden. In dieser Arbeit werden aufgrund der mit der Anzahl verschiedener Nanoröhrenspezies zunehmenden Komplexität der Systeme und den daraus resultierenden komplexeren transienten Absorptionsspektren ausschließlich Netzwerkfilme aus einer (monodispers) oder zwei (bidispers) SWNT-Chiralitätspezies verwendet. Der gewaschene Filterkuchen wird zusammen mit dem Filter auf die gewünschte Größe zurecht geschnitten und mit der SWNT-belegten Seite für ca. 1 Minute feucht auf das Saphir-Substrat gepresst. Die Entfernung des Filters erfolgt wiederum durch Auflösen in einem Acetonbad. Da Filterreste zu ei-

nem erhöhten Streuverhalten des so hergestellten Films führen, wird dieser für mindestens 12 h im Acetonbad belassen und das Lösungsmittel nach einigen Stunden einmalig gewechselt. Der SWNT-Netzwerkfilm wird im Trockenschrank bei 80 °C für 2 h getrocknet. Eine längere Lagerung im Trockenschrank führt zu einer schnelleren Alterung des Films (Kapitel 6.4.2).

3.1.3 Probencharakterisierung

Um Aussagen über die Probeneigenschaften der SWNT-Dispersionen wie Monodispersität und Aggregationsgrad sowie über die Beschaffenheit der daraus hergestellten SWNT-Filme treffen zu können, werden die hier vorgestellten Techniken verwendet.

Absorptionsspektroskopie. Aus Absorptionsspektren können anhand der spektralen Position und optischen Dichte von charakteristischen Absorptionsbanden der einzelnen SWNT-Spezies Rückschlüsse auf die Monodispersität gezogen werden. Auch eine eventuelle Aggregation zu SWNT-Bündeln kann durch spektrale Position und Breite der Absorptionsbanden qualitativ beurteilt werden. Absorptionsspektren werden mit einem UV-VIS-NIR-Spektrometer (*Cary 5000*) der Firma *Varian* aufgenommen. Die spektrale Auflösung beträgt 1 nm und die Integrationszeit 0.1 s pro Wellenlängenintervall. Für Proben in der Flüssigphase werden Quarzglas-Küvetten mit 1 cm Schichtdicke verwendet. Proben mit einer optischen Dichte > 1 werden mit einer für die Suspension geeigneten tensid- oder polymerhaltigen Lösung verdünnt und die Absorption mit diesem Verdünnungsfaktor nach Hintergrundabzug multipliziert. SWNT-Filme werden direkt auf dem Saphir-Substrat untersucht.

Schichtdickenbestimmung. Zur Schichtdickenbestimmung von Gelatinefilmen werden Interferenzeffekte in CW-Lochbrennexperimenten herangezogen. Die so bestimmte Schichtdicke ist exemplarisch für die hier verwendeten Gelfilme. Die Interferenz tritt aufgrund des Unterschieds im Brechungsindex zwischen Gelatine und Luft auf, was zu einer partiellen Reflexion an der Gelatine-Luft-Grenzfläche und zu Interferenz der Teilstrahlen führt. Die Schichtdicke d ergibt sich durch einfaches Abzählen der Maxima ΔN und der Wellenzahldifferenz zwischen den Maxima $\Delta\tilde{\nu}_{\Delta N}$ nach:¹⁹⁷

$$d = \frac{\Delta N}{2n_D\tilde{\nu}_{\Delta N}}, \quad (3.1)$$

wobei der Brechungsindex n_D von Gelatine zu 1.5 abgeschätzt wurde. Aus den in Abbildung 3.5 dargestellten Interferenzen ergibt sich eine Schichtdicke von 0.048 mm. Dies ist in guter Übereinstimmung zu der Schichtdicke von (0.05 ± 0.02) mm, die nach einer Messschieber-Methode ermittelt wurde. Diese einfache Methode berücksichtigt nicht die Variation der Schichtdicke an verschiedenen Filmpositionen, sondern gibt nur einen punktuellen Wert für diese Messung an.

Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie. Zur weiteren Beurteilung der SWNT-Chiralitätsverteilung in einer Probe wird Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie genutzt, welche an einem in einer früheren Doktorarbeit von T. C. Hain¹⁹⁸ aufgebauten Messplatz durchgeführt wurde.

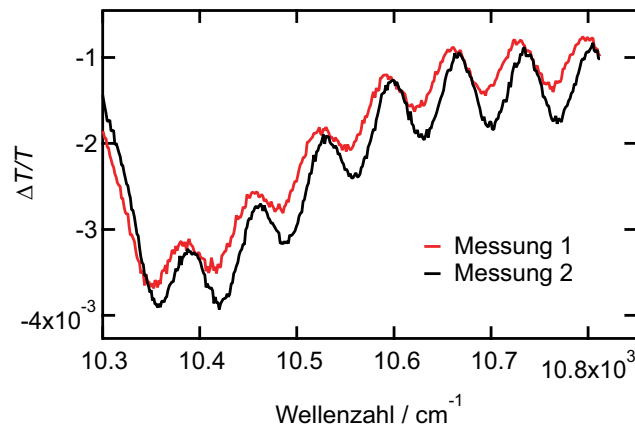


Abbildung 3.5: Ausschnitt aus einem transienten Absorptionsspektrum eines SWNT-Gelatinefilms unter CW-Anregung bei 980 nm. Aus dem Interferenzmuster kann die Schichtdicke des Films zu etwa 50 µm abgeschätzt werden.

Ein Superkontinuum-Laser wird als variable Anregungsquelle genutzt und PL-Spektren in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge aufgenommen. Da hierbei die Kombination von Anregung des zweiten Subband-Exzitons und Photolumineszenz aus dem ersten Subband-Exziton für halbleitende Kohlenstoffnanoröhren erhalten wird, stellt dies eine zusätzliche Informationsquelle über Monodispersität bzw. Chiralitätenverteilung dar. Zusätzlich können Anregungsenergietransfer-Prozesse zwischen verschiedenen SWNT-Spezies beobachtet werden, die innerhalb der PL-Lebensdauer stattfinden (Kapitel 6.4.1).

3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Der Großteil der Experimente erfolgt mit einem Aufbau zur transienten Absorptionsspektroskopie, der im folgenden Unterkapitel näher erläutert wird. In Kapitel 3.2.3 wird die notwendige Charakterisierung der Laserimpulse dargelegt und im Anschluss eventuelle nachträgliche Korrekturen diskutiert.

3.2.1 Experimenteller Aufbau

Das im Rahmen dieser Dissertation für den Großteil der Fragestellungen verwendete Messsystem ist in Abbildung 3.7 dargestellt und wird im Folgenden genauer erörtert.

Lasersystem

Das verwendete kommerziell erhältliche Lasersystem der Firma *Coherent Inc.* basiert auf dem Prinzip der *chirped pulse amplification* und ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Ein regenerativer Verstärker (*RegA 9050*), welcher von einem Dioden-gepumpten Dauerstrichlaser mit einer CW-Leistung von 10 W bei 532 nm (*Verdi-V10*) gepumpt wird, verstärkt die in einer Strecker-Kom-

pressor-Kombination auf mehrere Nanosekunden gestreckten Impulse eines bei 80 MHz betriebenen Vitesse-Oszillators (*Seed*). Der Verstärker besteht im Wesentlichen aus einem Titan:Saphir-Kristall als Verstärkungsmedium, einer Güteschaltung (*Q-Switch*) und einem akusto-optischen Modulator als Ein- und Auskoppler (*Cavity Dumper*). Der *Q-Switch* ist ein 80 MHz akusto-optischer Modulator und generiert mittels einer Schallwelle innerhalb des TeO_2 -Kristalls, welche einen Teil der einfallenden Strahlung aus der Laserkavität hinaus bricht, einen Verlust für ein spontanes CW-Lasen. Dieser Verlust wird so lange aufrecht erhalten, bis ein Seed-Impuls eingekoppelt wird und die im Titan:Saphir-Kristall gespeicherte Energie aufnehmen kann. Der *Cavity Dumper* selektiert aus dem Zug von 80 MHz Impulsen des Seed durch eine Schallwelle innerhalb des SiO_2 -Kristalls einen einzelnen Impuls, welcher in die Verstärkungskavität hinein gebrochen wird, kurz nachdem der *Q-Switch* ausgeschaltet wurde. Nach mehrmaligem Durchlaufen der Verstärkungskavität wird durch einen weiteren akusto-optischen Modulationsschritt im *Cavity Dumper* der verstärkte Impuls aus der Kavität hinaus gebrochen und der *Q-Switch* wieder eingeschaltet. Die Seed-Impulse durchlaufen das Verstärkungsmedium ca. 24 mal, wobei sie die vom Pump-Laser im Titan:Saphir-Kristall gespeicherte Energie aufnehmen, bevor sie am Maximum der bei jedem Umlauf steigenden Verstärkung ausgekoppelt werden. Die Anzahl der Umläufe in der Kavität sollte aufgrund nicht-komprimierbarer Anteile der Dispersion so gering wie möglich gehalten werden. Die nun verstärkten Impulse mit einer Repetitionsrate von 250 kHz werden anschließend in der Strecker-Kompressor-Kombination auf ca. 50 fs komprimiert und besitzen eine CW-Leistung von 1.0 W.

Die Verwendung eines Lasersystems mit einer Repetitionsrate von 250 kHz hat gegenüber der weiter verbreiteten Anwendung von 1 kHz-Systemen den Vorteil, dass die für Kohlenstoffnanoröhren nötigen niedrigen Anregungsintensitäten bei identischer Photonenflussdichte pro Laserimpuls von Seiten eines Leistungs-Messensors leichter einzustellen sind, da dieselbe CW-Leistung auf 250 mal mehr Laserimpulse verteilt ist. Andererseits bieten 1 kHz-Systeme die Möglichkeit, Spektren zweier aufeinanderfolgender Laserimpulse auszulesen, die im Vergleich zu ganzen Impulszügen eine höhere Korrelation aufweisen, was insgesamt die Empfindlichkeit der Datenaufnahme verbessert.¹⁵⁹ Dies ist mit dem hier vorliegenden Messsystem nicht möglich, da die verwendete CCD-Kamera nur Ausleseraten von maximal 1.6 kHz (unter Begrenzung der Detektorfläche auf 20 Zeilen) bietet. Die Abstimmung der Anregungsintensität auf die gewünschte Wellenlänge erfolgt mittels eines optisch-parametrischen Verstärkers (OPA).

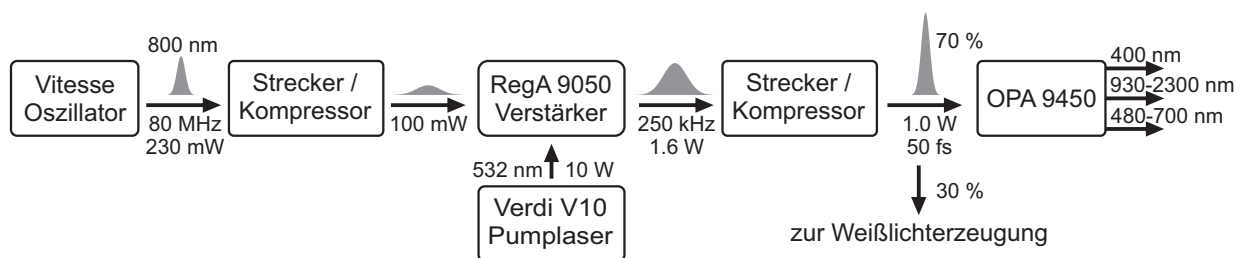


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Lasersystems nach dem Prinzip der *chirped pulse amplification* zur transienten Absorption.

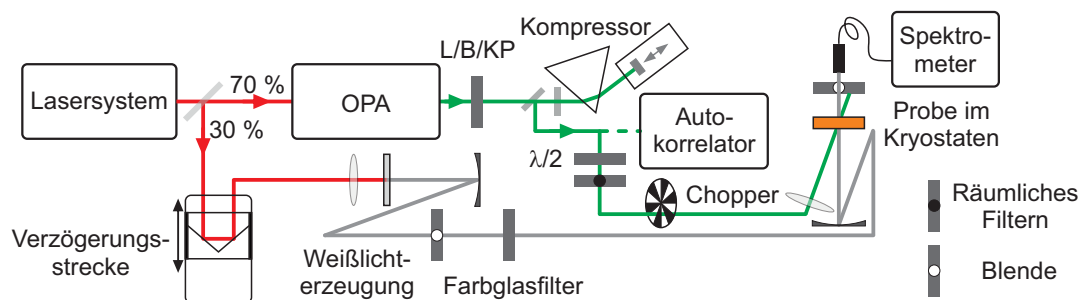


Abbildung 3.7: Vereinfachter Aufbau des Messsystems. L/B/KP = Langpass-, Bandpass- oder Kurzpass-Filter, je nach experimenteller Anforderung.

Optisch-parametrischer Verstärker

Zur Konversion der Anregungsimpulse in den ultravioletten (400 nm), sichtbaren (480–700 nm) und nahinfraroten (930–2300 nm) Spektralbereich dient ein kommerziell erhältlicher optisch-parametrischer Verstärker (*OPA 9450, Coherent Inc.*). Die dafür relevanten nichtlinearen Prozesse wurden in Kapitel 2.4.2 erörtert. Mittels eines Strahlteilers werden 70 % der komprimierten Strahlintensität aus dem Lasersystem zur Frequenzkonversion zur Verfügung gestellt, während die verbleibende Intensität zur später beschriebenen Weißlichterzeugung verwendet wird. Im OPA wird ein schwacher, spektral breitbandiger Seed-Impuls mit einem intensiven Pump-Impuls räumlich und zeitlich in einem anisotropen Medium, d. h. einem Medium mit nichtlinearer Polarisierbarkeit (z. B. β -Bariumborat) überlagert und ein Frequenzbereich aus dem Seed-Spektrum verstärkt. Der Seed-Impuls wird dabei durch Weißlichterzeugung in einem Saphir-Kristall generiert, während der Pump-Impuls mittels Frequenzverdopplung des 800 nm-Laserlichts in einem β -Bariumborat-Kristall erzeugt wird.

Messaufbau

Der vereinfachte Aufbau des Messsystems ist in Abbildung 3.7 gezeigt. In den Anregungsimpulsen enthaltene nicht benötigte Frequenzanteile werden zunächst mittels eines Filters, welcher an die Anforderungen des Experiments angepasst wird, entfernt (Tabelle 3.2). Wie in Kapitel 2.4.2 erläutert, entstehen bei der optisch-parametrischen Verstärkung neben dem verstärkten Signal-Impuls auch ein Idler-Impuls. Zudem sind viele Frequenzkonversionsprozesse unvollständig, sodass zusätzlich Intensität des 800 nm-Laserlichts aus dem SHG- und SCG-Prozess sowie möglicherweise 400 nm-Laserintensität aus dem OPA-Prozess vorhanden ist. Im Fall der Bandpassfilter LC-987NB3-25 und LC1045NB3-25 ist eine Verstellbarkeit zu kleineren Transmissionswellenlängen durch Verdrehen des Filters zur Einfallsnormalen möglich. Die damit einhergehende spektrale Verbreiterung der Impulse beträgt für die größten genutzten Verstimmungen weniger als 50 %. Die Anregungsimpulse erfahren bei Durchlaufen von transmittiven Optiken (z. B. im OPA sowie in Filtern, Linsen, usw.) aufgrund der Dispersion nach Kapitel 2.4.1 eine zeitliche Verbreiterung, wodurch die Zeitauflösung des Experiments abnimmt. Für Experimente, bei denen breitbandig im sichtbaren Spektralbereich angeregt wird (Kapitel 6 und 7), wird

Experimentkategorie	Bezeichnung	Hersteller
Zeitaufgelöstes spektrales Lochbrennen, Kapitel 4	LC-987NB3-25 LC-1045NB3-25	<i>Laser Components GmbH</i>
Stationäres spektrales Lochbrennen, Kapitel 4.3	–	–
Entartete transiente Absorption, Kapitel 6	FEL0950	<i>Thorlabs Inc.</i>
Nicht-entartete transiente Absorption, Kapitel 6	FES0650 FB650-40	<i>Thorlabs Inc.</i>

Tabelle 3.2: Verwendete Filter für den Anregungsstrahlengang im Messaufbau zur transienten Absorption.

daher eine Kompression der Impulse mittels eines Prismenkompressors durchgeführt. In dieser Arbeit dient zur Kompression der Anregungsimpulse für transiente Absorptionsexperimente ein Prismenkompressor nach dem Design von Akturk *et al.*,¹⁹⁹ der im Zuge einer früheren Doktorarbeit¹⁷ entworfen wurde. In dieser Anordnung wird statt der ursprünglichen vier Prismen²⁰⁰ nur ein Prisma verwendet, welches durch den Einsatz eines Retroreflektors und eines Dachprismas viermal durchlaufen wird. Dies hat den Vorteil einer einfacheren Justierbarkeit und der hohen Symmetrie des Aufbaus.^{17,199} Die Impulse werden so komprimiert, dass nach Durchlaufen aller optischen Elemente eine bestmögliche Kompression erreicht wird, wobei die jeweils erhaltene Impulslänge mittels Autokorrelation verfolgt wird. Ein Aufbau zum räumlichen Filtern dient der Verbesserung der Anregungsstrahlqualität und ist weiter unten in diesem Kapitel genauer beschrieben. Mittels einer Kombination aus einer für die jeweilige Anregungswellenlänge geeigneten $\lambda/2$ -Wellenplatte und einem Linearpolarisator kann die lineare Polarisation gewährleistet und je nach Anforderung des Experiments eingestellt werden. Zur Anpassung der Anregungsintensität wird ein variabler Neutraldichtefilter verwendet, welcher sich auf einem motorisierten Verschiebetisch befindet. Während des Experiments können Schwankungen der Anregungsintensität durch Instabilitäten in der Weißlichterzeugung für den OPA-Prozess oder anderer nichtlinearer Prozesse auftreten. Durch Messung eines Teils der Anregungsleistung während des Experiments und gleichzeitiger Anpassung der Gesamtintensität durch den variablen Neutraldichtefilter ist es möglich, die tatsächliche Anregungsintensität am Probenort innerhalb von $< 2\%$ konstant zu halten. Die Anregungsimpulse werden nach Passieren eines mechanischen Unterbrechers (*engl.* Chopper, *MC1000A*, *Thorlabs Inc.*), welcher diese periodisch moduliert, mit einer für das entsprechende Experiment geeigneten achromatischen Linse in die Probe fokussiert. Für stationäre Lochbrennexperimente (Kapitel 4.3) wird derselbe Anregungsstrahlengang verwendet, wobei lediglich die Anregungslaserquelle vom OPA auf einen Diodenlaser (*IQ μ 1C200*, *Power Technology Inc.*) mit einer Zentralwellenlänge von 981 nm gewechselt wird.

Der Abfragestrahlengang führt zunächst über einen auf einer computergesteuerten, motorisierten Verzögerungsschiene (*M-521*, *Physik Instrumente*) befestigten Retroreflektor. Der Aufbau besitzt eine Schrittweite von $0.1\ \mu\text{m}$, entsprechend $0.67\ \text{fs}$ Verzögerungszeit, und einen maximalen Verstellweg von ca. $20\ \text{cm}$ ($\approx 1.3\ \text{ns}$) und dient zur Einstellung der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Durch Fokussierung in einen Saphir-Kristall mit einer Dicke

von 1.0 mm wird das Weißlicht-Abfragespektrum erzeugt und im nachfolgenden Strahlverlauf ausschließlich durch reflektive optische Elemente kollimiert und fokussiert. Dadurch werden wellenlängenabhängige Abbildungsfehler wie chromatische Abberation vermieden, die bei Verwendung von Linsen aufgrund der großen spektralen Breite des Weißlichts auftreten. Zur Abschwächung des nicht frequenzkonvertierten 800 nm-Laserlichts und der Begrenzung des Weißlicht-Spektrums auf den zu detektierenden Bereich im NIR wird ein 1000 nm-Langpass-Farbglassfilter (*RG1000, Schott AG*) in den Strahlengang gebracht. Neutralsichtfilter dienen der Anpassung der Weißlichtintensität auf maximal ein Zehntel der Anregungsintensität zur Vermeidung von Anregungseffekten durch den Abfrageimpuls. Die Polarisation wird auch für den Abfragestrahlengang durch einen Linearpolarisator festgelegt. Nach Fokussierung in die Probe wird das Weißlicht über einen weiteren Polarisator, der parallel zur Weißlichtpolarisation eingestellt ist und im Falle des spektralen Lochbrennens der Reduzierung von Anregungsintensität und dessen Streuanteile dient, in eine Glasfaser eingekoppelt. Hierfür kommen je nach Anforderung an die spektrale Auflösung Multimode-Fasern mit einem Kerndurchmesser von 50 μm und 200 μm zum Einsatz. Der Ausgang der Glasfaser befindet sich in der Spaltebene des verwendeten Spektrographen, weshalb der Faserkerndurchmesser als Spalt agiert und somit einen Einfluss auf die spektrale Auflösung hat.

Für temperaturabhängige Messungen befindet sich die Probe auf einem Saphir-Träger, der in den Kupferblock eines Kryostatkopfes (*Compressor SC, Cryodyne Refrigeration System, CTI Cryogenics*) eingespannt ist, womit eine Temperaturverringerung bis auf 14 K möglich ist. Der Druck in dem Kryostatkopf beträgt etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Für Experimente in der Flüssigphase dienen Küvetten mit einer Schichtdicke von 200 μm . Ein Austausch des Probenvolumens ist in den hier vorgestellten Experimenten nicht notwendig, da mit sehr kleinen Anregungsintensitäten im Bereich von einigen Mikrowatt (entsprechend Photonendichten von $\lesssim 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ pro Anregungsimpuls), in dem Erwärmungs- und Sättigungseffekte vernachlässigbar klein sind, gearbeitet wird. Das eventuelle Auftreten von Sättigungseffekten, z. B. in leistungsabhängigen Experimenten, wird in den entsprechenden Kapiteln diskutiert. Der Winkel zwischen Anregungs- und Abfragestrahlengang beträgt etwa 5° , was genügt, um die Anregungsintensität nach Durchlaufen der Probe mittels einer Blende zu blockieren aber nicht so groß ist, dass ausgeprägte Fehler in der Polarisationsrelation¹⁶⁴ zwischen beiden Strahlengängen entstehen. Zusammen mit der geringen Probendicke gewährleistet dies auch, dass die räumliche Überlappung von Anregungs- und Abfragestrahlengang über die Länge der Probe in etwa konstant ist.

Polarisation der Laserimpulse

In einem transienten Absorptionsexperiment erzeugt der Anregungsimpuls abhängig von dessen Polarisation eine anisotrope Verteilung von Übergangsdipolmomenten. Die von dem Abfrageimpuls detektierte Absorptionsänderung hängt von der Polarisation der Impulse sowie der zeitlichen Entwicklung dieser Verteilung ab.¹⁶⁴ Letztere wird allerdings neben der Populations-

relaxation auch von Änderungen der Orientierungen von Übergangsdipolmomenten beeinflusst. Gründe für eine solche Änderung können in einer molekularen Rotation^{201–203} sowie Konformationsänderungen,¹⁰⁸ Exzitonen-Lokalisation^{108,204} und Energietransferprozessen^{205,206} zwischen unterschiedlich ausgerichteten Dipolmomenten liegen.¹⁶² Dadurch können einerseits Informationen über Depolarisationsprozesse gewonnen werden (Kapitel 2.5.2 und 6), andererseits ist eine genaue Kontrolle der Polarisationsverhältnisse von Anregungs- und Abfrageimpuls nötig. Sind nur Populationsänderungen von Interesse, werden Experimente unter Bedingungen durchgeführt, in denen Depolarisation durch Rotation oder Strukturänderungen keinen Beitrag zum gemessenen Signal leisten. Dies ist für einen Winkel von 54.7° zwischen den linearen Polarisierungen von Anregungs- und Abfrageimpuls bei kollinearer Strahlführung gewährleistet (Kapitel 2.5.1).^{162,164} Können allerdings Depolarisationsprozesse auf der experimentell relevanten Zeitskala ausgeschlossen werden, ist die Einhaltung dieses Kriteriums nicht zwingend nötig und die Polarisation kann anhand anderer relevanter Kriterien angepasst werden. Im Fall des spektralen Lochbrennens und entarteter transienter Absorptionsexperimente mit Kohlenstoffnanoröhren liegt das Polarisationskriterium in der Vermeidung von Streulichtartefakten, welche durch senkrechte Polarisation der beiden Impulse minimiert werden können (Kapitel 2.4.4). Eine Depolarisation durch Energietransfers kann hier aufgrund der großen Wand-Wand-Abstände der SWNTs bei Matrixeinbettung (Kapitel 3.1.1 bzw. 4.2.1) und Messungen in der Flüssigphase ausgeschlossen werden. Rotationskorrelationszeiten von SWNTs liegen abhängig von SWNT-Durchmesser und Länge sowie der Viskosität des Mediums im Bereich von Mikrosekunden²⁰⁷ bis Sekunden^{78,208} und tragen daher im Pikosekundenbereich nur unwesentlich zur Depolarisation bei. Eine eventuelle Krümmung der Kohlenstoffnanoröhren kann in Verbindung mit den hohen Diffusionskonstanten (Kapitel 2.1) zu einer Depolarisation beitragen. In Lösung ist die Krümmung der Röhrenachse jedoch vernachlässigbar klein,²⁰⁷ weshalb auch in Gelfilmen der Depolarisationsbeitrag klein sein sollte. Experimentell kann dies anhand der zeitaufgelösten Anisotropie der transienten Absorption verifiziert werden (Kapitel 6.3). In Netzwerkfilmen (Kapitel 3.1.2) wird infolge des Herstellungsverfahrens durch Filtration jedoch ein Depolarisationsbeitrag aufgrund der Achsenkrümmung erwartet. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass im Fall von SWNTs keine ausgeprägten Depolarisationseffekte in Gelfilmen und Flüssigphase zu erwarten sind und daher die Polarisation von Anregungs- und Abfrageimpuls anhand der experimentellen Anforderungen ausgewählt werden kann.

Räumliches Filtern

Für gute Abbildungseigenschaften der Anregungsintensität und zur zuverlässigen Berechnung der abgefragten Photonendichte in einem transienten Absorptionsexperiment ist eine gute Strahlqualität, d. h. eine möglichst Gauß-förmige transversale Intensitätsverteilung, wünschenswert. Die Intensitätsverteilung $I(x, y)$ eines sich in z -Richtung ausbreitenden Gauß-Strahles (z. B. eine rotationssymmetrische TEM₀₀-Grundmode) wird beschrieben durch:²⁰⁹

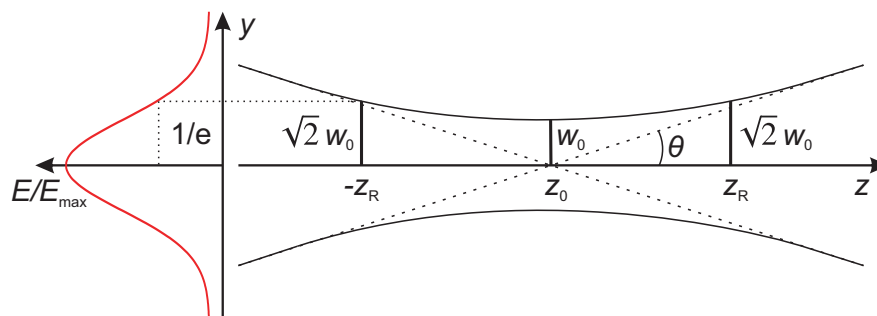


Abbildung 3.8: Ausbreitung eines Gauß-Strahls. Im linken Teil ist die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes gezeigt. Der rechte Teil zeigt die Abhängigkeit des Strahldurchmessers von der Propagationslänge z . $w(z)$ gibt den Strahldurchmesser in Bezug auf $1/e$ der Feldamplitude an. Die Rayleigh-Länge z_R wird als der Abstand von der Strahltaile z_0 bezeichnet, innerhalb der sich der Strahldurchmesser um den Faktor $\sqrt{2}$ vergrößert hat. Die gestrichelte Linie gibt den Strahlverlauf im Fernfeld an, wodurch der Divergenzwinkel θ festgelegt wird.

$$I(x, y, z) = I_{\max} \exp\left[\frac{-2(x^2 + y^2)}{w^2}\right], \quad (3.2)$$

mit I_{\max} als Maximalintensität und w als halbem Strahldurchmesser (Abbildung 3.8). w ist seinerseits von der Entfernung z der Strahltaile mit dem Durchmesser w_0 abhängig:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}. \quad (3.3)$$

Die Rayleigh-Länge $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$ in Gleichung 3.3 gibt diejenige Entfernung von der Strahltaile an, bei der sich der Strahldurchmesser um den Faktor $\sqrt{2}$ vergrößert hat. Im Fernfeld ($z \gg z_0$) ist der Strahldurchmesser linear vom Divergenzwinkel $\theta = \arctan(w_0/z_R) \approx w_0/z_R$ abhängig.

Es sei angemerkt, dass für die Angabe des Strahldurchmessers $d = 2w$ unterschiedliche Definitionen in der Literatur existieren. Zur Berechnung der Beugungsmaßzahl $M^2 = w_0 \theta \pi / 2\lambda$, die oft als ein Maß für die Strahlqualität verwendet wird, wird die Strahlbreite genutzt, bei der die Intensität auf $1/e^2$ abgefallen ist. Weiterhin existieren Angaben, die sich auf $1/e$ oder das Zweifache der Standardabweichung der Intensitätsverteilung beziehen. In dieser Arbeit wird der Strahldurchmesser stets als Halbwertsbreite (*engl.* full width at half maximum, FWHM) angegeben.

In der Praxis kann die Intensitätsverteilung der Laserstrahlung deutlich von der beschriebenen Form abweichen. Ursachen können z. B. in der Laserquelle (Resonator- oder Diodenform), dem Beschneiden des Strahls durch Aperturen sowie Verunreinigungen von optischen Elementen liegen oder durch thermische Linseneffekte verursacht werden. Im Falle des beschriebenen Lasersystems ist häufig der Frequenzkonversionsschritt für Abweichungen vom Gauß-förmigen Intensitätsprofil verantwortlich. Zur Verbesserung des Strahlprofils wird in dieser Arbeit ein Aufbau zum räumlichen Filtern genutzt. In der einfachsten Form besteht ein Raumfilter aus einem fokussierenden Element und einer Lochblende (*engl.*: pinhole).²¹⁰ Der Strahl wird auf die Lochblende fokussiert wodurch einerseits unerwünschte Resonatormoden unterdrückt werden und andererseits räumliches Rauschen in der Intensitätsverteilung minimiert werden kann: Fluktuationen in

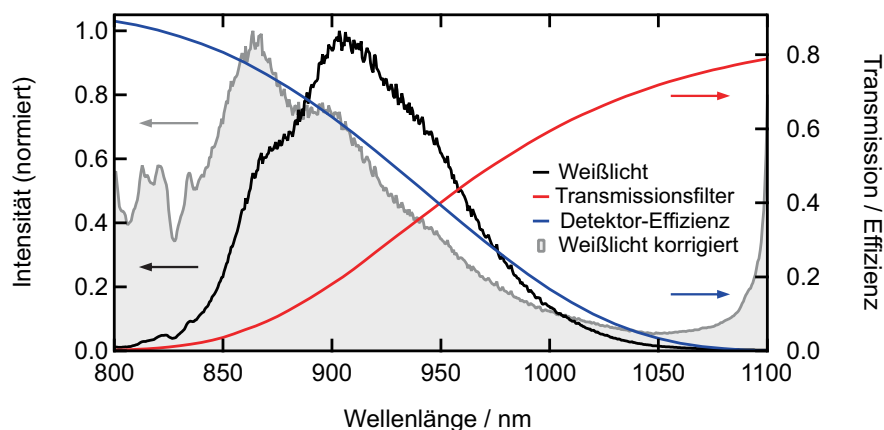


Abbildung 3.9: Die detektierte spektrale Weißlichtintensität (schwarz) und damit der im transienten Absorptionsexperiment auswertbare Spektralbereich wird durch den RG1000-Langpassfilter (rot) und die Detektoreffizienz (blau) begrenzt. Die um die Filtertransmission und die Detektoreffizienz korrigierte Weißlichtintensität ist in grau dargestellt.

einem Intensitätsprofil führen zu hochfrequenten räumlichen Fourier-Komponenten in der Fokusebene, die aufgrund leicht unterschiedlicher Fokussierungsrichtungen mit einer Lochblende entfernt werden können.^{211,212} Üblicherweise wird zur Fokussierung ein Objektiv verwendet und der *pinhole*-Durchmesser liegt im Bereich von wenigen Mikrometern. Aufgrund der Variabilität des optischen Aufbaus hinsichtlich der Anregungswellenlänge und der hohen Verluste in der Anregungsintensität, welche durch den Raumfilter eingeführt werden, wird in dieser Arbeit ein „pseudo-räumliches Filtern“ verwendet. Dabei wird die Anregungsintensität auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von 50 μm fokussiert und nach Kollimation aus dem entstehenden Beugungsmuster mittels einer variablen Blende das transversale Beugungsmaximum nullter Ordnung selektiert. Dies führt zu gut fokussierbaren und nahezu Gauß-förmigen Intensitätsprofilen (siehe Kapitel 3.2.3).

3.2.2 Datenaufnahme

Die Weißlichtimpulse werden mittel eines Gitterspektrographen (*Shamrock 303i*, *Andor Technology*) spektral aufgelöst und mit einer Silizium-CCD-Kamera (*Newton DU920P-BR-DD*, *Andor Technology*) mit 1024×512 Pixel detektiert. Der Gitterspektrograph bietet drei Gitter zur Auswahl, wobei für den NIR-Bereich Gitter mit 150 Linien/mm und 600 Linien/mm zur Verfügung stehen. Der detektierbare Spektralbereich ist hierbei von der Gittereffizienz, der Detektor-Quantenausbeute sowie der im jeweiligen Spektralbereich zur Verfügung stehenden Weißlichtintensität abhängig. Im Bereich unterhalb von etwa 450 nm ist die Intensität des durch Superkontinuumserzeugung in Saphir generierten Weißlichts klein und oberhalb von etwa 1100 nm ist die Quanteneffizienz der Detektorkamera $< 0.1\%$ und damit zu gering, um ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erzeugen. Effektiv ist ein Spektralbereich von etwa 500 nm – 1100 nm zugänglich, der zur Entfernung von überschüssigem 800 nm Laserlicht auf einen Spektralbereich von 500 nm – 800 nm für Messungen im VIS und 800 nm – 1100 nm für Experimente im NIR

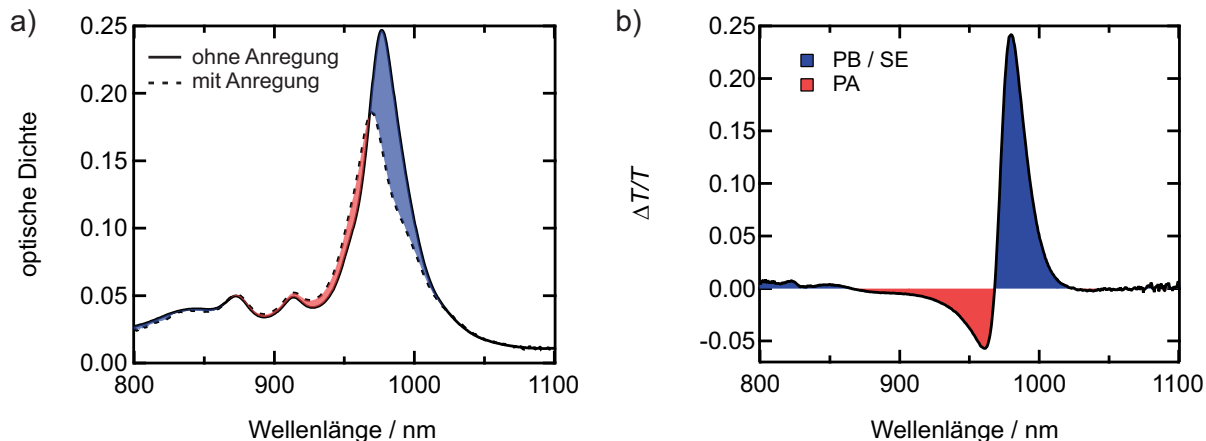


Abbildung 3.10: Illustration des Zustandekommens eines transienten Absorptionsspektrums anhand des nicht-angeregten (a, durchgezogene Linie) und angeregten (a, gestrichelte Linie) Absorptionsspektrums einer (6,5)-SWNT-Dispersion. Bereiche niedrigerer optischer Dichte (blaue Flächen) entsprechen den in Abbildung 2.16 erörterten Prozessen PB und SE und Bereiche erhöhter optischer Dichte (rote Flächen) sind der PA zuzuordnen. Die Differenz beider Spektren ergibt ΔA und kann als differenzielle Transmission $\Delta T/T$ angegeben werden (b).

eingegrenzt wird (Abbildung 3.9). Zur Berechnung der Absorptionsänderung der Probe durch den Anregungsimpuls müssen für jede Verzögerungszeit zwei separate Spektren aufgenommen werden: Eines stellt den angeregten Zustand und das Zweite den Referenzzustand dar. Dies gelingt durch Modulation des Anregungsimpulses mit einer Frequenz $f/2$ durch einen mechanischen Unterbrecher. Wird nun die Weißlichtintensität mit der Frequenz f ausgelesen, werden abwechselnd angeregte Intensität und Referenzintensität des Weißlichts erhalten. Dabei ist zu beachten, dass sich aufgrund der Repetitionsrate des Lasersystems von 250 kHz jedes Weißlichtspektrum aus einem Zug von ca. 500 Impulsen zusammensetzt.

Als Messgröße liefert ein transientes Absorptionsexperiment die wellenlängen- und zeitaufgelösten Weißlichtintensitäten in Anwesenheit des Anregungsimpulses ($I(\lambda, \Delta\tau)$) und in dessen Abwesenheit ($I_0(\lambda, \Delta\tau)$), was den Referenzzustand darstellt. Die Intensitätsänderung wird nun als differenzielle Transmission ($\Delta T/T(\lambda, \Delta\tau)$) oder als Absorptionsänderung ($\Delta A(\lambda, \Delta\tau)$) angegeben, wobei zur Vereinfachung die Abhängigkeiten von Wellenlänge und Verzögerungszeit nicht explizit geschrieben werden:

$$\Delta T/T = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (3.4)$$

$$\Delta A = -\lg \frac{I}{I_0} . \quad (3.5)$$

Beide Größen können ineinander umgerechnet und daher synonym zueinander verwendet werden:

$$\Delta T/T = 10^{-\Delta A} - 1 . \quad (3.6)$$

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die Größe $\Delta T/T$ eine Normierung auf die Proben-Transmission, d. h. auf die Teilchenzahldichte suggeriert. Wie Gleichung 3.4 zeigt, findet eine solche Normierung nicht statt und keine der beiden Größen ist unabhängig von der Teilchenzahldichte. Abbildung 3.10 fasst das Zustandekommen eines transienten Absorptionsspektrums anhand der Absorptionsspektren einer (6,5)-SWNT-Dispersion für den nicht-angeregten und den angeregten Fall zusammen. Zur Illustration werden in Teil a) Absorptionsspektren statt der tatsächlich gemessenen Weißlicht-Intensitäten angegeben. Beim Vergleich von $\Delta T/T$ und ΔA sollte beachtet werden, dass beide unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Ein Photobleichen hat daher eine positive differenzielle Transmission und eine negative Absorptionsänderung. In dieser Arbeit wird stets die differenzielle Transmission angegeben.

Ansteuerung der Kamera

Die Steuerung der Spektrometer-Kamera sowie die Automatisierung der Datenaufnahme wurden in einer früheren Doktorarbeit realisiert und Details finden sich in dieser Arbeit.¹⁷ Der Auslesezyklus der Kamera wird von einem externen Trigger-Signal der Frequenz f aus einem Frequenzgenerator in Kombination mit einem logischen UND-Gatter, welches das Chopper-Referenzsignal $f/2$ für den Startpunkt des Auslesevorgangs berücksichtigt, gestartet. Dies stellt sicher, dass der Auslesevorgang immer mit derselben Sequenz des gepumpten und nicht-gepumpten Weißlichtspektrums beginnt. Prinzipiell ist es mit diesem Aufbau durch Modulation von Anregungs- und Abfragestrahlengang mit den Frequenzen f_{pump} und f_{probe} auch möglich, mit der Differenzfrequenz $f = f_{\text{pump}} - f_{\text{probe}}$ zu detektieren. Das hat den prinzipiellen Vorteil, dass Streulicht weitgehend unterdrückt werden kann. Dies wird jedoch in den folgenden Experimenten nicht genutzt, da diese Detektionsart zum einen einige Nachteile besitzt, wie z. B. eine reduzierte Signalintensität und damit ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis sowie das Auftreten eines Untergrundsignals. Zum anderen kann die Anregungsintensität bei guter Probenqualität auch durch die Kombination aus räumlichem Filtern und Polarisations-Filtern, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde, entfernt werden. Zuletzt werden eventuelle resonante Artefakte, welche in Kapitel 2.4.4 und 4.2.4 behandelt werden, auch durch diese Messart nicht unterdrückt.

Empfindlichkeit des transienten Absorptionsexperiments

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit des transienten Absorptionsexperiments werden pro Auslesezyklus je 250 Weißlichtspektren mit und ohne Anregung gemittelt, wobei diese Zahl einen prinzipiell variablen Parameter darstellt. Die Empfindlichkeit hängt maßgeblich von der Weißlichtstabilität ab. Zu deren Abschätzung kann die spektral aufgelöste, quadratisch gemittelte Standardabweichung der pro Auslesezyklus aufgenommenen Weißlichtintensität σ_{rms} herangezogen werden:

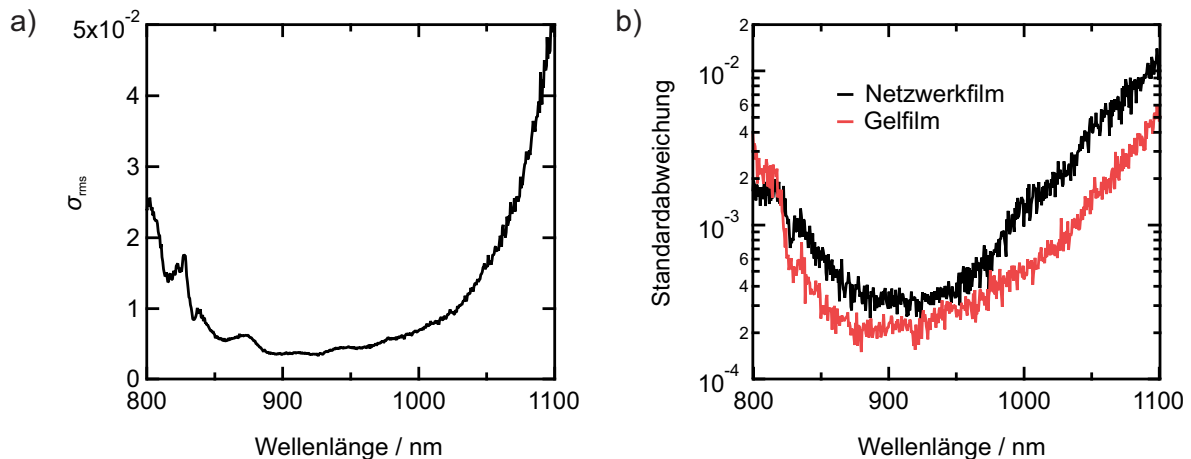


Abbildung 3.11: Abschätzung der Empfindlichkeit des transienten Absorptionsexperiments. a) rms-Rauschen der Weißlichtintensität von einem Auslesezyklus zur Beurteilung der Weißlichtstabilität. Im NIR wird ein Wert von $\sigma_{rms} < 0.02$ angestrebt. b) Die Standardabweichung der Weißlichtintensität von 30 aufeinanderfolgenden transienten Absorptionsspektren kann als charakteristische Empfindlichkeit angesehen werden.

$$\sigma_{rms} = \frac{\sigma_I}{rms}, \quad (3.7)$$

mit σ_I als Standardabweichung der detektierten Weißlichtintensität und rms als quadratisch gemittelte Weißlichtintensität. Diese Angabe dient einer schnellen Kontrolle der Weißlichtstabilität während der Justage des Experiments. Es existieren zahlreiche Quellen, welche die Weißlichtqualität vermindern und damit die erreichbare Empfindlichkeit absenken: Laserinstabilitäten führen zu einem intrinsisch instabilem Weißlicht. Auf Seiten der Weißlichterzeugung kann eine schlechte Fokussierung oder ein verunreinigter bzw. defekter Saphir-Kristall zur Beeinträchtigung führen. Stark absorbierende Proben senken die detektierbare Weißlichtintensität im Absorptionsbereich herab und stark streuende Proben führen ebenfalls zu einem schlechten σ_{rms} . Auch eine nicht-optimale Einkopplung in die Glasfaser zum Spektrometer kann zu einer verminderten detektierten Weißlichtstabilität führen. In Abbildung 3.11a) ist σ_{RMS} für ein typisches Weißlichtspektrum eines Auslesezyklus dargestellt. Es zeigt sich, dass im Bereich von etwa 830 nm – 1030 nm ein Weißlichtrauschen von $< 1\%$ vorliegt. Der Anstieg ab 1000 nm ist wiederum mit der verringerten detektierten Weißlichtintensität aufgrund der geringen Quanteneffizienz des Siliziumdetektors in diesem Spektralbereich zu erklären.

Zur weiteren Erhöhung der Empfindlichkeit wird jeder Auslesezyklus noch n mal wiederholt, d. h. es werden Spektren akkumuliert und gemittelt. Typischerweise werden etwa 10–30 transiente Absorptionsspektren akkumuliert, wobei der dafür limitierende Faktor hier lediglich die Messzeit des Experiments darstellt. Das Auslesen eines Spektrums dauert in der Regel 1 s – bei 20 Akkumulationen ergibt sich für ein typisches transientes Absorptionsexperiment mit 200 Zeitverzögerungs-Schritten eine reine Messdauer von ca. 1 h. Eine Erhöhung der Anzahl an Akkumulationen um den Faktor m wirkt sich linear auf die Messzeit aus, bei einem Gewinn für das Signal-Rausch-Verhältnis von nur \sqrt{m} . In Abbildung 3.11b) ist jeweils die Standardabweichung für zwei transiente Absorptionsspektren mit einer Akkumulationszahl $n = 30$ dargestellt.

Bei 1000 nm beträgt die Standardabweichung für einen SWNT-Gelatinefilm etwa $5 \cdot 10^{-4}$ und bei 1050 nm etwa $1.5 \cdot 10^{-3}$. Für einen stärker streuenden SWNT-Netzwerkfilm verringern sich diese Werte auf $1.5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-3}$. Diese Werte können bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen als untere Grenze der erreichbaren Empfindlichkeit angesehen werden.

3.2.3 Charakterisierung der Laserimpulse und der Strahlüberlappung

Autokorrelation

Die Bestimmung der Impulslänge zur Charakterisierung der Laserimpulse einerseits und zur Justage des Prismenkompressors andererseits erfolgt mittels Intensitäts-Autokorrelation mit einem interferometrischen *Autokorrelator PulseScope* der Firma *Angewandte Physik & Elektronik GmbH*. Dabei wird das Zeitintegral

$$A(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt \quad (3.8)$$

der Intensität $I(t)$ eines Impulses, multipliziert mit der Intensität $I(t + \tau)$ eines um die Zeitverzögerung τ verschobenen Duplikats desselben Impulses, bestimmt. $A(\tau)$ wird als Autokorrelationsfunktion bezeichnet. Die Kopien der Impulse werden zunächst mittels eines Strahlenteilers aus dem Eingangsimpuls erzeugt. Als detektierbares Signal dient das in einem BBO-Kristall erzeugte, frequenzverdoppelte Licht (Kapitel 2.4.2), welches bei gegebener Phasenanpassung und räumlicher Überlappung beider Impulse in Abhängigkeit von der zeitlichen Überlappung der Impulse entsteht. Letztere ist abhängig von der Impulsdauer. Alternativ kann als Messsignal auch die Zweiphotonenabsorption mittels eines entsprechenden Zweiphotonendetektors dienen.¹³⁴ Zur Bestimmung von Impulslängen muss bei der Autokorrelation eine Annahme über die Impulsform getroffen werden, da unterschiedliche Impulsformen ähnliche Autokorrelationsfunktionen ergeben können. Häufig werden Gauß- oder Sekans-Hyperbolikus-förmige Impulse angenommen. Die Intensitätseinhüllenden $I_{\text{Gauß}}(t)$ und $I_{\text{sech}}(t)$ mit jeweils auf Eins normierter Amplitude und der Impuls-Halbwertsbreite (FWHM) $\Delta\tau_{\text{P}}$ lauten:

$$I_{\text{Gauss}}(t) = \exp\left(-\frac{4 \ln 2 t^2}{\Delta\tau_{\text{P}}^2}\right) \quad (3.9)$$

$$I_{\text{sech}}(t) = \text{sech}^2\left(\frac{bt}{\Delta\tau_{\text{P}}}\right) \text{ mit } b = \ln(\sqrt{8} + 3). \quad (3.10)$$

Für die Autokorrelationsfunktionen $A_{\text{Gauß}}(\tau)$ und $A_{\text{sech}}(\tau)$ gilt:²¹³

$$A_{\text{Gauss}}(\tau) = \exp\left(-\frac{2 \ln 2 \tau^2}{\Delta\tau_{\text{P}}^2}\right) \quad (3.11)$$

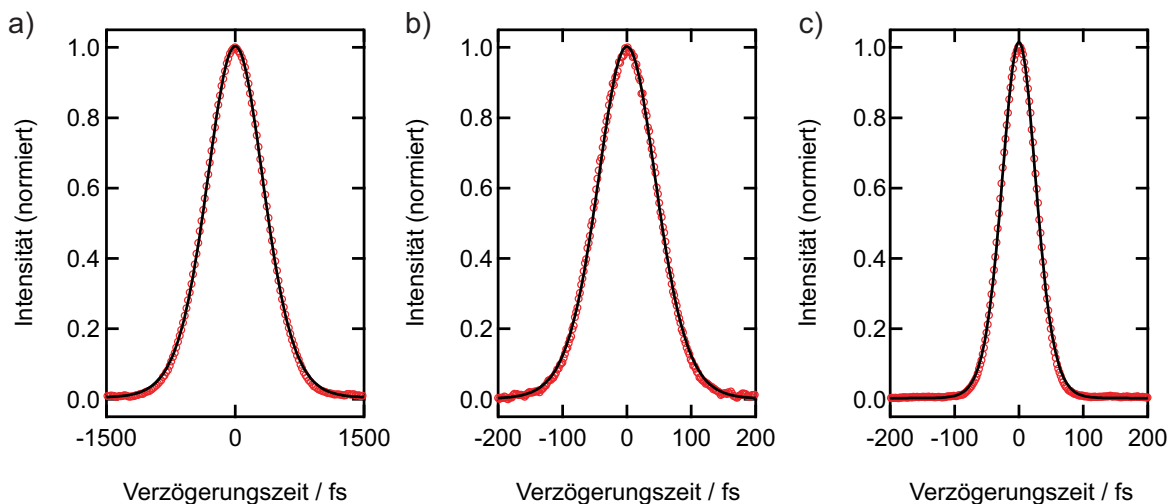


Abbildung 3.12: Autokorrelationsfunktionen (rot) und Anpassungen nach Gleichung 3.12 (schwarz) für verschiedene Anregungsimpulse. a) Ein spektral eingenger Impuls mit einer Zentralwellenlänge von 987 nm und einer spektralen Halbwertsbreite von 3.6 meV ist aufgrund der Bandbreitenlimitierung (Gleichung 2.47) deutlich verbreitert. Die Impulsbreite unter Annahme einer Gauß- bzw. sech²-Form beträgt $\Delta\tau_{P,\text{Gauss}} = 569$ fs (nicht gezeigt) bzw. $\Delta\tau_{P,\text{sech}} = 506$ fs. b) Ein spektral nicht eingenger Impuls mit einer Zentralwellenlänge von 980 nm erfährt eine vergleichsweise geringe GDD und kann umgekehrt mit dem verwendeten Prismenkompressor kaum komprimiert werden. Die Impulslänge beträgt dennoch nur $\Delta\tau_{P,\text{sech}} = 70$ fs. c) Im sichtbaren Spektralbereich ist die GDD deutlich stärker ausgeprägt. Durch Kompression können für Impulse mit einer Zentralwellenlänge von 575 nm dennoch Impulsängen von $\Delta\tau_{P,\text{sech}} = 40$ fs erreicht werden.

$$A_{\text{sech}}(\tau) = \frac{3 [b\tau/\Delta\tau_P \cdot \cosh(b\tau/\Delta\tau_P) - \sinh(b\tau/\Delta\tau_P)]}{\sinh^3(b\tau/\Delta\tau_P)}. \quad (3.12)$$

In den obigen Gleichungen wird statt der häufig angegebenen Autokorrelationsbreite $\Delta\tau_A$ direkt die Impulsbreite $\Delta\tau_P$ angegeben, die sich über ein für die Impulsform charakteristisches Verhältnis umrechnen lassen. Dieses beträgt für Gauß-Impulse $\Delta\tau_{A,\text{Gauss}} = 1.414 \Delta\tau_{P,\text{Gauss}}$ und für sech-Impulse $\Delta\tau_{A,\text{sech}} = 1.543 \Delta\tau_{P,\text{sech}}$.²¹³ Daher werden durch Anpassen von Gleichung 3.11 bzw. 3.12 an die gemessenen Autokorrelationsfunktionen direkt die Impulsbreiten $\Delta\tau_P$ erhalten.

Autokorrelationsfunktionen und Anpassungen zur Bestimmung der Impulsängen sind in Abbildung 3.12 für verschiedene Anregungsimpulse gezeigt. Es wird deutlich, dass eine spektrale Einengung eines Laserimpulses aufgrund der Bandbreitenlimitierung in Gleichung 2.47 zu einer Impulsverlängerung und damit einer verringerten Zeitauflösung führt. Für das transiente spektrale Lochbrennen in Kapitel 4 liegen typische Impulsängen abhängig von der spektralen Breite bei ≈ 500 fs. Ohne diese Einengung werden Impulsängen von ≈ 70 fs im nahinfraroten und ≈ 40 fs nach Kompression im sichtbaren Spektralbereich erreicht.

Zeitauflösung

Die Zeitauflösung eines transienten Absorptionsexperiments wird im Wesentlichen durch die Kreuzkorrelation von Anregungs- und Abfrageimpuls bestimmt. Zusätzlich führt die Gruppengeschwindigkeitsdispersion des Weißlichtimpulses eine wellenlängenabhängige Verschiebung des

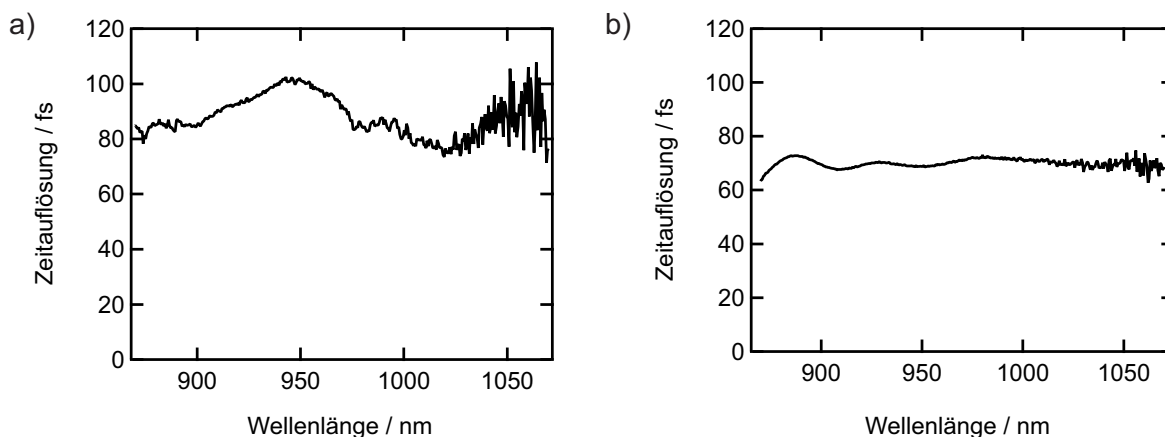


Abbildung 3.13: Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperiments im nahinfraroten Spektralbereich. a) Bei Anregung im nahinfraroten Spektralbereich (980 nm) ist die Zeitauflösung mit ≈ 90 fs durch die längeren Anregungsimpulse etwas niedriger als bei Anregung im VIS (655 nm) mit etwa 70 fs (b).

Zeitnullpunktes – dies ist der Zeitpunkt, an dem die Intensitätsmaxima von Anregungs- und Abfrageimpuls zeitlich überlappen – ein. Die GDD kann jedoch nachträglich korrigiert werden (Kapitel 3.2.4). Unterscheiden sich Anregungs- und Abfrageimpuls deutlich in ihrer Länge, wird die Zeitauflösung durch den längeren Impuls limitiert, da die Kreuzkorrelation Letzterem ähnelt. Zur Bestimmung der Zeitauflösung werden häufig Messungen von instantan erscheinenden Signalen wie Zweiphotonenabsorption, stimulierte Ramanstreuung und nichtresonante elektronische Anregung von Küvettenmaterial oder Lösungsmittel verwendet.²¹⁴ Zusätzlich kann die Zeitauflösung aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion durch die Strahlgeometrie, d. h. insbesondere dem Winkel zwischen Anregungs- und Abfrage-Impuls, verringert werden.²¹⁵ Eine experimentell leicht zu realisierende Methode stellt die Bestimmung der Breite des kohärenten Artefakts dar.²¹⁶ Dieses wird durch die Interaktion der räumlich und zeitlich überlappenden Impulse verursacht, wobei die Kreuzphasenmodulation (Kapitel 2.4.4) den größten Beitrag zu diesem Signal leistet.¹⁴³

Da das kohärente Artefakt bei den in dieser Arbeit verwendeten Anregungsintensitäten nicht messbar auftritt, wird es in einer Referenzmessung mit reinem Lösungsmittel bei hohen Pumpleistungen bestimmt. Die Zeitauflösung kann aus der Anpassung einer Summe aus einer Gaußfunktion und ihrer ersten beiden Ableitungen an das kohärente Artefakt für die jeweilige Abfragewellenlänge abgeschätzt werden.²¹⁶ Die Halbwertsbreite wird als Zeitauflösung angenommen. Die so erhaltenen Zeitauflösungen unter Anregung im nahinfraroten bzw. sichtbaren Spektralbereich sind in Abbildung 3.13 dargestellt und liegen im relevanten Absorptionbereich der (6, 5)-SWNTs um 1000 nm bei etwa 90 fs bzw. 70 fs.

Strahlüberlappung und Anregungsdichten.

Die Quantifizierung von Strahlüberlappung und Anregungsdichten erfolgt durch Bestimmung der transversalen Intensitätsprofile von Anregungs- und Abfragefokus mittels einer CMOS-Digitalkamera (DMK 72BUC02, The Imaging Source) mit einer Pixelgröße von $2.2 \mu\text{m} \times 2.2 \mu\text{m}$. Der

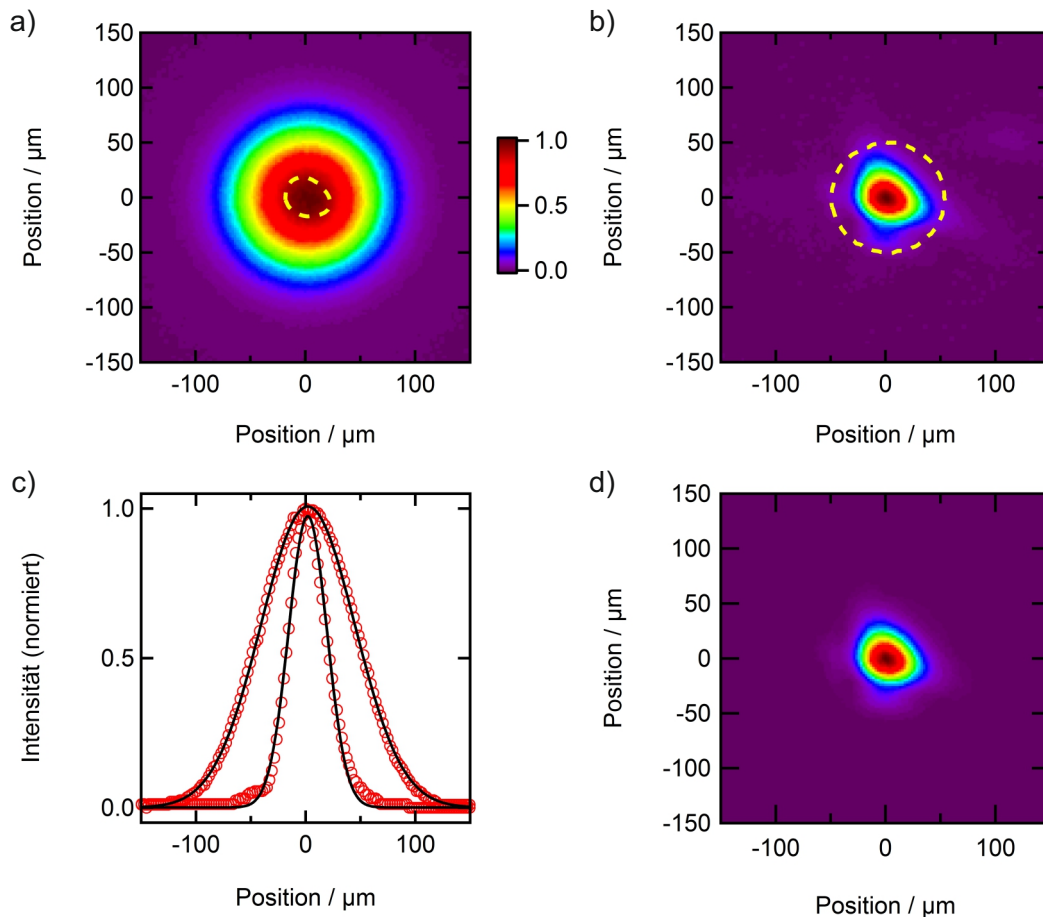


Abbildung 3.14: Transversale Intensitätsprofile von a) Anregungs- und b) Abfragefokus. Die gestrichelte gelbe Konturlinie bezieht sich auf 50 % der jeweils anderen Fokusintensität. c) Transversalprofil von Anregungs- und Abfragefokus jeweils als Schnitt durch das Intensitätsmaximum (rot) und Anpassung (schwarz) mittels Gauß-Funktionen. d) Zur Berechnung der mittleren abgefragten Photonenflussdichte wird die Anregungsintensität mit dem Abfrageprofil gewichtet. Aus der Summe der Pixel ergibt sich unter Berücksichtigung der CW-Anregungsleistung, der Repetitionsrate des Lasers und der Wellenlänge der Anregungsimpulse die mittlere abgefragte Photonenflussdichte. Außerhalb des Abfrage-Fokus liegende Anregungsintensitäten tragen kaum zur abgefragten Fluenz bei. In diesem speziellen Fall ergibt sich mit einer Anregungsleistung von $45 \mu\text{W}$ bei einer Anregungswellenlänge von 570 nm eine mittlere abgefragte Impulsfluenz von $3.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Strahlengang kann mittels eines Kippspiegels von der Probe auf die Kamera umgelenkt werden, sodass eine Kontrolle der Intensitätsprofile vor jeder Messung möglich ist. Aus den erhaltenen Intensitätsprofilen wird die mittlere Impulsfluenz durch Gewichtung der normierten Anregungsintensität mit der normierten Abfrageintensität innerhalb des detektierbaren Abfrageprofils berechnet. Die dadurch erhaltenen mittleren abgefragten Anregungsdichten werden im Vergleich zur herkömmlichen Methode, bei welcher die relative Anregungsintensität in Bezug auf die Halbwertsbreite des Abfrage-Intensitätsprofils angegeben wird, unterschätzt. Dafür können mittels dieser Methode auch asymmetrische und allgemein vom idealen Gauß-Profil abweichende Anregungsprofile zur Bestimmung einer Anregungsdichte herangezogen werden. Solche Asymmetrien können durch thermische Effekte im OPA selbst, durch einen nicht-idealen Strahlengang im Aufbau und durch nicht-ideale Fokussierung bzw. Kollimation eingeführt werden und lassen sich nur teilweise durch räumliches Filtern ausgleichen. Steht nicht genügend Anregungsleistung zur Verfügung muss im Zweifelsfall auf das räumliche Filtern verzichtet werden. Im Vergleich zu ei-

nem Knife-Edge-Scan, bei welchem das Transversalprofil nur in einer Richtung bestimmt wird, bietet diese Herangehensweise daher – neben der Information über das tatsächliche Profil der Fokusse – eine schnellere und für Abweichungen vom idealen Gauß-Profil weniger störanfällige Methode.

Die Bestimmung der Fokus-Durchmesser erfolgt durch Anpassung einer 2D-Gaußfunktion an die erhaltenen Profile, wobei die Kontrolle der Fokusgrößen gewährleisten soll, dass der Anregungsfokus mindestens doppelt so groß ist wie der Abfragefokus. Abbildung 3.14 zeigt beispielhaft Intensitätsprofile von Anregungs- und Abfragefokusse sowie die oben beschriebene Gewichtung der Anregungsintensität zur Bestimmung der abgefragten Photonenflussdichte.

In dieser Arbeit wird, sofern nicht explizit anders angegeben, die Anregungsimpulsfluenz F_{pump} im Abfrageprofil angegeben und synonym zu dem Begriff Photonenflussdichte verwendet. In Anregungsleistungs-abhängigen Experimenten und bei Vergleich unterschiedlicher Proben oder Anregungswellenlängen ist dagegen die wellenlängenabhängige Absorption mit einzuberechnen ($F_{\text{abs}}(\lambda) = F_{\text{pump}} \cdot (1 - 10^{-OD(\lambda)})$) und wird dann als absorbierte Impulsfluenz oder absorbierte Photonenflussdichte bezeichnet. Die Bestimmung der Anregungsleistung erfolgt mittels jeweils geeigneter Leistungsmesssensoren (Diodensensoren *S132A* und *S130C*) in Verbindung der Konsole *PM100A* von *Thorlabs*.

3.2.4 Nachträgliche Korrekturen

Je nach experimenteller Ausführung und Fragestellung sind nachträgliche Korrekturen der im transienten Absorptionsexperiment erhaltenen Daten notwendig und werden im Folgenden dargestellt. Nachträgliche Korrekturen und die Weiterverarbeitung sowie Analyse der Daten erfolgen mit der Software *Igor Pro* von *Wavemetrics*.

Korrektur des Zeitnullpunktes

Der Zeitnullpunkt eines transienten Absorptionsexperiments kann prinzipiell über das kohärente Artefakt ermittelt werden, da dieses nur während der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfrageimpuls auftritt und im Wesentlichen durch die Länge der verwendeten Impulse limitiert ist. In den hier vorgestellten Experimenten tritt das kohärente Artefakt jedoch aufgrund der vergleichsweise geringen Anregungsintensitäten nicht auf. Eine weitere Methode nutzt spektrale Interferenzen (Kapitel 2.4.4) zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls aus, die durch gestreute Anregungsintensität verursacht werden.¹⁵⁹ Durch Fouriertransformation der so erhaltenen transienten Absorptionsspektren kann der Zeitnullpunkt bestimmt werden. Abbildung 3.15 zeigt dies anhand einer stark streuenden Probe.

Diese Methode ist allerdings in der Regel kaum anwendbar: Zum einen stellt die spektrale Interferenz ein prinzipiell ungewolltes Artefakt dar, da durch die Überlagerung mit dem eigentlichen Messsignal Information verloren geht. Daher werden Proben für entartete transiente Absorpti-

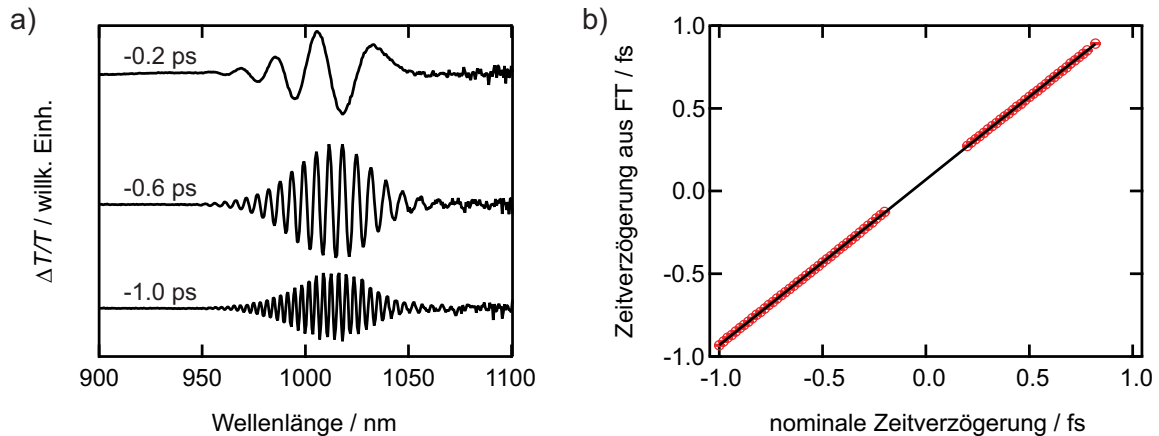


Abbildung 3.15: Bestimmung des Zeitnullpunktes durch spektrale Interferenzen, verursacht durch Streulicht des Anregungsimpulses. a) Drei ausgewählte transiente Absorptionsspektren zu den angegebenen nominalen Verzögerungszeiten zeigen, dass die Schwebungsfrequenz mit zeitlicher Nähe der beiden Impulse abnimmt. Zur besseren Lesbarkeit sind die Daten vertikal verschoben. b) Durch Fourier-Transformation (FT) der Spektren kann die reale Verzögerungszeit berechnet werden. Um den Zeitnullpunkt herum sind die Daten (rot) ausgelassen und werden durch Anpassung einer Geraden interpoliert (schwarz), da die geringen Frequenzen der Schwebungen keine zuverlässige Bestimmung der Verzögerungszeit zulassen. In diesem beispielhaften Fall ergibt sich eine Fehlanpassung der Verzögerungsschiene von -69.6 fs.

onsexperimente möglichst streuarm hergestellt. Zum anderen erfordert diese Methode spektrale Überlappung von Anregungs- und Abfrageimpuls und kann daher bei nicht-entarteter transienter Absorption nicht angewandt werden. Häufig wird der Zeitnullpunkt daher für das jeweilige Experiment als eine Konvention festgelegt. Im Falle des transienten Lochbrennens wird in Analogie zur Populationsentwicklung nach inkohärenter Anregung eines Quasikontinuums⁸⁸ der Zeitnullpunkt als halber Anstieg der maximalen Transienten gewählt. Im Fall der breitbandigen Anregung mit ultrakurzen Laserimpulsen ist eine analoge Vorgehensweise schwieriger, da die Anstiegszeiten sehr kurz sind (d. h. vergleichbar mit der Zeitauflösung des Experiments). Daher wird als Zeitnullpunkt hier das Maximum der Transienten gewählt.

Zur Berechnung der zeit- und wellenlängenaufgelösten Anisotropie aus transienten Absorptionsdaten (Kapitel 6) ist eine Übereinstimmung des Zeitnullpunktes für zwei aufeinanderfolgende Messungen notwendig. Dies macht häufig eine lineare Verschiebung des Zeitnullpunktes im Bereich von wenigen Femtosekunden erforderlich. Letzteres führt jedoch bei der gewählten Kombination aus linearer und logarithmischer Variation der Zeitverzögerung zu einer Fehlanpassung bei logarithmischen Verzögerungszeiten. Durch lineare Interpolation des zeitabhängigen transienten Absorptionssignals von einer der beiden Messungen auf die Zeitintervalle der jeweilig zweiten Messung wird die Fehlanpassung behoben.

Korrektur des Weißlichtchirps

Die Weißlichtimpulse erfahren gemäß Kapitel 2.4.1 einen Chirp, d. h. eine frequenzabhängige Zeitverzögerung. Ist dieser Chirp unbekannt und liegt innerhalb der prinzipiell erreichbaren Zeitauflösung, verringert dies die Zeitauflösung. Ist der Chirp hingegen bekannt, kann eine wellenlän-

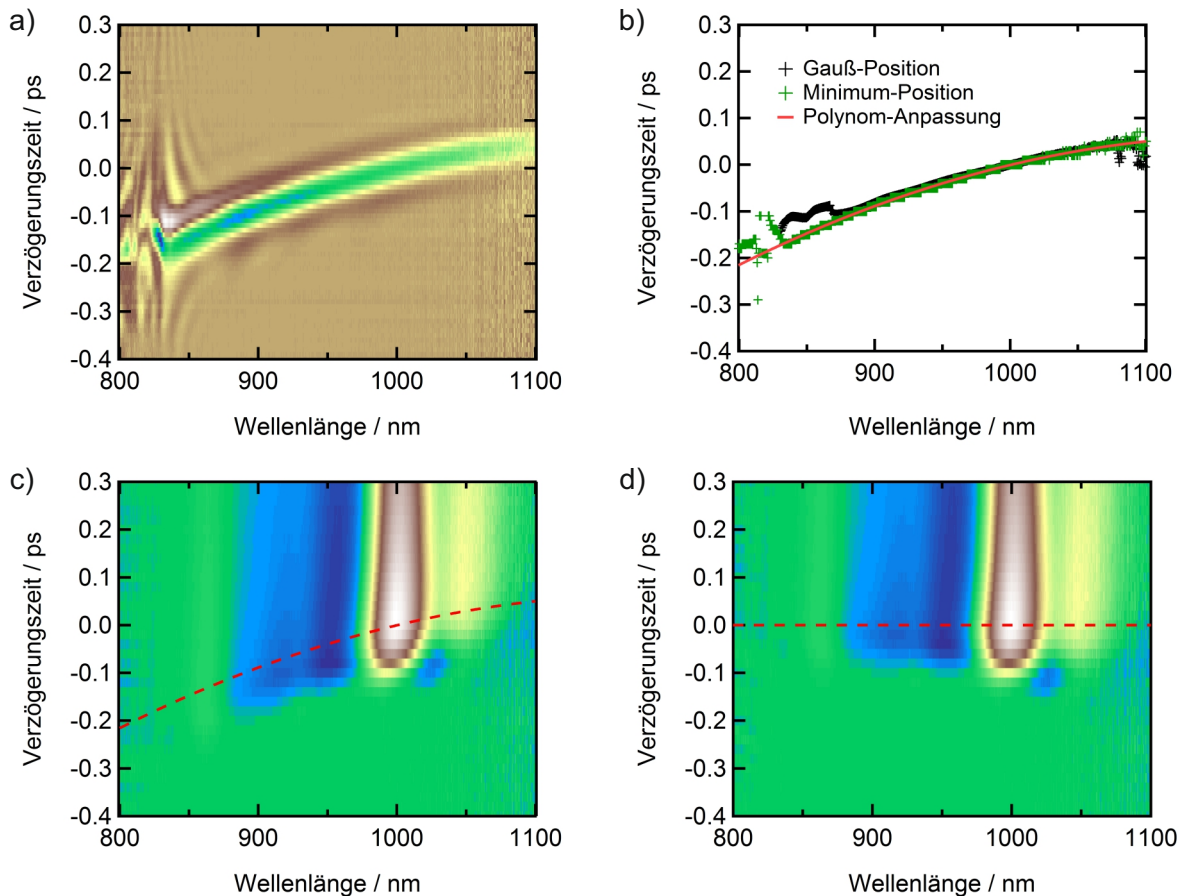


Abbildung 3.16: a) Das in reinem Lösungsmittel gemessene kohärente Artefakt dient der Bestimmung des Weißlichtchirps. b) Durch Anpassung einer Linearkombination aus einer Gauß-Funktion sowie deren erster und zweiter Ableitung an das kohärente Artefakt kann die wellenlängenabhängige Zeitverschiebung ermittelt werden (schwarz). Sehr ähnliche Werte liefert die Position des Artefakt-Minimums (grün). Eine Polynom-Anpassung ergibt den Weißlichtchirp (rot). c) Wellenlängen- und zeitaufgelöste transiente Absorption vor und d) nach der Chirpkorrektur.

genabhängige Korrektur der Verzögerungszeit durchgeführt werden. Die Bestimmung des Weißlichtchirps erfolgt durch Aufnahme des kohärenten Artefakts in reinem Lösungsmittel (Abbildung 3.16). Die wellenlängenabhängige Zeitverschiebung wird durch Anpassung einer Linearkombination aus einer Gaußfunktion sowie deren erster und zweiter Ableitung erhalten.²¹⁶ Alternativ kann in guter Übereinstimmung mit den so erhaltenen Zentralpositionen der Anpassungsfunktion auch das Artefakt-Minimum herangezogen werden. Die Anpassung eines Polynoms liefert den Weißlichtchirp, der zur Korrektur der zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektren dient.

In den transienten Lochbrennexperimenten (Kapitel 4) ist der Weißlichtchirp gegenüber der Zeitauflösung im relevanten Spektralbereich vernachlässigbar, weshalb eine Chirpkorrektur in diesen Experimenten nicht durchgeführt wird.

Korrektur von Untergrundsignalen

Aufgrund der Laserrepetitionsrate von 250 kHz beträgt die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Impulsen 4 μ s. Insbesondere bei Tieftemperaturmessungen kann beobachtet werden, dass

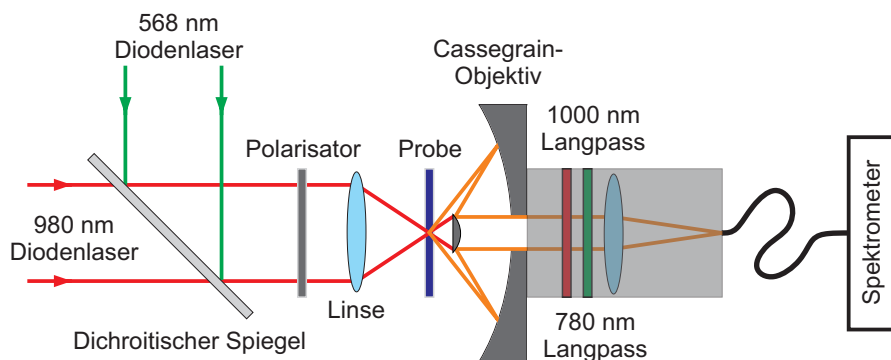


Abbildung 3.17: Messaufbau zur stationären Photolumineszenzspektroskopie.

das transiente Absorptionssignal innerhalb dieser Zeit nicht auf Null abnimmt und somit einen zusätzlichen Beitrag zu der gemessenen Dynamik des darauf folgenden Anregungsimpulses liefert. Da diese Signale allerdings sehr klein sind und ihre Dynamik auf einer deutlich längeren Zeitskala verglichen mit der maximal gemessenen Zeitverzögerung (1 ns) stattfindet, kann das Signal als konstant angesehen und subtrahiert werden. Dies geschieht durch Aufnahme eines transienten Absorptionsspektrums bei negativen Verzögerungszeiten von einigen Pikosekunden, welches dann von allen transienten Einzelspektren abgezogen wird. Dadurch werden auch eventuell vorhandene Streulichteinflüsse, die als konstantes positives Signal bei allen Verzögerungszeiten auftreten, korrigiert.

3.3 Stationäre Photolumineszenzspektroskopie

Photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren (Kapitel 5) werden mit dem in Abbildung 3.17 dargestellten Aufbau durchgeführt. Zur Anregung stehen zwei Lichtquellen zur Verfügung: Ein 980 nm-Diodenlaser (*IQu1C200, Power Technology Inc.*) sowie ein Diodenlaser mit einer Zentralwellenlänge von 568 nm (*Sapphire 568 LP, 200 mW, Coherent*), wobei die Anregungsleistung mittels Neutralfilter eingestellt wird. Beide Anregungsstrahlengänge werden über einen dielektrischen Spiegel (*FM203, Thorlabs Inc.*), der reflektiv für Wellenlängen unterhalb 720 nm ist, mittels Blenden räumlich überlagert und in die Probe fokussiert. Die Polarisationsrichtung wird für beide Strahlen mit einem Linearpolarisator festgelegt. Für temperaturabhängige Messungen befindet sich die Probe in einem Kryostatenkopf (vgl. Kapitel 3.2.1). Durch einen Kippspiegel ist es wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben möglich, die räumliche Überlappung beider Fokusse zu überprüfen und zu charakterisieren. Für Photolumineszenzmessungen an dünnen Schichten sind prinzipiell zwei unterschiedliche Detektionsrichtungen möglich: Zum Einen kann in Reflexion detektiert werden, wobei das Anregungslicht durch einen dielektrischen Spiegel und eventuell weitere Emissionsfilter entfernt wird. Dieser Aufbau ist einfacher zu justieren, da Anregung und Emission dasselbe Objektiv passieren. Zum Anderen kann die Photolumineszenz in Transmission detektiert werden, wobei durch den Wegfall des dielektrischen Spiegels prinzipiell mehr Emissionsfilter zur Entfernung des Anregungslichts nötig sind.

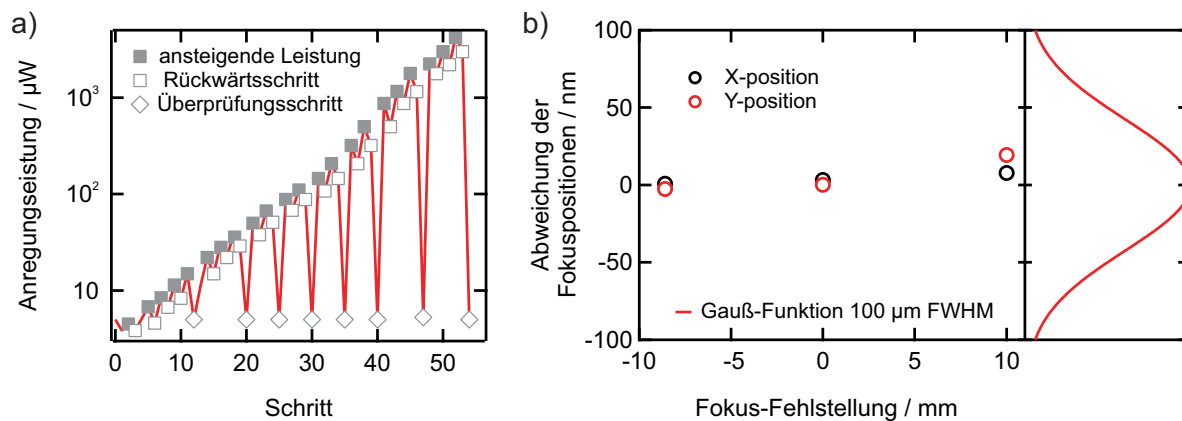


Abbildung 3.18: a) Änderung der Anregungsleistung bei PL-Messungen in Kapitel 5.3. b) Abschätzung der Überlappungszuverlässigkeit zweier Laserfokusse im PL-Aufbau. Die maximale relative Positionsabweichung beträgt $20\ \mu\text{m}$ bei einer sehr großen Fokusfehlanpassung von 2 cm. Das Gauß-Profil im rechten Bildteil entspricht in etwa der Breite der Anregungsprofile.

Letzterer Aufbau hat jedoch den Vorteil, dass durch den Einsatz eines 36x Cassegrain-Objektives (*Newport Corp.*) das Anregungslicht räumlich entfernt werden kann, wie Abbildung 3.17 veranschaulicht: Die Rückseite des Konvexspiegels wirkt als „blinder Fleck“ des Objektivs und kann so einen großen Teil der Anregungsintensität blockieren. Dies ist in den in Kapitel 5 vorgestellten Messungen von besonderer Bedeutung, da Anregungswellenlänge und Detektionsbereich der Photolumineszenz überlagern. Verbleibende Anregungsintensität wird mittels Langpassfilter (*FEL1000* und *FGL780*, *Thorlabs Inc.*) reduziert und die PL-Intensität durch Fokussierung in eine optische Faser an ein Spektrometer weitergeleitet (siehe auch Kapitel 3.2.1). Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses werden je 2 Detektorpixel in horizontaler Richtung zusammengefasst (*engl.*: binning).

Bei Experimenten unter Variation der Anregungsleistung in Kapitel 5.3 wird diese nicht stetig ansteigend verfahren, sondern es werden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und eines eventuellen irreversiblen Bleichens Rück- und Kontrollschritte durchgeführt, wie in Abbildung 3.18a) dargestellt.

In diesem Aufbau ist jedoch der Anregungsfokus der Linse nicht gleich dem Sammelfokus des Objektivs. Daher muss sichergestellt sein, dass die Emission reproduzierbar im Maximum des Anregungsfokus aufgesammelt und an das Spektrometer weitergeleitet wird. Für die Berechnung der relativen PL-Quantenausbeute von SWNTs unter Anregung des ersten und zweiten Subbands (Kapitel 5.4) muss dies für beide Anregungsfokusse gewährleistet sein. Aus diesem Grund ist der Anregungsfokus mit ca. $100\ \mu\text{m}$ deutlich größer als der Sammelfokus mit etwa $1\ \mu\text{m}$, sodass leichte Variationen der Sammelposition nur kleine Änderungen in der aufgesammelten PL-Intensität zur Folge haben. Um die Zuverlässigkeit der Fokusüberlappung abzuschätzen, wird die Parallelität der Fokusse überprüft. Sind die Strahlengänge parallel überlappend, sollte sich nur eine geringfügige Änderung der relativen Fokuspositionen beider Laser ergeben. Abbildung 3.18b) zeigt, dass eine sehr große Fokusfehlanpassung von 2 cm nur eine kleine Differenz der Fokuspositionen der beiden Laser von maximal $20\ \mu\text{m}$ ergibt. Durch Vergleich mit einem Gauß-Profil

wird ersichtlich, dass die Unterschiede der Anregungsintensitäten am PL-Sammelfokus $< 10\%$ sind.

4 Spektrale Diffusion in Kohlenstoffnanoröhren

Im Gegensatz zu kleinen molekularen Systemen, in denen jedes Molekül eine spezifische Umgebung besitzt und daher charakteristische Veränderungen seiner elektronischen Eigenschaften erfährt, finden sich in geordneten kristallinen Systemen in erster Näherung keine Unterschiede zwischen den einzelnen Kristallbausteinen. Nanoskopische Materialien wie Quantenpunkte und Kohlenstoffnanoröhren sind zwischen diesen beiden Extremfällen anzusiedeln: Die kristalline Grundstruktur führt zu einer bandähnlichen elektronischen Struktur, die aufgrund der geringen radialen Ausdehnung dieser Materialien stark von Oberflächenwechselwirkungen beeinflusst wird. Dies führt unter anderem zu den häufig für Nanoemitter beobachteten Eigenschaften des Photolumineszenz-Blinkens und spektraler Diffusion (SD). Beide Prozesse erschweren die Untersuchung der intrinsischen optischen Eigenschaften des Nanoemitters, liefern aber gleichzeitig Informationen über die Wechselwirkungen seines elektronischen Systems mit Fremdmolekülen, wie Matrizen oder einem Adsorbat. Spektrale Diffusion bezeichnet die zeitliche Fluktuation von Übergangsenergien, welche durch Änderungen von lokalen elektrischen Feldern innerhalb des Ensembles von spektroskopischen Einheiten hervorgerufen wird. Dies führt für Einzelemitter zu zeitabhängigen Sprüngen der Photolumineszenz-Wellenlänge²¹⁷ sowie zu einer Verbreiterung des Absorptions- und Emissionsprofils auf einer charakteristischen Zeitskala. Letztere hängt dabei von dem mikroskopischen Mechanismus der spektralen Diffusion ab und kann von einigen hundert Femtosekunden¹¹⁰ bis zu Tagen⁹⁸ reichen (Kapitel 2.2.3).

Wie in Kapitel 2.1 angedeutet, liegt aufgrund der hohen Diffusionskonstante und dem eindimensionalen Charakter von Kohlenstoffnanoröhren die Vermutung nahe, dass eine Exzitonendiffusion mit einer spektralen Diffusion in Form von intramolekularem Energietransfer innerhalb der Nanoröhren einhergeht. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes ist das transiente spektrale Lochbrennen eine geeignete Methode, da sie neben der erforderlichen spektralen Auflösung auch eine Zeitauflösung bietet. Allerdings kann nach Kapitel 2.4.1 infolge der Bandbreitenlimitierung der Anregungsimpulse stets nur ein Kompromiss zwischen spektraler und zeitlicher Auflösung gesucht werden. In Kapitel 2.2.4 wurde die Technik des spektralen Lochbrennens erläutert. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die mittels ein- und zweidimensionalem transientem spektralem Lochbrennen sowie stationärem Lochbrennen für die unterschiedlichen Fragestellungen gewonnen werden konnten. Die abgeleiteten Phänomene werden schließlich mittels einer Simulation erhärtet.

4.1 Stand der Forschung

Die Untersuchung der Dephasierungszeiten von Kohlenstoffnanoröhren ist eng mit der elektronischen Struktur und Integrität von SWNTs verknüpft. Gemäß Kapitel 2.2.2 wird durch die Anregung eines Moleküls eine feste Phasenbeziehung zwischen den erzeugten Exzitonen untereinander und dem erzeugenden elektromagnetischen Feld eingeführt. Diese Phasenbeziehung geht jedoch durch Streuung an Phononen, Defekten und Verunreinigungen verloren. Die dafür charakteristische Dephasierungszeit ist das Zeitäquivalent der homogenen Linienbreite. Damit ist die gemessene Dephasierungszeit auch ein Maß für die Reinheit und Defektdichte von Kohlenstoffnanoröhren. Zudem liefert die Bestimmung der homogenen Linienbreite sowie der verbreiternden Mechanismen Einsichten in die intrinsischen optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren und ihrer Abhängigkeit von extrinsischen Faktoren. Darüber hinaus können solche extrinsischen Einflüsse in realen Anwendungen nicht vermieden werden, sodass deren Untersuchung nicht vernachlässigt werden sollte.

Absorptionsspektren von Kohlenstoffnanoröhren weisen neben der Durchmesserabhängigkeit ihrer Übergangsenergien auch eine ausgeprägte Umgebungsabhängigkeit auf. So finden sich sowohl in theoretischen Rechnungen^{30,35,218} als auch in Experimenten^{33,219,220} Verschiebungen der Absorptions- bzw. Photolumineszenzenergien von SWNTs in der Größenordnung von einigen Millielektronenvolt in Abhängigkeit von der Umgebung. Dies wird auf die Abhängigkeit der Exzitonen-Bindungsenergie von der dielektrischen Konstante ϵ des umgebenden Mediums zurückgeführt,³⁵ wobei die Änderungen jedoch klein sind, da die Renormalisierung der Bandlücke diesen Effekt nahezu ausgleicht.³⁰ Aufgrund der Variation der dielektrischen Konstanten innerhalb einer Nanoröhre bzw. zwischen verschiedenen Nanoröhren kann daher angenommen werden, dass die Absorptionsbanden inhomogen verbreitert sind. PL-Ensembleuntersuchungen¹⁷⁵ ergeben verglichen mit der Absorption relativ breite Linienformen der Emissionsspektren, während PL-Einzelmolekülspektren derselben SWNT-Chiralitäten mitunter eine Verteilung von Emissionsenergien aufweisen.²²¹ Zudem zeigen PL-Einzelmoleküluntersuchungen, in denen in erster Näherung keine inhomogene Verbreiterung auftritt, sowohl bei tiefen Temperaturen^{222,223} als auch bei Raumtemperatur²²¹ deutlich schmalere Emissionsbanden verglichen mit der Absorptions- oder Photolumineszenzlinienbreite eines SWNT-Ensembles. Durch Photonen-echo-Experimente^{92,115,224} an einem Ensemble von Kohlenstoffnanoröhren konnte ebenfalls gezeigt werden, dass der größte Beitrag zur Absorptionsbreite aus der inhomogenen Verbreiterung stammt. Nach Kapitel 2.2.2 stellt die inhomogene Verbreiterung einen Grenzfall für sehr langsame Fluktuationen der Übergangsfrequenz dar, während eine (bewegungsverschmälerte) homogene Linie durch sehr schnelle Fluktuationen verursacht wird. Solche Fluktuationen äußern sich in Kohlenstoffnanoröhren auch in Effekten, die während des strahlenden Anregungszerfalls auftreten: So werden Modulationen der PL-Intensität (Blinken)^{96,113,222,225} und spektrales Wandern^{72,222,223} der PL-Emissionswellenlänge beobachtet. Beide Effekte deuten auf die Anwesenheit von spektraler Diffusion hin, welche in späteren Experimenten auch nachgewiesen wurde.^{113,226}

SD in der Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren wird einem quanteneingegengten Stark-Effekt und damit einer fluktuierenden Umgebung des Emitters zugeschrieben. PL-Fluktuationen lassen sich daher durch Einbettung in Matrizen^{96,113} oder durch Entfernung des umgebenden Mediums, d. h. durch Synthese freihängender SWNTs,^{226,227} verringern. Ma *et al.*¹¹⁴ konnten zeigen, dass die Natur der Fluktuationen temperaturabhängig ist: Bei tiefen Temperaturen ist das Exziton lokalisiert und die Fluktuationen sind auf Variationen des elektrischen Feldes durch Oberflächenladungen zurückzuführen. Bei hohen Temperaturen dominiert die Diffusion des Exzitons und es findet aufgrund der SWNT-Inhomogenität eine Variation der Abstände zwischen Exziton und Oberflächenladung statt. Die Fluktuationen sind hier also durch die diffusionslimitierte Wechselwirkung des Exzitons mit Oberflächenladungen bestimmt und werden nicht einer fluktuierenden Umgebung zugeordnet.¹¹⁴ Die genauen Zeitskalen der Fluktuationen sind dagegen noch nicht hinreichend bekannt. PL-Experimente können eine Zeitauflösung von einigen Millisekunden liefern und durch TCSPC-Korrelationsexperimente werden Zeitskalen bis 200 ps zugänglich. Bisher wurde spektrale Diffusion auf einer Zeitskala im Bereich von Millisekunden bis einigen Hundert Pikosekunden nachgewiesen,^{113,226} wobei vermutet wird, dass auch schnellere Prozesse zu einer spektralen Verbreiterung beitragen können. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine direkte Vergleichbarkeit von Absorptions- und Emissionsspektren zur Untersuchung der Linienform nicht gegeben ist, da in Letzteren durch die indirekte Anregung über den S_2 -Zustand ein grundsätzlich anderer Relaxationskanal offen steht. So erfolgt die Relaxation in den S_1 -Zustand teilweise durch eine Multiphononen-Emission, die zu einer zusätzlichen Dephasierung führen kann.⁹² Untersuchungen zur Zeitskala der SD in der Absorption mittels zeitaufgelöstem spektralem Lochbrennen sind bisher noch nicht bekannt.

Die Untersuchung der Linienform des S_1 -Übergangs von SWNTs ist in der Zeit- und Frequenzdomäne durch stationäres spektrales Lochbrennen^{38,180,228,229} und Photonenecho^{92,115,224,230,231} bereits gut dokumentiert. Es wurden homogene Linienbreiten im Tieftemperaturlimit von 4–7 meV (entsprechend Dephasierungszeiten T_2 von etwa 250–190 fs) gefunden, die durch Wechselwirkung mit Phononen eine nichtlineare, temperaturabhängige Verbreiterung aufweisen. Bei 300 K werden daher abhängig vom Röhrendurchmesser und den spezifischen Probeneigenschaften sowie experimentellen Bedingungen Werte von $\gamma_{\text{hom}} = 7–25$ meV gefunden.^{38,92,115,180,224,228–231} Eine Exziton-Exziton-Wechselwirkung führt zu zusätzlicher Verminderung der Dephasierungszeiten,^{38,92,115,180} wobei sowohl Streuprozesse als auch Annihilationsprozesse eine Rolle spielen.¹⁸⁰ Eine Zunahme der Dephasierungszeit mit größeren SWNT-Durchmessern wurde von Ichida *et al.* gefunden und mit der Durchmesserabhängigkeit der Exziton-Phononen-Wechselwirkung erklärt.²³¹ Graham *et al.*⁹² konnten durch eine Modellierung ihrer 3PEPS-Daten unter Einbeziehung von temperaturabhängigen Zerfallsraten aus transienten Absorptionsexperimenten die reinen Dephasierungszeiten T_2^* von in einer Matrix eingebetteten (6,5)-SWNTs bestimmen. Es zeigt sich, dass unterhalb von etwa 80 K eine Zunahme der jeweils schnellsten Komponente der Relaxationsrate T_1 einen verstärkten Beitrag zur Dephasierung leistet. Dies wird anhand eines Dreiniveau-Modells erklärt, welches eine Thermalisierung (d. h. eine thermische Gleichgewicht-

seinstellung) der Population durch akustische Phononen in einen energetisch um 9 meV unterhalb des S_1 -Zustands liegenden Zustand D erlaubt, wobei vermutet wird, dass es sich dabei um den Zustand $S_1 (A_1)$ handelt (vgl. Kapitel 2.1.2). Bei tiefen Temperaturen ist die Thermalisierung aufgrund der geringen thermischen Energie langsam im Vergleich zur Relaxation, weshalb Letztere bevorzugt nichtstrahlend aus D erfolgt. Die damit erhaltenen reinen Dephasierungszeiten weichen bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 K um etwa 1 meV von T_2 ab, während bei tieferen Temperaturen der größere Beitrag aus T_1 zu steigenden Diskrepanzen führt. Die Temperaturabhängigkeit der reinen Dephasierungszeiten ist im Tieftemperaturlimit linear und oberhalb von etwa 180 K etwa exponentiell. Die resultierenden Linienbreiten folgen dem funktionellen Zusammenhang:^{92,232}

$$\gamma_{\text{hom}}(T) = \gamma_0 + aT + \frac{b}{\exp(E_0/k_B T) - 1}, \quad (4.1)$$

wobei γ_0 die auf 0 K extrapolierte homogene Linienbreite darstellt. Der zweite, linear mit a ansteigende Term wird mit der Streuung an akustischen Phononen in Verbindung gebracht, während der letzte mit b skalierende Term erst bei höheren Temperaturen wirksam wird und daher der Streuung an höherenergetischen Phononen der Energie E_0 zugeordnet wird. Es zeigt sich, dass die gesamte Temperaturabhängigkeit vergleichsweise schwach ausgeprägt ist, was auf eine bewegungsverschmälerte (*engl.*: motionally narrowed) S_1 -Linienform hindeuten kann: Durch Delokalisierung des Exzitons könnte dieses schneller an die verschiedenen Schwingungsfrequenzen verglichen mit der inversen Amplitude der Frequenzverteilung koppeln – es resultiert eine schwach ausgeprägte Exziton-Phonon-Kopplung.⁹² Zum Vergleich: Homogene Linienbreiten in atomaren Systemen oder dotierten organischen Gläsern variieren häufig um mehrere Größenordnungen in diesem Temperaturbereich.^{233,234} Auf der anderen Seite sind die gefundenen Tieftemperatur-Dephasierungszeiten (ca. 250 fs) um Größenordnungen kürzer verglichen mit atomaren kristallinen Systemen wie Rubin (1.2 ns)²³⁴ oder dotierten organischen Gläsern (0.6 ns).¹⁰⁰ Dies deutet auf einen wesentlichen Beitrag von inhomogener Verbreiterung und spektraler Diffusion in SWNTs hin.⁹²

Der Einfluss von Exziton-Exziton-Wechselwirkung sowie Exziton-Defekt-Dephasierung wurde von Nguyen *et al.* untersucht.^{38,180,229} Durch die Ultraschallbehandlung werden Defekte in Kohlenstoffnanoröhren eingeführt, die sowohl Löschzentren für die strahlende Relaxation^{78,181} darstellen als auch zu einer Verkürzung der Dephasierungszeit führen. Aus leistungsabhängigen spektralen Lochbrennexperimenten im Sättigungslimit wurden die Beiträge von Exziton-Exziton-Annihilation und -streuung bestimmt, wobei Letztere für die Leistungsverbreiterung eine wesentliche Rolle spielt.^{38,180,229}

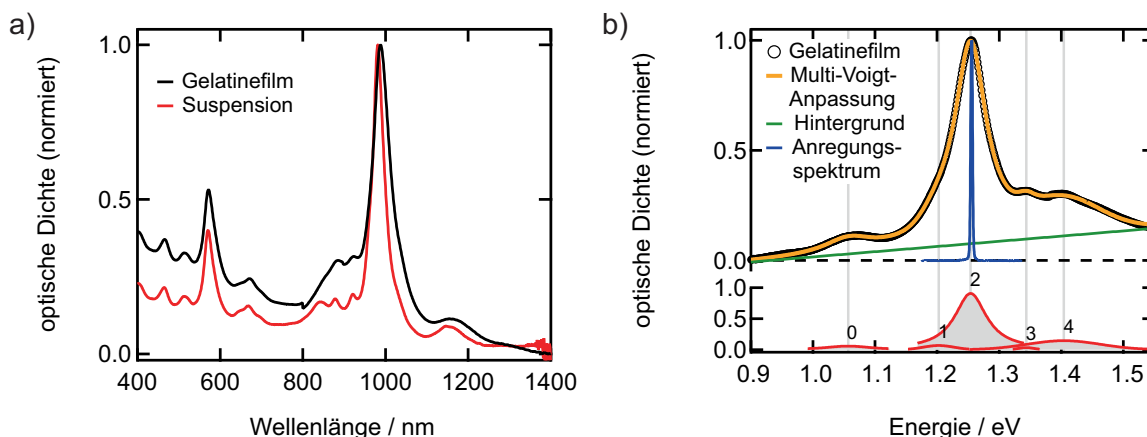


Abbildung 4.1: a) Absorptionsspektrum eines SWNT-Gelfilms und der für die Herstellung verwendeten Suspension. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 6 nm sowie eine Verbreiterung der S_1 -Bande durch die Einbettung in Gelatine ist erkennbar. b) Vergrößerung um die S_1 -Bande und Anpassung mit einem Multi-Voigt-Profil unter Berücksichtigung eines linearen Untergrunds. Das Maximum 2 wird der S_1 -Absorption zugerechnet und besitzt eine Halbwertsbreite von (62.2 ± 0.3) meV. Die Anregung für zeitaufgelöste Lochbrennexperimente erfolgt am S_1 -Maximum.

4.2 Zeitaufgelöstes spektrales Lochbrennen an SWNT-Gelfilmen

Normalerweise wird das stationäre, d. h. nicht-zeitaufgelöste, spektrale Lochbrennen bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt durchgeführt, da in diesem Fall die reine Dephasierungszeit $T_2^* \rightarrow \infty$ und damit $T_2 = T_1$ gilt. Die gemessene Linienbreite entspricht der homogenen Linienbreite, da die Streuung an Gitterphononen in diesem Fall verschwindet (siehe Kapitel 2.2.4). Dies bedeutet aber auch, dass alle thermisch aktivierten Prozesse, die eine Energieumverteilung zur Folge haben und damit spektrale Diffusion bewirken, dadurch unterdrückt werden. Auf der anderen Seite wird die Linienbreite bei Raumtemperatur durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung so groß, dass keine spektrale Auflösung mehr erreicht werden kann und auch so Energieumverteilungsprozesse auf Zeitskalen kürzer als die inverse Modulationsfrequenz des Experiments nicht beobachtet werden können. Die Zeitskalen, auf denen solche Prozesse ablaufen, können sehr unterschiedlich sein: Literaturangaben reichen beispielsweise von Tagen in organischen Gläsern bei tiefen Temperaturen⁹⁸ über Sekunden bei Konformationsänderungen in konjugierten Polymeren^{106,107} bis Nanosekunden bei Kohlenstoffnanoröhren.¹¹³ In Anbetracht der hohen Diffusionskonstanten von Kohlenstoffnanoröhren können Zeitskalen von sub-Pikosekunden erwartet werden, weshalb eine spektral- und zeitaufauflösende Messung eine sinnvolle Herangehensweise darstellt.

Abbildung 4.1 zeigt das normierte Absorptionsspektrum eines mit der (6,5)-Spezies angereicherten Gelatinefilms sowie der SWNT-Suspension, die zur Herstellung des Films verwendet wurde. Die optische Dichte des Gelfilms am S_1 -Maximum beträgt 0.58. Neben einem Anstieg des Untergrunds und einer spektralen Verschiebung der Absorptionsmerkmale der Kohlenstoffnanoröhren, die im Wesentlichen auf eine veränderte Tensidzusammensetzung und der damit

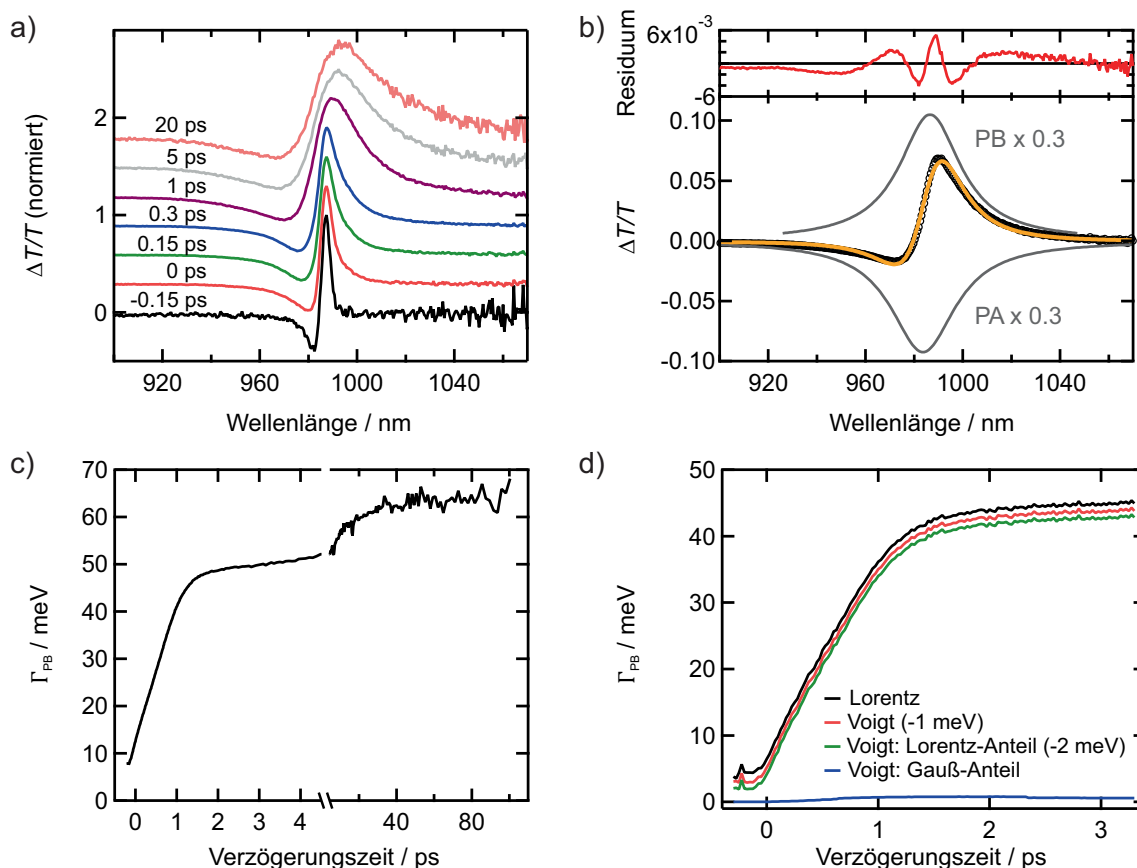


Abbildung 4.2: Transientes Lochbrennen an einem SWNT-Gelatinefilm. a) Transiente Absorptionsspektren zu den angegebenen Verzögerungszeiten zeigen eine Verbreiterung der spektralen Komponenten. b) Eine Anpassung der Spektren mit Gleichung 4.2 ergibt quantifizierbare Lochbreiten. c) Etwa die Hälfte der gesamten spektralen Verbreiterung läuft auf einer Zeitskala von 1 ps ab. d) Lorentz- und Voigt-Profile zur Anpassung der Spektren liefern nahezu identische Ergebnisse. Die Parameter der Voigt-Anpassung und deren Lorentz-Anteil sind aus Darstellungsgründen vertikal verschoben.

verbundenen Änderung der dielektrischen Konstante der SWNT-Umgebung zurückzuführen ist, wird eine Verbreiterung der S_1 -Absorptionsbande deutlich. Aus einer Anpassung mit einer Linearkombination von Voigt-Profilen (Abbildung 4.1) wird eine Halbwertsbreite des Hauptmaximums von $(62.2 \pm 0.3) \text{ meV}^a$ erhalten. Die umgebungsabhängige Verbreiterung ist ein deutlicher Hinweis auf eine inhomogene Verbreiterung infolge extrinsischer Effekte als größten Bandenverbreiterungsmechanismus in SWNT-Gelfilmen. Zudem liegen typische S_1 -Absorptionsbreiten von SWNT-Gelatinefilmen in einer Verteilung zwischen 45 – 62 meV. Zur Untersuchung der spektralen Diffusion bei Raumtemperatur werden zeitabhängig transiente Absorptionsspektren bei schmalbandiger (3.6 meV FWHM) Anregung am Absorptionsmaximum der S_1 -Bande der (6,5)-SWNTs aufgenommen. Die mittlere Anregungsphotonenflussdichte im Abfragefokus beträgt $F_{\text{pump}} = 3.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei einer Impulslänge von ca. 510 fs. Anregungs- und Abfrageimpuls besitzen jeweils eine lineare Polarisation mit einem Winkel von 90° zueinander, was zusammen mit einem Linearpolarisator im Abfragestrahlengang nach Durchlaufen der Probe zu einer Unterdrückung von Streulicht auf dem Detektor führt.

^aEs zeigt sich, dass der Gauß-Beitrag des Hauptmaximums 2 in Abbildung 4.1 mit $< 0.01 \%$ vernachlässigbar klein ist. Ein Lorentz-Profil für dieses Maximum liefert daher dieselbe Halbwertsbreite.

Normierte transiente Absorptionsspektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls aus dieser Messung sind in Abbildung 4.2a) gezeigt. Wie in Kapitel 3.2 und Abbildung 3.10 diskutiert, wird die Spektrenform von einem positiven Beitrag, der sich aus einem Photobleichen (PB) und stimulierter Emission zusammensetzt, sowie einer Photoabsorption (PA) mit negativem Vorzeichen bestimmt. Da eine spektrale Unterscheidung von PB und SE im Fall einer kleinen Stokes-Verschiebung quasi nicht möglich ist, wird die SE mit dem PB zusammengefasst. Das Photobleichsignal entspricht nach Kapitel 2.4.3 einer verminderten Grundzustandspopulation für das in Resonanz mit der Anregungsenergie befindliche Subensemble von Molekülen, d. h. es spiegelt das spektrale Loch wider (Kapitel 2.2.4). Das PA-Signal wird an dieser Stelle phänomenologisch als Absorption in höhere Zustände aufgefasst und zunächst nicht zur Interpretation herangezogen. Erklärungen des PA-Merkmals beziehen sich auf eine Gitterdeformation in Form einer Vergrößerung des SWNT-Durchmessers durch photoinduzierte Ladungsträger²³⁵ sowie eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums durch einen ladungsinduzierten Stark-Effekt²³⁶ im Fall des S_2 -Übergangs. Es existieren jedoch Hinweise darauf, dass das PA-Merkmal mit einer Ladungsträger-induzierten Absorption in Verbindung gebracht werden kann (siehe Kapitel 7). Das auffälligste spektrale Merkmal in der Zeitentwicklung der transienten Absorption ist jedoch die Verbreiterung des spektralen Lochs mit zunehmender Verzögerungszeit. Um dies zu quantifizieren, wird eine Superposition aus zwei Lorentz-Profilen $L^{(2)}(E)$ an die einzelnen transienten Absorptionsspektren angepasst:

$$L^{(2)}(E) = y_0 + \frac{2A_{PB}}{\pi} \frac{\Gamma_{PB}}{4(E - E_{0,PB}) + \Gamma_{PB}^2} + \frac{2A_{PA}}{\pi} \frac{\Gamma_{PA}}{4(E - E_{0,PA}) + \Gamma_{PA}^2}. \quad (4.2)$$

In dieser Gleichung stehen Γ_{PB} und Γ_{PA} für die Halbwertsbreiten (FWHM) von PB und PA mit den Zentralwellenlängen $E_{0,PB}$ und $E_{0,PA}$, A_{PB} und A_{PA} für deren Flächen sowie y_0 für einen vertikalen Versatz der Spektren. Zur Verbesserung der Robustheit der Anpassung wird $E_{0,PB}$ für alle transienten Absorptionsspektren zunächst bestimmt und innerhalb einer Messung festgehalten, d. h. dem PB wird kein spektrales Wandern erlaubt. Unter resonanter Anregung und bei einer symmetrischen Verbreiterung scheint diese Annahme gerechtfertigt und wird anhand der transienten Lochbrennspektren in Abbildung 4.2a) bestätigt. In Abbildung 4.2b) ist die Anpassung von Gleichung 4.2 an ein transientes Absorptionsspektrum bei einer Zeitverzögerung von 1 ps beispielhaft gezeigt. Abbildung 4.2c) gibt das Ergebnis der PB-Halbwertsbreite (spektrale Lochbreite) aus einer solchen Anpassung für die zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektren an. Die zunächst beobachtete Lochbreite von etwas unter 10 meV wächst innerhalb von ca. 40 ps auf 60 meV an, wobei etwa 50 % dieser Verbreiterung in etwa 1 ps stattfindet. Diese Verbreiterung wird mit einer spektralen Diffusion der zunächst resonant angeregten Exzitonen in Verbindung gebracht. Es sei angemerkt, dass für den Fall inhomogener Verbreiterung gewöhnlich ein Voigt-Profil zur Bestimmung der Linienbreite genutzt wird, da dies eine Faltung der Lorentz-förmigen homogenen Linienbreite mit der Gauß-förmigen inhomogenen Verbreiterung darstellt und somit beiden Linienformen Rechnung trägt.⁸⁶ Photolumineszenzspektren von Einzelmolekülen lassen sich mit

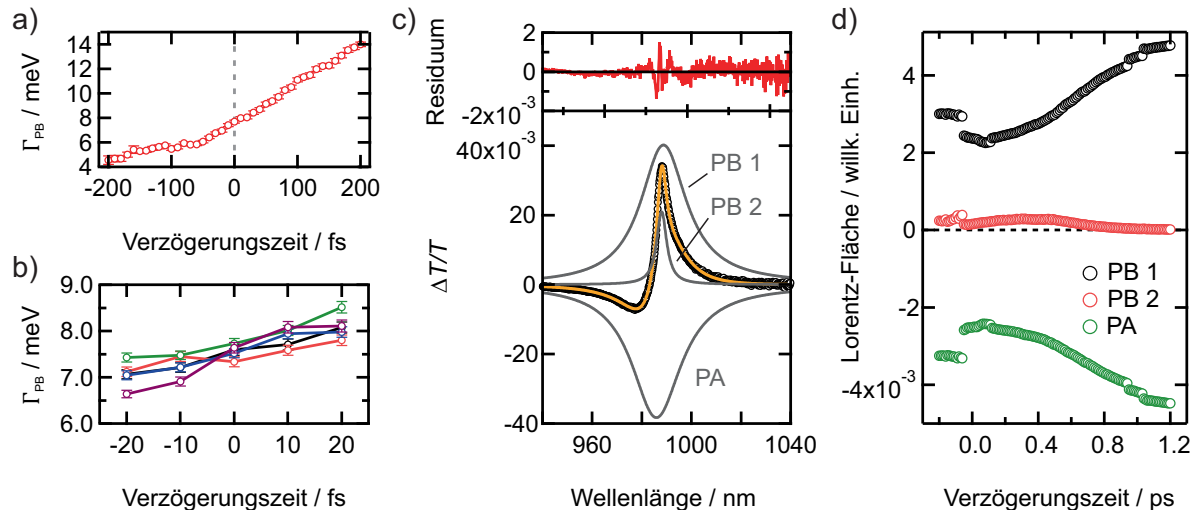


Abbildung 4.3: a) Spektrale Lochbreiten um den Zeitnullpunkt. b) Reproduzierbarkeit der Lochbreiten für unterschiedliche Positionen in dem SWNT-Gelfilm. Die Verbindungslinien dienen der leichteren Unterscheidbarkeit. c) Beispielhaftes transientes Absorptionsspektrum bei 0.3 ps und Anpassung mit drei Lorentz-Komponenten. d) Flächen der Lorentz-Signalbeiträge bei Anpassung der transienten Absorptionsspektren mit drei Lorentz-Komponenten, welche aus Darstellungsgründen mit einem Faktor von 0.7 skaliert sind. Das spektrale Gewicht der Komponente PB 2 beträgt am Maximum $< 10\%$.

einem geringeren Residuum mit einem Voigt-Profil anpassen.^{82,237} Abbildung 4.2d) zeigt anhand einer vergrößerten Ansicht der ersten 3 ps einer vergleichbaren Messung mit höherer spektraler Auflösung jedoch, dass im Falle des spektralen Lochbrennens Lorentz- und Voigt-Profile sehr ähnliche PB-Breiten ergeben. Die aus den Voigt-Profilen berechneten Gauß-Breiten tragen mit $< 2\%$ zur Gesamtbreite bei und sind damit vernachlässigbar klein gegenüber der gesamten PB-Breite.

Anhand der Tatsache, dass eine spektrale Diffusion die detektierten homogenen Linienbreiten schnell verbreitert, kann geschlussfolgert werden, dass homogene Linienbreiten bei möglichst frühen Verzögerungszeiten in diesem Experiment extrahiert werden müssen. Abbildung 4.3a) stellt einen vergrößerten Ausschnitt eines transienten Lochbrennexperimentes mit einer erhöhten spektralen Auflösung und einer um den Faktor 2 geringeren Anregungsimpulsfluenz um den Zeitnullpunkt dar. Am Zeitnullpunkt^b beträgt die Lochbreite 7.7 meV während am Beginn der Transienten bei ca. -200 fs Halbwertsbreiten von 4.5 meV gefunden werden. Im Hinblick auf mögliche Beiträge von Artefakten wie gestörtem freiem Induktionszerfall oder Kohärenzen zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls (Kapitel 4.2.4) werden Lochbreiten bei negativen Verzögerungszeiten nicht zur Diskussion herangezogen.

Aufgrund von möglichen Filminhomogenitäten, die auf mechanische Spannungen oder eine veränderte dielektrische Umgebung zurückgehen können, ist eine Variation der gemessenen Linienbreite mit der Probenposition denkbar. Um darüber hinaus auch die generelle Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte zu überprüfen, wird in Abbildung 4.3b) die Reproduzierbarkeit der Lochbreite um den Zeitnullpunkt bei Variation der Probenposition untersucht. Es wird deutlich, dass un-

^bNach Kapitel 3.2.4 ist der Zeitnullpunkt in diesen Experimenten als halber Anstieg der Transienten an der Anregungswellenlänge festgelegt.

ter identischen experimentellen Bedingungen die angegebenen PB-Halbwertsbreiten innerhalb von 1 meV reproduzierbar sind. Anhand des signifikanten Residuums in Abbildung 4.2b) wird allerdings ersichtlich, dass zwei Lorentz-Komponenten zur Anpassung in diesem Fall nicht ausreichen, um die spektrale Form zu beschreiben. Dies ist besonders bei frühen Verzögerungszeiten zu beobachten und könnte einerseits auf einen Beitrag von ungewollten Artefakten zum transienten Absorptionssignal hindeuten. Eine andere Möglichkeit ergibt sich aus der limitierten Zeitauflösung: Im Falle einer sehr schnellen spektralen Diffusion könnte die zusätzliche Lorentz-Komponente eine Überlagerung aus unterschiedlich spektral verbreiterten Komponenten sein. Eine zusätzliche Lorentz-Komponente mit positiver Amplitude in Gleichung 4.2 führt einerseits zu einer Verbesserung der Anpassung um den Zeitnullpunkt, wie Abbildung 4.3c) zeigt. Andererseits wird dadurch die Robustheit der Anpassung vermindert, da die Amplitude der zusätzlichen Komponente schon bei vergleichsweise kleiner Abweichung vom Zeitnullpunkt ein geringes spektrales Gewicht besitzt. Dies wird in Abbildung 4.3d) verdeutlicht, worin die Flächen der einzelnen Signalbeiträge aus Anpassungen mit drei Lorentz-Komponenten aufgetragen sind. Das spektrale Gewicht der zusätzlichen Komponente PB 2 erreicht bei 0.3 ps ein Maximum. Dieser Maximalwert entspricht etwa 10 % des gesamten spektralen Gewichts des Photobleichens und fällt nach 1 ps auf $< 1\%$ ab. Da in diesem Kapitel der Fokus auf der Dynamik der Verbreiterung liegt, werden zur Anpassung der Differenzspektren bei resonanter Anregung zwei Lorentz-Komponenten nach Gleichung 4.2 genutzt. Eine Diskussion der homogenen Linienbreite findet sich in Kapitel 4.2.4.

Eine spektrale Diffusion sollte sich in einer Änderung der spektralen Lochposition bei nichtresonanter Anregung äußern, da die Erzeugung einer solchen Population keinen Gleichgewichtszustand darstellt. Dies wird im Folgenden für SWNTs überprüft.

4.2.1 Spektrale Diffusionsdynamik bei nichtresonanter Anregung

Weitere Hinweise auf eine schnelle spektrale Diffusion und ihren Mechanismus liefert die transiente Absorption bei nichtresonanter Anregung. Abbildung 4.4 zeigt die zeit- und wellenlängenaufgelöste transiente Absorption unter Anregung eines SWNT-Gelfilms bei Raumtemperatur (links) und 17 K (rechts) in die blaue (oben) und rote (unten) Flanke der S_1 -Absorptionsbande mit absorbierten Photonenflussdichten von $F_{\text{abs}} = (2.7 \pm 0.4) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Die spektrale Breite der Anregungsimpulse beträgt 3.2 nm bei 960 nm und 3.0 nm bei 1045 nm. Anregungs- und Abfrageimpulse weisen parallele Polarisation auf. Nach optischer Anregung bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge von 960 nm, entsprechend 35 meV blauverschoben zum Absorptionsmaximum, sind in Abbildung 4.4 (oben, links) zwei PB-Merkmale erkennbar: Ein kurzlebige, relativ schmalbandiges PB, welches bei der Anregungswellenlänge erscheint und ein langlebige, relativ breitbandiges PB-Merkmal, das aus dem ersten PB zeitabhängig hervorzugehen scheint und innerhalb von weniger als 1 ps bathochrom verschoben ist. Die Energieverschiebung $\Delta E = E_{\text{pump}} - E_{0,\text{PB}}$ beträgt nach 1 ps 36 meV und liegt damit energetisch leicht unterhalb des

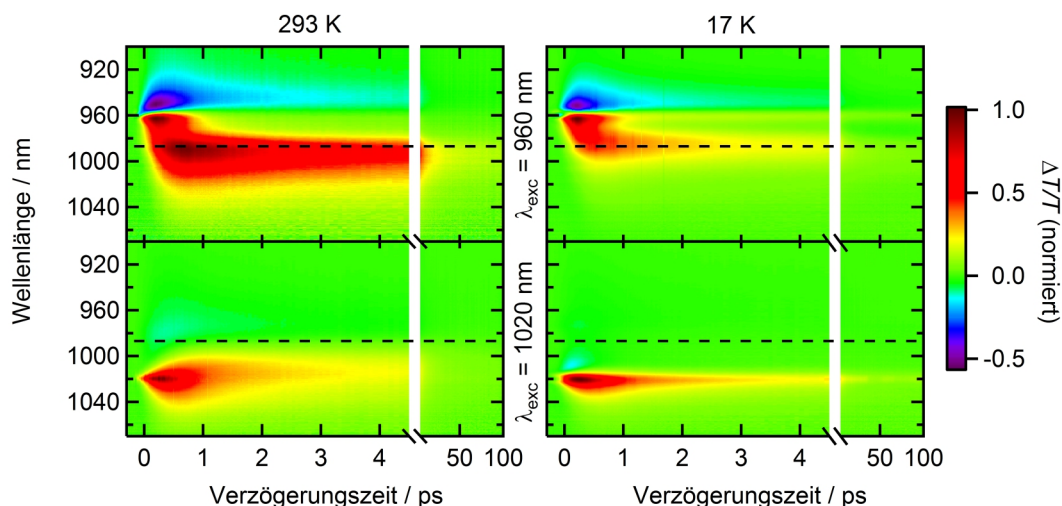


Abbildung 4.4: Zeit- und Wellenlängenabhängigkeit der differentiellen Transmission nach nichtresonanter Anregung eines SWNT-Gelatinefilms bei 293 K (links) und 17 K (rechts). Die Anregung mit der Wellenlänge λ_{exc} erfolgt jeweils energetisch oberhalb bei 960 nm (oben) bzw. unterhalb bei 1020 nm (unten) des Absorptionsmaximums (schwarz gestrichelte Linie).

Absorptionsmaximums (gestrichelte schwarze Linie in Abbildung 4.4). Die spektrale Position des PB ändert sich darüber hinaus bei Verzögerungszeiten > 1 ps kaum noch. Im Fall der Anregung in der niederenergetischen Flanke bei 1020 nm, entsprechend einer Energiedifferenz von 41 meV, und Raumtemperatur wird dagegen auf der sub-Pikosekunden-Zeitskala hauptsächlich eine Verbreiterung des PB-Merkmals beobachtet (Abbildung 4.4 unten, links). Damit geht eine vergleichsweise langsame, hypsochrome Verschiebung innerhalb von etwa 6 ps einher. Die Blauverschiebung setzt sich auf einer Zeitskala vergleichbar mit der spektralen Verbreiterung aus Abbildung 4.2c) fort. Der gesamte Versatz beträgt $\Delta E = 25$ meV und ist damit deutlich kleiner als die Energiedifferenz der Anregung zum Absorptionsmaximum. Bei tiefen Temperaturen sind die spektralen Merkmale ähnlich, allerdings verändert sich ihre Dynamik erheblich, wie Abbildung 4.4 im rechten Teil zeigt: Bei Anregung der blauen Flanke werden nun neben einer deutlichen Verschmälerung der Banden zwei langlebige PB-Signale beobachtet. Im Gegensatz zur Raumtemperatur-Messung besitzt das PB-Signal bei 960 nm bei einer Verzögerungszeit von 100 ps noch eine ähnliche Amplitude wie das bathochrom verschobene PB. Die spektrale Verschiebung selbst findet auf einer ähnlichen Zeitskala verglichen mit der Messung bei Raumtemperatur statt und beträgt 29 meV nach 1 ps. Interessanterweise wird für die niederenergetische Anregung bei 17 K keine Verschiebung von PB-Merkmalen beobachtet. Die zeitabhängigen spektralen Verschiebungen können auch in Abbildung 4.5a) nachvollzogen werden: Hier ist jeweils die spektrale Position des breitbandigen PB für die Experimente aus Abbildung 4.4 anhand einer Anpassung bestehend aus drei Lorentz-Komponenten^c in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit

^cAufgrund der Überlagerung dreier Lorentz-Komponenten ist die Anpassung von 10 Parametern abhängig. Zur Verbesserung der Robustheit wurde die Anpassung mit fester spektraler Position des schmalbandigen PB-Merkmals durchgeführt. Im Fall der Messung bei Raumtemperatur und Anregung bei 1020 nm wurde zusätzlich die spektrale Position des breitbandigen PB auf > 1.215 eV eingeschränkt, um wenig sinnvolle Werte im Überlagerungsbereich der beiden PB-Signale zu vermeiden. Ab 0.9 ps besteht die Anpassung für diese Messung aus nur noch zwei Lorentz-Komponenten.

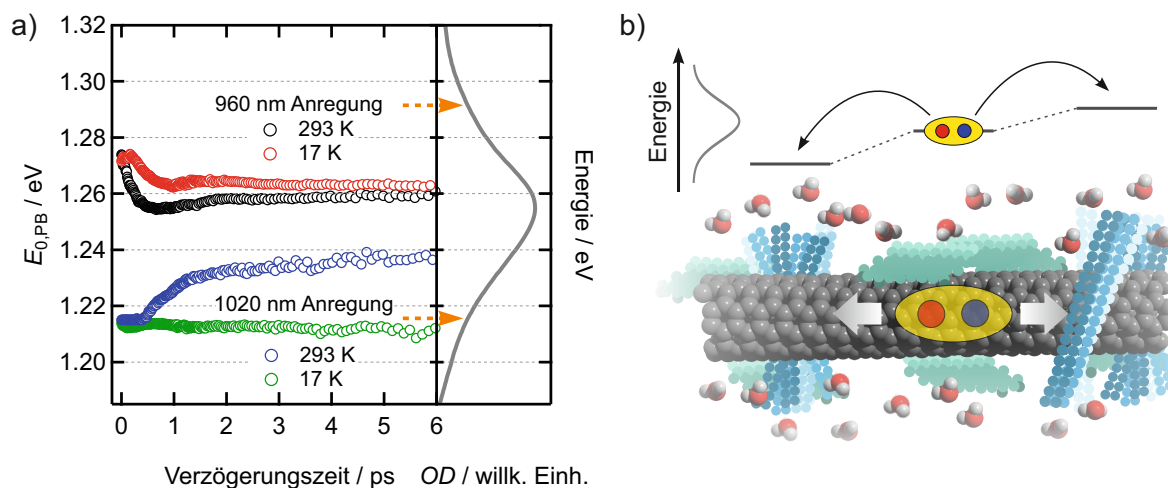


Abbildung 4.5: a) Spektrale Positionen des PB aus einer Anpassung mit drei Lorentz-Komponenten für die Messungen aus Abbildung 4.4. Auf der rechten Seite ist zum Vergleich die S_1 -Absorption des SWNT-Gelfilms im selben Spektralbereich dargestellt. Die Pfeile geben die jeweilige Anregungsenergie an. b) Schematische Darstellung der Energievariation von SWNT-Segmenten durch deren spezifische dielektrische Umgebung bestehend aus Tensiden, Wasser und Gelatinematrix. Die spektrale Diffusion ist innerhalb dieses qualitativen Modells auf die hohe Exzitonmobilität in Nanoröhren entlang dieser Segmente zurückzuführen.

dargestellt.

Die Resultate legen die Vermutung nahe, dass es sich bei der spektralen Relaxation des durch nichtresonante Anregung erzeugten Nicht-Gleichgewichtszustands je nach energetischer Relaxationsrichtung um einen barrierefreien oder thermisch aktivierten Prozess handelt: Die Rotverschiebung in weniger als 1 ps nach Anregung in der blauen Flanke deutet auf einen spontanen Populationstransfer innerhalb einer energetischen Verteilung von Zuständen hin, die mit unterschiedlichen Regionen der Kohlenstoffnanoröhre in Verbindung gebracht werden können (Abbildung 4.5b): Aufgrund der Inhomogenität des Gelfilms hinsichtlich lokaler Konzentrationsvariationen von Tensiden, Wassermolekülen und Gelatine-Netzwerksträngen treten lokale Variationen der dielektrischen Konstante in der Umgebung von SWNTs auf. Nach Kapitel 2.1.2 führt dies zu einer Variation der energetischen Lage der Subband-Exzitonen der einzelnen Segmente. Es existiert somit entlang jeder Nanoröhre eine Energielandschaft, welche die Verteilung der Segmente unterschiedlicher Energie charakterisiert. Eine optische Anregung bei 960 nm führt nun zu einer Population in denjenigen Segmenten der SWNT, die aufgrund der spezifischen Umgebungswchselwirkung eine mit der eingestrahlten Frequenz resonante Übergangsenergie aufweisen und in diesem Fall energetisch oberhalb des Absorptionsmaximums liegen. Eine nachfolgende Exzitonbewegung entlang der SWNT führt zu einem Populationstransfer zu kleineren Energien. Da Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren vergleichsweise hohe 1D-Diffusionskonstanten D im Bereich zwischen $1 - 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ aufweisen,^{75,77-79} kann diese Diffusion als Erklärung für die sub-Pikosekunden-Zeitskala der bathochromen Verschiebung dienen: Die Exzitonendiffusion erfordert keine Bewegung von Kernkoordinaten und bei Energiemodulationen mit genügend kleiner Reichweite können somit sehr schnell große Bereiche von Übergangsenergien durchlaufen werden.

Die deutlich geringere hypsochrome Verschiebung bei niedrigen Anregungsenergien deutet dagegen auf einen thermisch aktivierten Prozess hin. Für einen kleineren Anteil der Population ist dagegen auch der energetisch abwärts gerichtete Transfer mit einer thermischen Aktivierung verbunden, wie aus dem langlebigen PB-Signal bei höherenergetischer Anregung und 17 K in Abbildung 4.4 (links, unten) ersichtlich wird. Die Situation bei tiefen Temperaturen ist vergleichbar mit der „frustrierten SD“ aus Kapitel 2.2.3. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Potenziallandschaft auch noch höhere Energiezustände beinhaltet, die als eine Energiebarriere wirken: Für einen Teil der Population ist die thermische Energie von etwa 1 meV bei 17 K zu gering, um eine energetische abwärtsgerichtete Relaxation über diese Energiebarrieren zu ermöglichen. Im Bild der Exzitonendiffusion bewirkt dies eine Lokalisierung des Exzitons, wie sie auch in Nahfeldmikroskopie-Studien an einzelnen SWNTs beobachtet wurde.⁸⁴

Die etablierte Modellvorstellung ist konsistent mit einer kürzlich veröffentlichten PL-Einzelmolekülstudie zur spektralen Diffusion von SWNTs,¹¹⁴ die weiter oben bereits angesprochen wurde. Darin wird für Raumtemperatur eine Exzitonendiffusion, die aufgrund lokal unterschiedlicher Stark-Verschiebungen in einer Verteilung der Emissionsenergien resultiert, als Ursache für die spektrale Diffusion genannt. Bei 5 K ist das Exziton dagegen räumlich lokalisiert und die SD wird durch zeitliche Fluktuationen der mikroskopischen elektrischen Felder der Umgebung verursacht. Interessanterweise unterscheiden sich die Variationen der spektralen Emissionspositionen für beide Temperaturbereiche in dieser Studie nur um den Faktor 2. Eine mögliche Erklärung liefert die erhöhte Zustandsdichte um eine mittlere Energie: In einer Gauß-Verteilung von Zuständen ist eine Besetzung um das Maximum wahrscheinlicher und die Photolumineszenz erfolgt mit größerer Wahrscheinlichkeit in der Nähe der mittleren Energie. Dies setzt natürlich voraus, dass die Zustände auch thermisch erreichbar sind. Letzteres kann durch die Anregung über die Phononenseitenbande des S_1 -Exzitons der SWNTs, wie von Ma *et al.*¹¹⁴ durchgeführt, gegeben sein.

Intermolekularer Anregungsenergietransfer wird nach Kapitel 2.2.3 als ein weiterer Mechanismus für inhomogene Verbreiterung und spektrale Diffusion diskutiert. Anhand der mittleren Abstände zwischen Kohlenstoffnanoröhren in den verwendeten Gelfilmen, kann ein Energietransfer jedoch weitgehend ausgeschlossen werden, wie im Folgenden gezeigt wird. Der mittlere SWNT-Abstand kann aus der Nanoröhrenkonzentration und den Filmabmessungen abgeschätzt werden. Das Volumen eines getrockneten Gelfilms beträgt 2.62 mm^3 . Die Kohlenstoffkonzentration c_C berechnet sich nach²³⁸

$$c_C = B \frac{\Delta_{\text{FWHM}} OD}{fd} \quad (4.3)$$

zu $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, wobei die Konstante $B = 5.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{cm nm}^{-1}$ ist (Schöppler *et al.*²³⁸) und $\Delta_{\text{FWHM}} = 50 \text{ nm}$ die Absorptions-Halbwertsbreite am S_1 -Übergang in nm mit der optischen Dichte $OD = 0.55$ darstellt. $f = 0.01$ (Schöppler *et al.*²³⁸) ist die Oszillatorstärke pro Kohlenstoffatom und d die Schichtdicke. Mit einer Anzahl von 88 C-Atomen pro nm für die (6,5)-

SWNT und unter Annahme einer mittleren SWNT-Länge von 250 nm (Hertel *et al.*⁷⁸) wird eine Nanoröhrenkonzentration von $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ mol mm}^{-3}$ erhalten. Dies bedeutet, dass im Gelatinefilm jeder Nanoröhre im Mittel ein Volumen von $1.3 \cdot 10^{-12} \text{ mm}^3$ zur Verfügung steht. Das Eigenvolumen der Kohlenstoffnanoröhren kann gegenüber dem Gesamtvolumen des Films vernachlässigt werden, sodass der mittlere Abstand zwischen zwei Nanoröhren etwa 70 nm beträgt. Anregungsenergietransfer wurde in Kohlenstoffnanoröhren hingegen mit typischen Wand-Wand-Abständen von 1–2 nm beobachtet,^{239,240} weshalb direkte SWNT-SWNT-Energietransferprozesse in Gelfilmen sehr wahrscheinlich keine Rolle spielen. Dies wird durch Messungen der zeitabhängigen transienten Absorptionsanisotropie in Kapitel 6.3 gestützt, in denen kein Anisotropiezerfall beobachtet wird.

Zusammenfassend kann die spektrale Diffusion in Kohlenstoffnanoröhren qualitativ mit einem intramolekularen Populationstransfer beschrieben werden, der seine Ursache in der Exzitonendiffusion entlang einer inhomogenen Energielandschaft hat. Die Energieverteilung der SWNT-Segmente kann mit der inhomogenen Linienbreite in Verbindung gebracht werden. Die Populationsdynamik bei nichtresonanter Anregung lässt Rückschlüsse auf die thermische Aktivierung des Populationstransfers zu. Da es sich bei der Exzitonendiffusion um einen elektronischen Freiheitsgrad handelt, der keine Kernbewegung erfordert, findet dieser Mechanismus im Subpikosekunden-Bereich statt. Um das vorgestellte Modell zu untermauern und Parameter für die Energieverteilung der Segmente zu erhalten, werden im folgenden Abschnitt Monte-Carlo-Simulationen vorgestellt.

4.2.2 Monte-Carlo-Simulation der spektralen Diffusion

Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen werden nach dem in Kapitel 2.6 beschriebenen Schema mittels einer von Prof. Dr. T. Hertel erstellten Prozedur durchgeführt. Die Energieverteilung der SWNT-Segmente wird als eine Verteilung von K_{sites} Gitterpunkten der Energien E_k mit der Halbwertsbreite σ_{FWHM} dargestellt. Optional kann die Verteilung zum Zweck einer Variation der Korrelationslänge p_{smooth} mal geglättet und nachträglich nochmals eine Gauß-Verteilung hinzuaddiert werden. Die Anfangsverteilung der $N_{\text{particles}}$ Populationsenergien E_n wird mittels einer Gauß-Verteilung, die der homogenen Linienbreite von $\gamma_{\text{hom}} = 4 \text{ meV}$ (Kapitel 4.2.4 und 4.2.6 sowie Literatur^{92,180}) entspricht, auf zufällige Gitterplätze um einen Zentralwert E_0 erzeugt. Die Entwicklung der Population erfolgt wie in Kapitel 2.6 beschrieben für eine gewählte Zahl M_{attempts} von Sprungversuchen. Eine Interaktion der Population wird nicht simuliert und die Ränder des Gitters werden periodisch behandelt. Die Form der transienten Absorptionsspektren wird durch eine Faltung der Populationsverteilung mit einem vorgegebenen Spektrprofil erhalten. Dieses Profil besteht aus einer Überlagerung zweier Gauß-Funktionen entsprechend eines PA- und PB-Anteils, deren Parameter durch Vergleich mit experimentellen transienten Absorptionsspektren erhalten wurden.

Beispiele für Gitterpotenziale sind in Abbildung 4.6 für einen unkorrelierten (a) und korrelierten

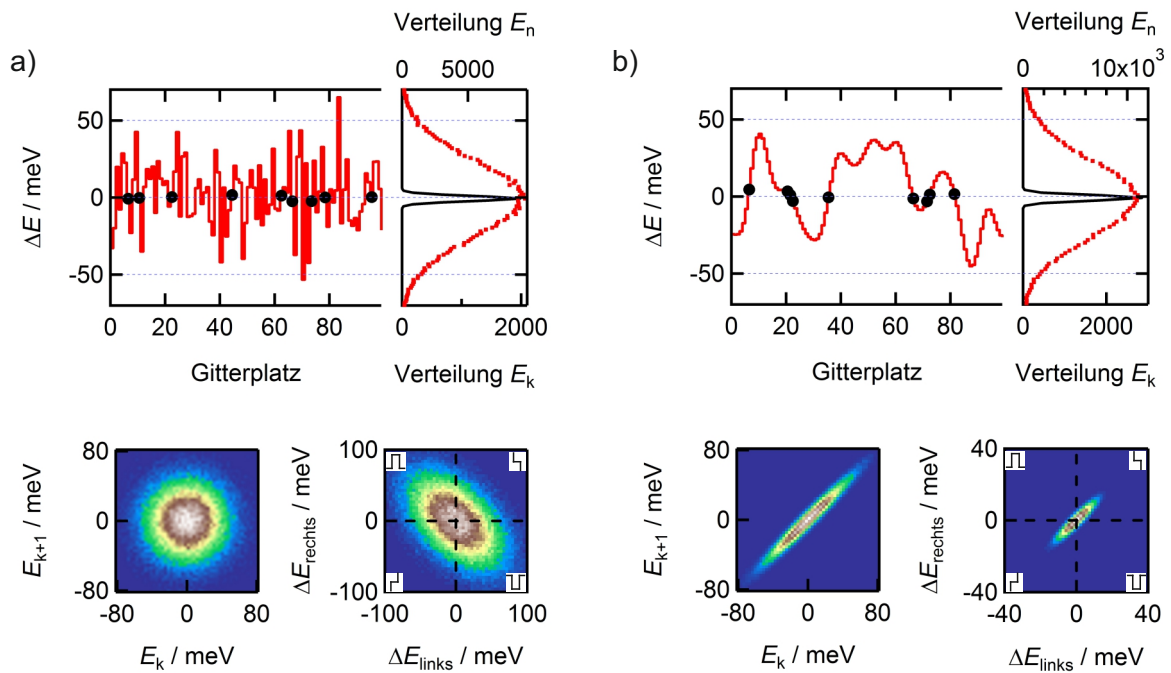


Abbildung 4.6: Vergleich eines a) unkorrelierten ($p_{\text{smooth}} = 0$) und b) korrelierten ($p_{\text{smooth}} = 20$) Gitterpotenzials für die Monte-Carlo-Simulationen mit $\sigma_{\text{FWHM}} = 60$ meV. Der obere Bereich zeigt jeweils einen Ausschnitt der Energieverteilung der $K_{\text{sites}} = 1 \cdot 10^5$ Gitterpunkte (rot) und der $N_{\text{particles}} = 3 \cdot 10^4$ Population (schwarz). Die unteren Bereiche zeigen jeweils links die Korrelation und rechts die Energie-Verteilung benachbarter Gitterpunkte.

(b) Fall dargestellt. Die Gitterenergieverteilung σ_{FWHM} beträgt in beiden Fällen 60 meV, jedoch ist das korrelierte Gitter mit $p_{\text{smooth}} = 20$ geglättet. Die Korrelation benachbarter Gitterplätze ist in den unteren linken Teilen der Abbildungen dargestellt: Während im unkorrelierten Fall keine Vorzugsenergie aufeinanderfolgender Gitterplätze zu erkennen ist, zeigt sich im Fall von Abbildung 4.6b) eine deutliche Korrelation der Energie. Dies hat direkt Auswirkungen auf die Verteilung von Stufen und Hügeln oder Tälern in der Energielandschaft. Im rechten unteren Teil der Abbildungen 4.6a) und b) ist die Häufigkeit für Sprünge zu einer bestimmten Gitterenergie ΔE bei Betrachtung des linken oder rechten nächsten Gitterplatzes dargestellt. In Richtung der Diagonalen befinden sich Stufen, während die Antidiagonal-Richtung Hügel und Täler kennzeichnet. Im Fall eines unkorrelierten Gitterpotenzials dominieren Hügel und Täler (66 % der Gitterplätze), während ein korreliertes Potenzial hauptsächlich aus deutlich kleineren Stufen besteht (88 % der Gitterplätze). Die Form des Gitterpotenzials hat daher Einfluss auf die Dynamik der Populationsentwicklung in der Simulation. Die stationäre Endverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht ist dagegen für beide Potenziale gleich. Ein korreliertes Potenzial stellt aufgrund vieler energetisch kleinerer Stufen grundsätzlich eine leichtere Erreichbarkeit von Potenzialminima und -maxima zur Verfügung. Für das unkorrelierte Potenzial beträgt die mittlere Energieabweichung zum nächsten Gitterplatz 28.2 meV und ist damit größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur, während das korrelierte Potenzial durchschnittlich Potenzialsprünge von 4.5 meV aufweist. Aufgrund der im zweiten Fall kleineren Potenzialsprünge wird eine resonant eingeführte Population schneller um die Gleichgewichtsenergie verteilt als im ersten Fall (Abbildung 4.7a). Dagegen sind die Populations sprünge in einem unkorrelierten Potenzial höher

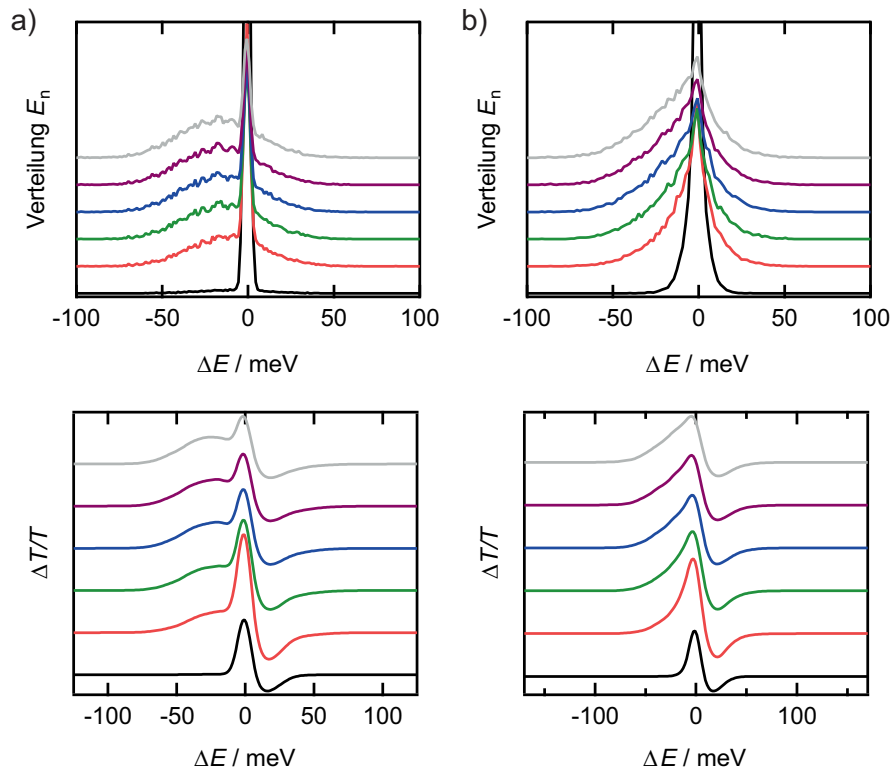


Abbildung 4.7: Vergleich der Populationsverteilung (oben) und Differenzspektren (unten) aus Monte-Carlo-Simulationen eines unkorrelierten (a) und korrelierten Gitterpotenzials (b) mit jeweils von unten nach oben zunehmender Simulationszeit in Schritten von 20 Sprungversuchen pro Populationspartikel. Die Gitterparameter sind identisch zu Abbildung 4.6. Als Simulationsparameter wurden $N_{\text{particles}} = 3 \cdot 10^4$ und $M_{\text{attempts}} = 3 \cdot 10^6$ verwendet.

und dies führt zu einer längerlebigen Populationsspitze an der ursprünglichen Energie zusammen mit einer größeren niederenergetischen Verschiebung der Population (Abbildung 4.7b). Die unterschiedliche Populationsentwicklung spiegelt sich auch in den simulierten transienten Absorptionsspektren wider, die im unteren Teil von Abbildung 4.7 dargestellt sind: Für ein unkorreliertes Potenzial stellt sich ein breites, rotverschobenes PB ein und das schmalbandige Merkmal hat eine lange Lebensdauer, was im Experiment bei resonanter Anregung nicht beobachtet wird. Ein korreliertes Potenzial kann die Form der Spektren dagegen besser reproduzieren. Grundsätzlich kann auch statt einer Gauß-Verteilung der E_k -Gitterenergien eine Lorentz-Verteilung verwendet werden. Dies führt je nach Simulationsparametern zu einer ähnlichen Populationsdynamik ohne die Notwendigkeit einer Gitterenergie-Korrelation. Insofern stellt die Wahl der Verteilungsfunktion einen Parameter der Simulation dar, der die Anzahl der Freiheitsgrade erhöht, ohne einen zwingenden Vorzug erkennen zu lassen. Da beide Verteilungen ähnliche Ergebnisse liefern, erfolgt hier in Analogie zur gängigen Interpretation der inhomogenen Linienbreite eine Festlegung auf die Gauß-Verteilung.

Um die in Abbildung 4.2 dargestellten experimentellen transienten Absorptionsspektren zu simulieren, ist ein Potenzial nötig, welches sich zwischen den beiden diskutierten Fällen befindet, und kann nur bedingt direkt auf die in Kapitel 4.2.1 dargestellten Messungen unter nichtresonanter Anregung übertragen werden. Gute Übereinstimmung von simulierten und realen Absorptionsspektren wird für ein Potenzial mit den Parametern $\sigma_{\text{FWHM}} = 60$ meV und $p_{\text{smooth}} = 5$ erhalten.

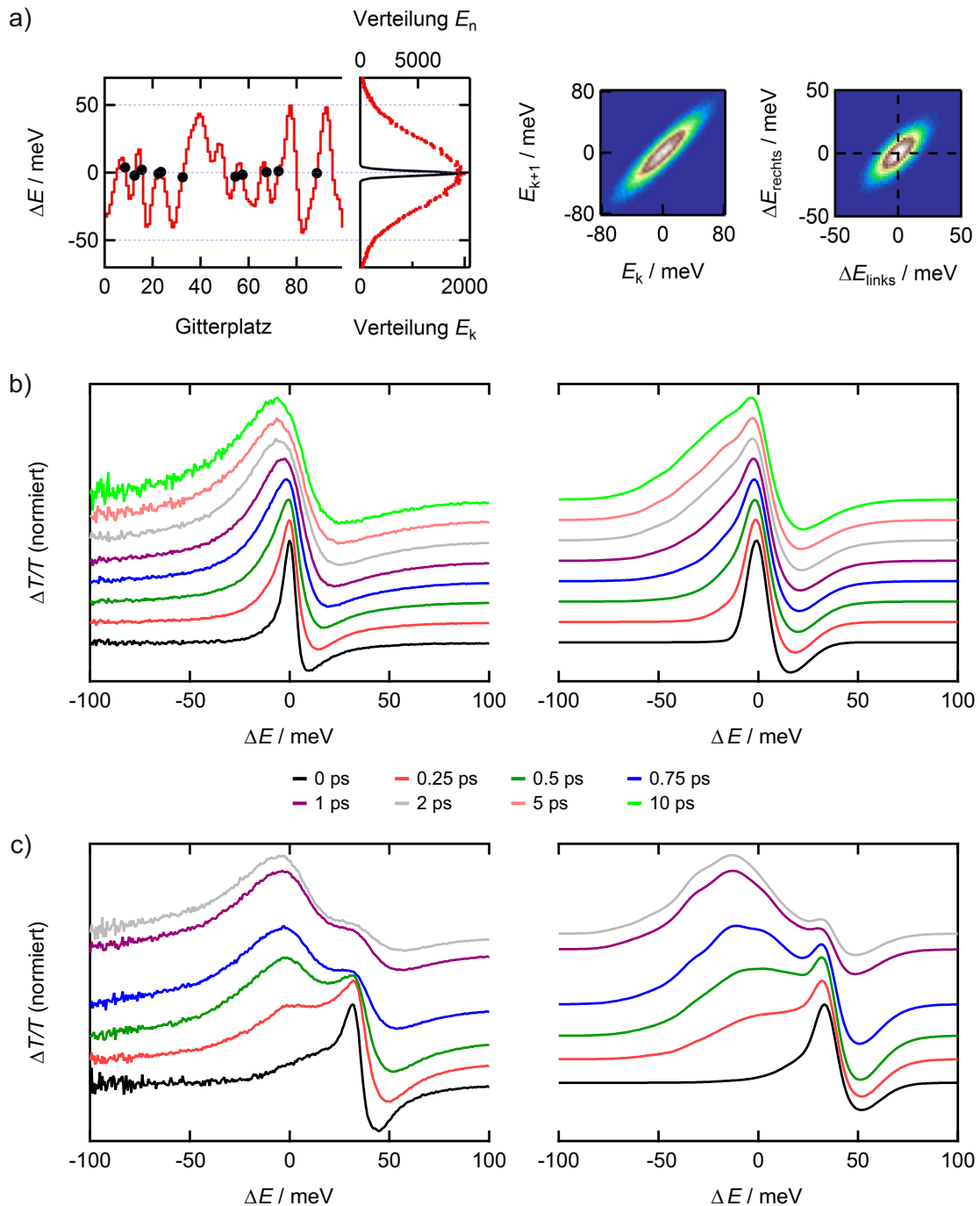


Abbildung 4.8: Monte-Carlo-Simulation von resonant und nichtresonant angeregten SWNTs. a) Energieverteilung und Analyse des Potentials mit $\sigma_{\text{FWHM}} = 60$ meV und $p_{\text{smooth}} = 5$ (vgl. Abbildung 4.8). b) und c) Experimentelle (links) und simulierte (rechts) transiente Absorptionsspektren für resonante (b) und nichtresonante Anregung mit einer Verstimmung von +35 meV (c) bei Raumtemperatur.

Ein Ausschnitt des für die Simulationen verwendeten Gitterpotentials ist in Abbildung 4.8a) zusammen mit der Analyse von Gitterenergiekorrelationen sowie Extrema- und Stufenverteilungen dargestellt. Wie in Abbildung 4.6b) überwiegen in diesem Potential die Stufen im Vergleich zu den Extrema und die mittlere Potentialsprunghöhe beträgt 8.6 meV. Experimentelle und simulierte transiente Absorptionsspektren für resonante und nichtresonante Anregung bei Raumtemperatur ($k_B T = 25$ meV) sind beispielhaft in Abbildung 4.8b) und c) gezeigt. Die Anzahl der

Partikel beträgt $N_{\text{particles}} = 3 \cdot 10^4$ mit einer Lorentz-Verteilung von 4 meV, die sich im Fall der resonanten Anregung in Abbildung 4.8b) im Maximum der Gitterplatzenergieverteilung befindet und für nichtresonante Anregung in Abbildung 4.8c) um 35 meV höherenergetisch verschoben ist. Die Entwicklung der Simulation erfolgt für $M_{\text{attempts}} = 3 \cdot 10^6$ Sprungversuche. Wie der Vergleich von experimentellen und simulierten Daten zeigt, kann eine qualitative Übereinstimmung erhalten werden. Im Detail ergeben sich zwar Abweichungen, wie beispielsweise in der Ausprägung des PA bei nichtresonanter Anregung, insgesamt kann die prinzipielle Entwicklung der Spektren jedoch gut reproduziert werden: Bei resonanter Anregung findet eine Verbreiterung der Linienform statt, während bei höherenergetischer Anregung die zeitabhängige Verschiebung des anfänglich hypsochrom verschobenen Bleichens zu niedrigeren Energien wiedergegeben wird. Für die in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Experimente sowie für resonante Anregung bei 17 K werden äquivalente Simulationen unter Verwendung derselben Potenzialparameter durchgeführt, welche die Hauptmerkmale der Messungen gut reproduzieren können. Im letztgenannten Fall ist die Reproduktion des Spektrenprofils jedoch nur möglich, wenn die für die Spektrenform zugrunde liegende Kombination zweier Gauß-Profile entsprechend einer schmaleren Linienform modifiziert wird. Dies ist im Rahmen der temperaturabhängigen Experimente in Kapitel 4.2.5 verständlich, da die homogene Linienbreite bei tiefen Temperaturen abnimmt. Andererseits gelingt bei nichtresonanter Anregung und tiefen Temperaturen eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten nur bei Verwendung der Raumtemperatur-Parameter der Linienformfunktion. Dies zeigt, dass das vorgestellte Modell weiter verfeinert werden kann, was aufgrund der oben angesprochenen Variabilität von mehreren Parametern eine Herausforderung darstellt. Die einzelnen simulierten transienten Absorptionsspektren können nun experimentellen Daten zugeordnet werden, wie in Abbildung 4.8b) und c) anhand der Kennfarben dargestellt ist. Damit kann durch Korrelation von Sprungversuchen pro Partikel $M_{\text{APP}} = M_{\text{attempts}}/N_{\text{particles}}$ mit experimenteller Zeit eine Transformation der Monte-Carlo-Zeit in eine reale Zeit erhalten werden (Abbildung 4.9a) und b). Die Unsicherheit in der Zuordnung von simulierten zu experimentellen Spektren wird als Maß für den Fehler der Kalibrierung verwendet. Der Zusammenhang $M_{\text{APP}} = (\delta t) \cdot t$ wird mit der Unsicherheit als Gewichtung linear angepasst und aus der Steigung δt der Umrechnungsfaktor von MC-Zeit in reale Zeit t erhalten (Abbildung 4.9a). Für die Simulation des resonanten Lochbrennens wird für den Zeitbereich von 0–2 ps eine Steigung von $\delta t = (10.0 \pm 0.8) \text{ ps}^{-1}$ erhalten. Für einen größeren Zeitbereich ergeben sich ebenso wie für Simulationen nichtresonanter Messungen abweichende Zusammenhänge von experimenteller und MC-Zeit, wie Abbildung 4.9b) zeigt. Dies ist dadurch zu begründen, dass das einfache Modell Effekte wie Relaxation, Exziton-Phonon-Streuung oder defektinduziertes „Trapping“ (das Exziton ist an einer Fehlstelle, die eine starke Modulation der Energielandschaft darstellt, lokalisiert) vernachlässigt.

Im Rahmen des einfachen Modells lassen sich dennoch Informationen über die Energielandschaft und Exzitenmobilität gewinnen. Der aus Abbildung 4.9a) erhaltene Wert $\delta t = (10.0 \pm 0.8) \text{ ps}^{-1}$ legt nahe, dass ein Sprung zum nächsten Gitterplatz in 0.1 ps erfolgt. Um die räumliche Ausdehnung der Potenzialenergie-Gitterplätze abzuschätzen, wird die spektrale Diffusion mit einer

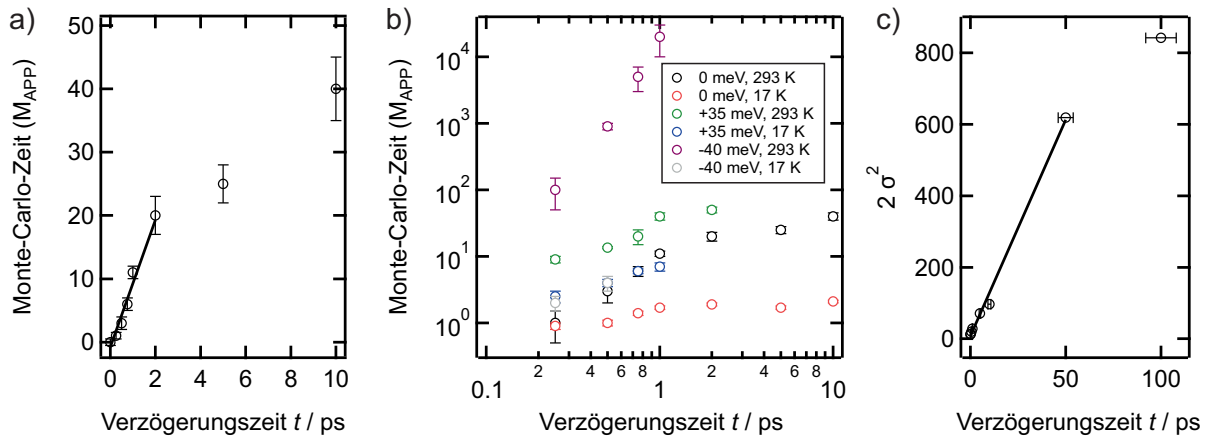


Abbildung 4.9: Korrelation der Monte-Carlo-Zeit mit der experimentellen Zeit für a) resonante Anregung bei Raumtemperatur und b) im Vergleich mit tiefen Temperaturen und nichtresonanter Anregung. c) Bestimmung der Gitterplatzbreite der Potenziallandschaft aus der räumlichen Verteilung $2\sigma^2$ einer lokalen Population.

eindimensionalen räumlichen Diffusion verknüpft. Dazu wird in dem oben beschriebenen Potenzial eine lokal auf 11 Gitterplätze eingegrenzte Population erzeugt und die räumliche Ausbreitung mit der Zeit verfolgt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x, t)$ eines in einer Dimension x diffundierenden Partikels mit der Diffusionskonstanten D ist:²⁴¹

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right). \quad (4.4)$$

Dies entspricht einer Gauß-Verteilung mit der Standardabweichung $2\sigma^2 = 4Dt$ in Einheiten der Gitterplatzbreite Δx , d. h. $2\sigma^2 \Delta x^2 = 4Dt$. Eine Auftragung von $2\sigma^2$ gegen t liefert daher mit der Steigung $4D/\Delta x^2$ die Gitterplatzbreite Δx , wenn D bekannt ist, und lässt somit Aussagen über die Breite der Plateaus mit nahezu konstanter Energie in der Potenzialenergielandschaft zu. Die Zeitachse t wird aus der Skalierung $t = M_{\text{APP}}/(10 \text{ ps}^{-1})$ erhalten. Die lineare Anpassung in Abbildung 4.9b) liefert $4D/\Delta x^2 = (12.10 \pm 0.35) \text{ ps}^{-1}$. Nach Kapitel 2.1.2 liegen mittlere Werte für die Diffusionskonstante bei $1 - 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Bei Verwendung von $D = 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ wird $\Delta x = (18.2 \pm 0.3) \text{ nm}$, während für $D = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eine Plateaubreite von $\Delta x = (5.8 \pm 0.1) \text{ nm}$ erhalten wird. Insbesondere bei tiefen Temperaturen wird dagegen in Übereinstimmung mit früheren Monte-Carlo-Simulationen der 1D-Diffusion in einem ungeordneten Potenzial^{242,243} eine deutlich niedrigere effektive Diffusionskonstante beobachtet, sodass die Populationsverteilung nach Gleichung 4.4 sich bei 17 K zeitlich nicht ändert. Im Gegensatz dazu wurde in räumlich aufgelösten transienten Absorptionsmessungen mit SWNTs keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante gefunden, was ein Hinweis darauf ist, dass Exziton-Phonon-Streuung die Diffusion limitiert.⁸³ Es zeigt sich somit, dass die vorgestellte Monte-Carlo-Simulation der spektralen Diffusion als räumliche Exziton-Diffusion in einer ungeordneten, schwach korrelierten Energielandschaft die wesentlichen Aspekte der Lochbrennexperimente reproduzieren kann. In einigen Details bleiben jedoch Fragen offen.

4.2.3 Kontrollexperimente

Zum Vergleich und zur Abgrenzung der spektralen Diffusion in SWNTs von der Situation in molekularen Farbstoffen wird in einer Vergleichsstudie ein Cyanin-Farbstoff (*NIR980A*, *QCR Solutions Corp.*) mittels transientem Lochbrennen untersucht. Ziel dieses Vorgehens ist die Verifikation, dass es sich bei der in SWNTs beobachteten zeitabhängigen Verbreiterung des spektralen Lochs um eine tatsächliche spektrale Diffusion handelt und nicht um eine durch kohärente Impulskopplung hervorgerufene scheinbare Verbreiterung.¹⁵⁵ Zusätzlich können Informationen über Artefakte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen erhalten werden. Die Auswahl des Farbstoffes erfolgt anhand der spektralen Lage der Absorptionsbande, welche mit den vorhandenen Schmalbandfiltern erreichbar sein soll.

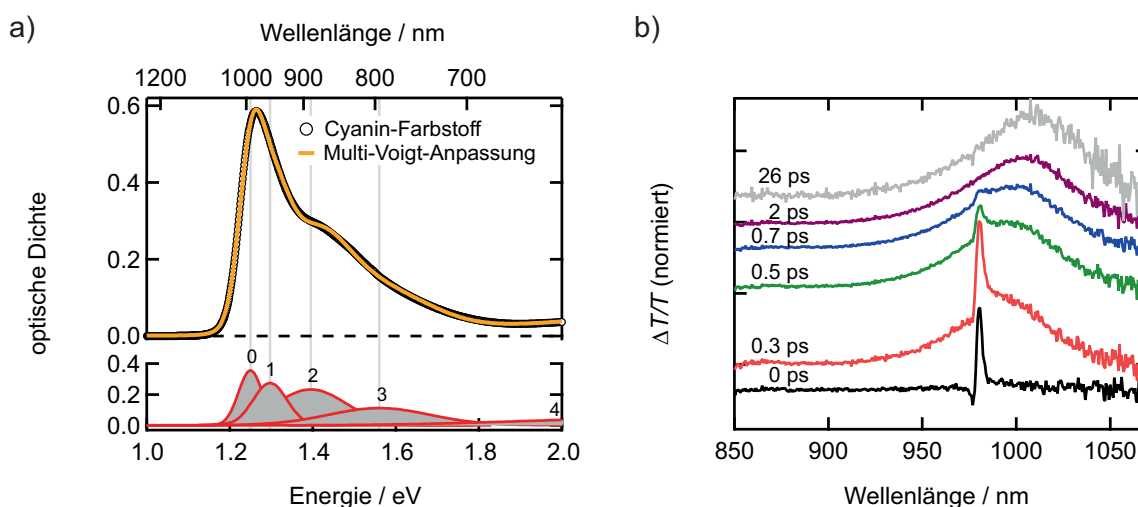


Abbildung 4.10: a) Grundzustandsabsorption des Cyanin-Farbstoffs und Anpassung mit einer Linearkombination von Voigt-Profilen. b) Transiente Absorptionsspektren nach schmalbandiger Anregung bei 980 nm in das Maximum der in a) dargestellten Absorptionsbande zu ausgewählten Verzögerungszeiten.

Das Absorptionsspektrum des Farbstoffs (0.25 mg mL^{-1} in Methanol, $200 \mu\text{m}$ Schichtdicke) ist in Abbildung 4.10a) zusammen mit einer phänomenologischen Anpassung bestehend aus einer Linearkombination von Voigt-Profilen dargestellt und weist eine Struktur mit Nebenmaxima auf. Da es sich um ein markengeschütztes Produkt handelt, ist die genaue molekulare Struktur nicht bekannt. Die Nebenmaxima könnten somit verschiedene Ursachen wie beispielsweise das Vorliegen mehrerer Konformere oder Tautomere haben. Zudem könnte der Farbstoff mehrere, relativ nahe beieinander liegende elektronisch angeregte Zustände mit jeweils vibronischen Progressionen haben. Die spektrale Breite des Hauptmaximums beträgt $(67.2 \pm 0.3) \text{ meV}$ und wird im Gegensatz zum SWNT-Gelfilm von der Gauß-Breite dominiert.

Transientes spektrales Lochbrennen bei Raumtemperatur in der Flüssigphase erfolgt durch Anregung bei 980 nm (3.7 meV Halbwertsbreite) mit einer Anregungsimpulsfluenz von $F_{\text{pump}} = 7.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei senkrechter linearer Polarisation von Anregungs- und Abfrageimpuls. Normierte transiente Absorptionsspektren für einige ausgewählte Verzögerungszeiten sind in Abbildung 4.10b) dargestellt und zeigen zwei spektrale Merkmale mit positiver Amplitude: Ein kurzlebigen, schmalbandigen Merkmal bei 981 nm (im Folgenden PB_1 genannt) und ein zeit-

lich leicht verzögert erscheinendes, spektral sehr breites Bleichsignal bei 992 nm (im Folgenden PB_2 genannt), welches eine deutlich längere Zerfalldynamik^d in der Größenordnung von 10 ps aufweist. Es fällt auf, dass PB_2 im Vergleich zum Absorptionsspektrum zeitabhängig rotverschoben ist, wobei die Verschiebung in den ersten 2 ps 12 meV beträgt und über die nächsten 50 ps auf 18 meV zunimmt. Dies könnte auf einen schnellen Relaxationsprozess hindeuten. Zudem findet offenbar nur eine geringfügige spektrale Verbreiterung statt und eine dynamische Entwicklung der Linienform wird nach etwa 0.7 ps nicht mehr beobachtet. Um dies zu verifizieren, wird die spektrale Breite des PB_2 mit einer Voigt-Funktion zeitabhängig angepasst. Da die Beiträge von PB_1 und PB_2 in diesem Fall verhältnismäßig gut separierbar sind, kann die spektrale Breite von PB_2 durch die Anpassung mit einem einzigen Voigt-Profil verzögerungszeitabhängig bestimmt werden, wobei die Anpassung an der spektralen Position von PB_1 maskiert, d. h. mit Null gewichtet wird (Abbildung 4.11a). Das Resultat ist in Abbildung 4.11 dargestellt und bestätigt die bisherigen Beobachtungen: Um den Zeitnullpunkt bei 0.2 ps beträgt die spektrale Breite des PB_2 $\Gamma_{PB} = 65$ meV und stimmt gut mit dem Wert aus dem Grundzustands-Absorptionsspektrum überein. Es scheint, als fände innerhalb des Hauptmaximums gar kein Lochbrennen statt, was für Moleküle in der Flüssigphase aufgrund spektraler Verdichtung nicht ungewöhnlich ist: Liegen für größere Moleküle die Schwingungs- und Rotationsmoden nahe beieinander, ist auch bei Verwendung von Impulsen, die kürzer als die spektrale Diffusionszeit sind, keine Beobachtung der Bandenfeinstruktur mehr möglich.¹⁴⁴ Dies unterscheidet sich grundlegend von den Gegebenheiten in SWNTs: Hier werden auch nach einigen hundert Femtosekunden noch PB-Breiten gefunden, die wesentlich kleiner als die Absorptionsbreite sind. Auf der Zeitskala der Impulsdauer findet im Fall des Farbstoffs eine vergleichsweise schwach ausgeprägte Verbreiterung des PB_2 auf 80 meV statt, die womöglich auf Beiträge von Absorptions-Nebenmaxima zurückgeführt werden können. Darauf deutet auch die leichte Asymmetrie der transienten Absorptionsspektren in Abbildung 4.10 hin. Eine weitere zeitliche Entwicklung von Γ_{PB} findet im Unterschied zur spektralen Diffusion von SWNTs nicht statt.

Im Rahmen der Erörterungen möglicher Artefakte in transienten Absorptionmessungen in Kapitel 2.4.4 liegt der Verdacht nahe, dass es sich bei dem schmalbandigen „Bleichen“ PB_1 um eine kohärente Kopplung von Anregungs- und Abfrageimpuls handelt. Dies wird durch den Amplitudenverlauf in Abbildung 4.11c) gestützt, welcher aus den zeitabhängigen Parametern einer Anpassung aus zwei Lorentz-Profilen an die transienten Absorptionsspektren für eine vergleichbare Messung rekonstruiert wurde. Während die Amplitude des breitbandigen PB_2 auf einer Zeitskala von 1 ps zunimmt, klingt die des schmalbandigen PB_1 um den Zeitnullpunkt herum schnell ab. Kohärente Impulskopplungen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten,^{144,151–153} da die zeitliche Überlappung von Anregungs- und Abfrage-Impuls erforderlich ist. Die zeitabhängige Amplitude des PB_1 kann mit einer Gauß-Funktion angepasst werden, die mit einer Halbwertsbreite von 630 fs vergleichbar mit der Gauß-Impulsbreite des Anregungsimpulses von $\Delta\tau_{P,Gauss} = 550$ fs ist. Die Amplitude klingt demnach mit der Impulsdauer ab und beträgt bei der gegebenen Anre-

^dAuf die Populationsdynamik wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da der Farbstoff in Lösung nur für etwa 1 h stabil ist.

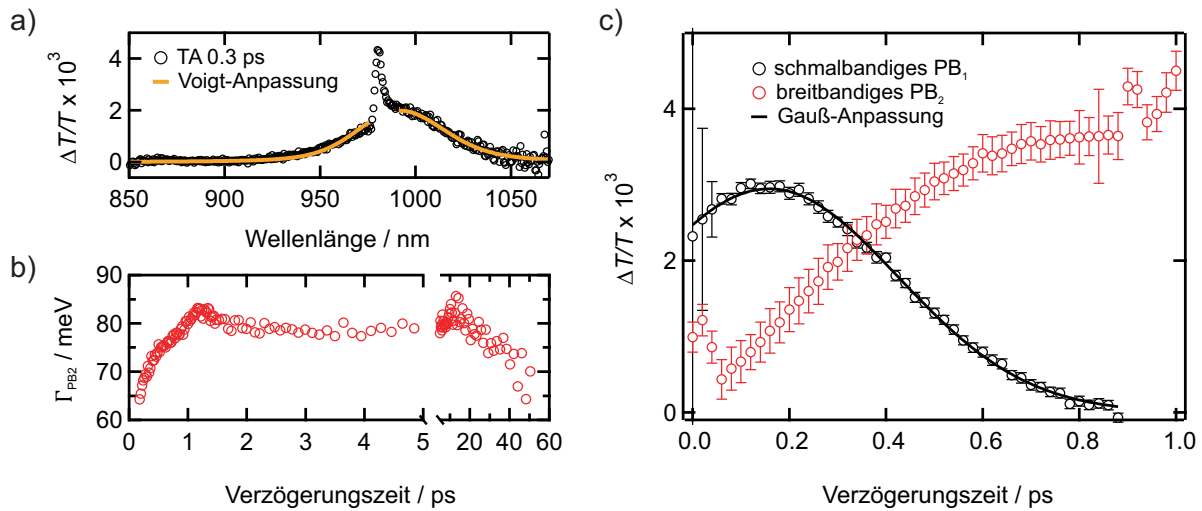


Abbildung 4.11: a) Exemplarische Anpassung eines Voigt-Profiles an ein transientes Absorptionsspektrum des Cyanin-Farbstoffs nach schmalbandiger Anregung. b) Die zeitabhängigen Halbwertsbreiten des PB_2 sind innerhalb von etwa 15 meV mit der Verzögerungszeit konstant. c) Amplituden von PB_1 und PB_2 aus den Parametern von Anpassungen an die transienten Absorptionsspektren mit Linearkombinationen von Lorentz-Profilen. Eine Gauß-Anpassung an die Amplituden von PB_1 mit einer Halbwertsbreite von 630 fs verdeutlicht die Ähnlichkeit zur Impulsdauer von 550 fs.

gungsimpulsdauer nach 0.75 ps weniger als 10 % ihres Maximalwerts. Zusammen mit der konstanten spektralen Breite des PB_1 , die mit 4 meV sehr ähnlich der Anregungsbreite ist, kann auf ein Artefakt geschlossen werden. Die Anwesenheit des Artefakts schränkt die Bestimmung der homogenen Linienbreite während der Impulsüberlappung ein und erfordert vergleichende Experimente. Es sei noch darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zu kohärenten Ramaneffekten vom Lösungsmittel^{143,144} in reinem Methanol kein Artefakt detektiert werden konnte.

4.2.4 Diskussion der homogenen Linienbreite

In konventioneller Lochbrennspektroskopie beträgt die experimentell gemessene Lochbreite Γ eines inhomogen verbreiterten Übergangs nach Kapitel 2.2.4 dem zweifachen der homogenen Linienbreite $\Gamma = 2\gamma_{\text{hom}}$.^{99,123,244} Demnach entspricht die im transienten Lochbrennexperiment am Zeitnullpunkt bestimmte Lochbreite von 7.7 meV einer homogenen Linienbreite von 3.9 meV, bzw. einer Dephasierungszeit von 340 fs. Eine zuverlässige Ermittlung der homogenen Linienbreite ist jedoch nur gewährleistet, wenn die homogene Linienbreite viel schmäler als die inhomogene Verbreiterung ist. Zudem muss die Bandbreite des Anregungsimpulses vernachlässigbar klein gegenüber der homogenen Linienbreite sein und Leistungsverbreiterungen sollten ausgeschlossen werden können. Die erste Bedingung kann bei Vergleich der PB -Halbwertsbreiten nahe dem Zeitnullpunkt von 7.7 meV mit der Absorptionslinienbreite von 60 meV als erfüllt angesehen werden. Bei Vergleich der kleinsten bestimmten Lochbreiten bei -200 fs fällt auf, dass diese mit 4.5 meV vergleichbar mit der spektralen Anregungsbreite von 3.6 meV sind. Im Bezug auf die zweite Bedingung bedeutet dies, dass die experimentell bestimmten Lochbreiten um den Zeitnullpunkt aufgrund der instrumentellen Auflösung eine obere Grenze für die homogene Linienbreite

setzen. Die Lochbreite stellt demnach eine Faltung aus dem Profil des Anregungsspektrums und der homogenen Linie dar. Die Faltung zweier Gauß-Profile mit den Halbwertsbreiten Γ_1 und Γ_2 ergibt ein Gauß-Profil der Breite $\Gamma = (\Gamma_1^2 + \Gamma_2^2)^{1/2}$. Unter Einbeziehung der instrumentellen Auflösung und der Bedingung $\Gamma = 2\gamma_{\text{hom}}$ ergibt sich die homogene Linienbreite zu $\gamma_{\text{hom}} = 3.6 \text{ meV}$.

Da sowohl Leistungsverbreiterung und Sättigungseffekte sowie mögliche Artefaktbeiträge zum transienten Absorptionssignal einen Einfluss auf das Profil des spektralen Loches haben, werden beide Einflüsse im Folgenden diskutiert.

Einfluss der Leistungsverbreiterung und Sättigung

Nach Kapitel 2.2.2 und 2.2.4 findet mit steigender Anregungsleistung eine Sättigungsverbreiterung von Absorptionslinien statt. Darüber hinaus können Exziton-Exziton-Wechselwirkungen einen Dephasierungsbeitrag leisten und damit die Lochbreite effektiv vergrößern. Nach Nguyen *et al.*^{38,180} wird das transiente Absorptionssignal durch die Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ des zugehörigen inhomogen verbreiterten Übergangs bestimmt. $\tilde{\chi}$ ist eine Faltung aus der Gauß-förmigen inhomogenen Verbreiterung und einer Lorentz-förmigen Suszeptibilität χ , die den elektronischen Übergang einer SWNT mit der Energie E_0 beschreibt.³⁸

$$\chi(E) = \frac{f}{(E - E_0) + i\frac{\gamma_{\text{hom}}}{2}}, \quad (4.5)$$

mit f als Oszillatorstärke des Übergangs. Die Änderung von χ mit steigender Exziton-Exziton-Wechselwirkung ist im Wesentlichen durch zwei Größen bestimmt: die Änderung der Oszillatorstärke Δf und die Variation der homogenen Linienbreite $\Delta\gamma_{\text{hom}}$ durch eine Exziton-Exziton-Stoßverbreiterung. Die Auswirkungen beider Variationen auf die Lochbreite Γ sind jedoch unterschiedlich: Während Δf zu der bekannten Beziehung $\Gamma = 2\gamma_{\text{hom}}$ führt, wirkt sich $\Delta\gamma_{\text{hom}}$ als $\Gamma = \gamma_{\text{hom}}$ aus. Die Autoren konnten anhand der Form des transienten Absorptionssignals zeigen, dass der wesentliche Beitrag zur Nichtlinearität ihrer Lochspektren in $\Delta\gamma_{\text{hom}}$ liegt.^{38,180} Aus der nur sehr kleinen Variation der Lochbreite mit der Anregungsleistung und den im Vergleich zu Kapitel 4.3 um den Faktor ≈ 50 höheren Anregungsintensitäten kann jedoch gefolgert werden, dass die Experimente von Nguyen *et al.* bereits im Sättigungsbereich der transienten Absorption durchgeführt wurden, wo Exziton-Exziton-Streuprozesse dominieren. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 4.12a), dass die hier vorgestellten Experimente in einem Bereich durchgeführt wurden, in dem das transiente Absorptionssignal bis zu einem Wert von $4.0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ linear mit der Impulsfluenz ansteigt. Die in Abbildung 4.2c) verwendete Impulsfluenz von $3.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ entspricht mit einem Absorptionsquerschnitt²³⁸ von $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ pro Kohlenstoffatom und 88 Kohlenstoffatomen pro Nanometer bei einer durchschnittlichen SWNT-Länge⁷⁸ von 250 nm einer Poisson-Verteilung von Exzitonen, in der etwa 35 % der SWNTs mit zwei oder mehr Exzitonen besetzt sind. Bei einer Laserrepetitionsrate von 250 kHz und einer strahlenden Lebensdauer im Nanosekundenbereich^{42,71,78} ist eine Akkumulation von Exzitonen auf den SWNTs unwahr-

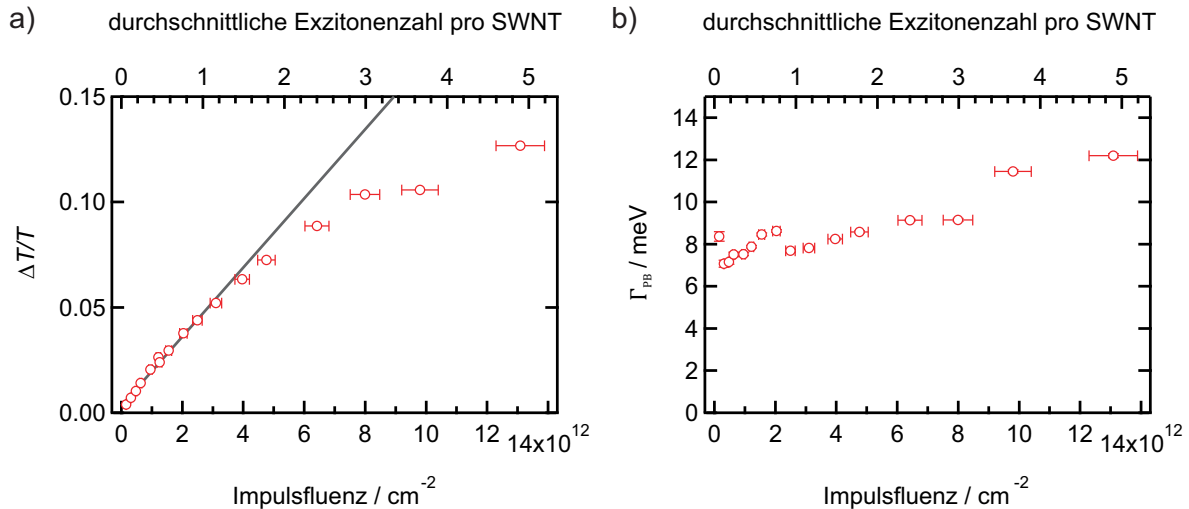


Abbildung 4.12: a) Die Abhängigkeit des maximalen differentiellen Transmissionsignals bei 0.3 ps von der Impulsfluenz F_{pump} ist bis $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ linear. b) Die Lochbreite weist bis $F_{\text{pump}} = 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ nur eine Variation von $\pm 1 \text{ meV}$ um den Mittelwert von 8.1 meV auf.

scheinlich, sodass die Exzitonen mit höherer Wahrscheinlichkeit nichtstrahlend zerfallen, bevor sie wechselwirken. Dies schließt zwar einen Beitrag zur Exziton-Exziton-Wechselwirkung nicht aus, jedoch ist er nach den Argumenten vernachlässigbar klein gegenüber der Änderung der Oszillatorstärke. Wichtiger ist jedoch, dass bis zu einer Photonenflussdichte von $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, was mehr als dem doppelten des verwendeten Werts entspricht, nach Abbildung 4.12b) keine wesentliche Zunahme der Lochbreite zu verzeichnen ist. In diesem Anregungsbereich ist Γ_{PB} innerhalb von $\pm 1 \text{ meV}$ um den Mittelwert von 8.1 meV konstant. Zusammengefasst kann davon ausgegangen werden, dass die transienten Lochbrennexperimente im ungesättigten Bereich durchgeführt wurden und die Variation der Linienbreite mit der Anregungsleistung auf Δf zurückzuführen ist, sodass die Beziehung $\Gamma_{\text{PB}} = 2\gamma_{\text{hom}}$ gilt.

Diskussion von möglichen Artefaktbeiträgen

Nach Kapitel 2.4.4 können in transienten Absorptionsexperimenten einige Artefakte auftreten, die leicht mit dem echten Populationsloch in Form eines Photobleichens verwechselt werden können. Im einfachsten Fall führt auf den Detektor treffendes Anregungsstreulicht zu einer erhöhten Intensität an der spektralen Position der Pumpwellenlänge. In einem degenerierten Anregungs-Abfrage-Experiment wie dem spektralen Lochbrennen erscheint dieses als eine scheinbar erhöhte Transmission, die mit einem spektralen Loch verwechselt werden kann. In den hier vorgestellten Experimenten kann das Streulichtsignal durch Abzug eines transienten Absorptionsspektrums bei negativen Verzögerungszeiten entfernt werden.

Da einige Artefakte polarisationsabhängig auftreten (Kapitel 2.4.4), wird zunächst die Polarisationsabhängigkeit des transienten Absorptionssignals für das spektrale Lochbrennen untersucht. Abbildung 4.13a) zeigt die relative Amplitude des Photobleichens am zeitlichen und spektralen Maximum in Abhängigkeit vom Winkel χ zwischen der linearen Polarisation von Anregungs-

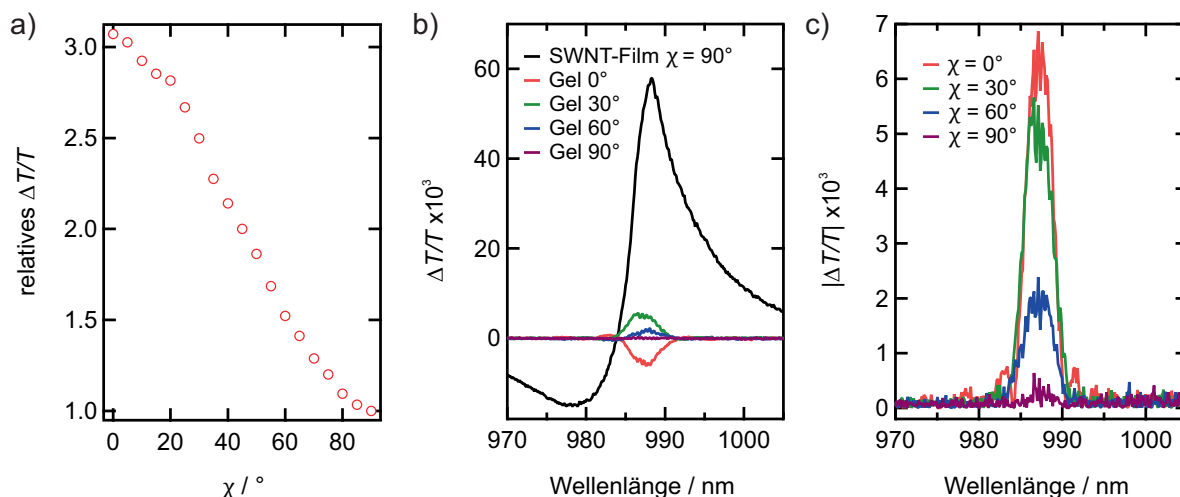


Abbildung 4.13: a) Die Abhängigkeit des transienten Absorptionssignals vom Winkel χ zwischen der linearen Polarisation des Anregungs- und Abfrageimpulses zeigt am Transientenmaximum eine relative Variation um den Faktor 3.1. b) Vergleich der transienten Absorptionsspektren von Gelfilmen mit und ohne SWNTs bei identischen Verzögerungszeiten. Der Beitrag von Artefakten beträgt für $\chi = 90^\circ$ 1%. c) Betrag der transienten Absorptionssignale aus b) für den Gelfilm ohne SWNTs.

und Abfrageimpuls bezüglich der Amplitude bei $\chi = 90^\circ$. Es zeigt sich, dass für $\chi = 0^\circ$, d. h. für parallele Polarisation, das transiente Absorptionssignal um den Faktor 3.1 ansteigt. Ein Faktor von 3 ist das theoretische Maximum bei einer Anisotropie von 0.4 (vgl. Kapitel 2.5.1) und die Ähnlichkeit deutet darauf hin, dass Artefakte, die stärker (oder schwächer) mit χ skalieren, nur einen geringen Beitrag zu $\Delta T/T$ leisten.¹⁶² Dies illustriert auch Abbildung 4.13b), in der das transiente Absorptionssignal für einen Gelfilm ohne SWNTs bei 0.3 ps bei unterschiedlichen χ zusammen mit dem eines SWNT-Gelfilms unter derselben Anregungsleistung für $\chi = 90^\circ$ dargestellt ist. $\Delta T/T$ des Artefakts für $\chi = 90^\circ$ beträgt 1% des SWNT-Signals und 4% für $\chi = 0^\circ$, jedoch mit negativer Amplitude. Nach Abbildung 4.13c) nimmt der Betrag der Artefaktamplitude stärker mit dem Winkel χ ab als $\Delta T/T$. Daraus folgt, dass das in einem reinen Gelfilm gemessene Artefakt gegenüber dem SWNT-Signal für kreuzpolarisierte Impulse vernachlässigbar klein ist. Auch Artefakte durch spektrale Interferenzen (Kapitel 2.4.4) lassen sich für $\chi = 90^\circ$ unter den experimentellen Bedingungen minimieren.

Die bisherige Diskussion schließt jedoch *nicht* die Anwesenheit von Artefakten aus, die bei jedem Winkel χ einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zum transienten Absorptionssignal ergeben. Insbesondere kohärente Impulskopplungen führen auch bei $\chi = 90^\circ$ für langsame Depolarisation zu zusätzlichen Signalen, die im Impuls-Überlappungsbereich nicht ohne Weiteres von der Bleichdynamik getrennt werden können.¹⁵¹ In Kapitel 4.2.3 wurde anhand einer Referenzmessung eines NIR-Farbstoffes bereits auf die Anwesenheit eines solchen Artefakts hingewiesen. Aufgrund der Komplikationen bei der Bestimmung der homogenen Linienbreite von SWNTs in Gelfilmen als Resultat aus möglichen Artefaktbeiträgen bei gleichzeitiger spektraler Diffusion in weniger als 1 ps sowie der hinsichtlich des Anregungsimpulses begrenzten spektralen Auflösung werden die Ergebnisse aus den zeitaufgelösten Experimenten mit stationären Lochbrennexperimenten (Kapitel 4.3) in Zusammenhang gebracht, um eine quantitative Bestimmung der homogenen Linien-

breite zu erhalten.

Die Diskussion der spektralen Diffusion wird durch diese Erkenntnisse jedoch nicht beeinträchtigt, da insbesondere auch nach Überlappung der Impulse eine spektrale Diffusion vorhanden ist und zudem die Lochbrennexperimente unter nichtresonanter Anregung aus Kapitel 4.2.1 zusammen mit den Monte-Carlo-Simulationen aus Kapitel 4.2.2 deutliche Ergebnisse auch außerhalb des Bereichs um den Zeitnullpunkt liefern.

4.2.5 Temperaturabhängigkeit

Bisher wurde die homogene Linienform und die Auswirkung von spektraler Diffusion des ersten Subband-Exzitons auf die Linienform nur in den Extremfällen bei Raumtemperatur und 17 K untersucht. In diesem Kapitel wird der Einfluss der thermischen Energie auf homogene Linienbreiten und die spektrale Diffusion untersucht.

In Kohlenstoffnanoröhren wird eine Exziton-Phonon-Kopplung gefunden, die sich in dem Auftreten von Phononenseitenbanden in Absorption und Emission äußern.^{245,246} Thermische Anregung von Phononen führt bei Kopplung an Exzitonen zu einer thermisch induzierten Dephasierung. Temperaturabhängige Messungen der Dephasierungszeit lassen daher Aussagen über die Exziton-Phonon-Kopplung zu. In PL-Experimenten mit einzelnen SWNTs wurden lineare Abhängigkeiten der PL-Halbwertsbreite von der Temperatur gefunden und mit einer Kopplung an niederenergetische longitudinal-akustische Phononenmoden erklärt.^{247,248} Die Stärke der Kopplung hängt dabei invers vom SWNT-Durchmesser ab.²⁴⁸ Sowohl in stationären Lochbrennexperimenten^{180,228} als auch in Photonenecho-Experimenten⁹² wurden dagegen nichtlineare Temperaturabhängigkeiten beobachtet. Dies deutet hingegen auf einen Beitrag von höherenergetischen Moden wie der radialen Atmungsmode (*engl.*: radial breathing mode, RBM) hin, die erst bei größeren thermischen Energien angeregt werden. Beide Studien liefern abweichende Ergebnisse für das Ausmaß der Dephasierung durch thermische Phononenanregung: So wurde in den Lochbrennexperimenten^{180,228} mit 13 meV eine deutlich stärker ausgeprägte thermische Verbreiterung gefunden verglichen mit 3.5 meV im Photonenechoexperiment⁹² im selben Temperaturbereich. Die schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit im zweiten Fall ist ein Hinweis auf eine schwache Exziton-Phonon-Kopplung. Eine Ursache für diese Abweichung könnte in der spektralen Diffusion liegen, weshalb temperaturabhängiges transientes Lochbrennen durchgeführt wird.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des spektralen Lochbrennens erfolgt durch schmalbandige resonante Anregung eines SWNT-Gelatinefilms bei 987 nm mit einer Impulsfluenz von $F_{\text{pump}} = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ im Temperaturbereich von 14 K bis 293 K. In Abbildung 4.14a) sind die Halbwertsbreiten des Photobleichsignals für einige ausgewählte Temperaturen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls dargestellt. In allen Experimenten wird eine spektrale Diffusion beobachtet, deren Ausmaß von der Temperatur abhängt: Die Verbreiterung des PB $\Delta\Gamma_{\text{PB}}$ nimmt in den ersten 3 ps nach Anregung mit Erhöhung der Temperatur von 14 K auf 293 K von 5.1 meV auf 38.8 meV zu. Dies kann mit der in Kapitel 4.2.1

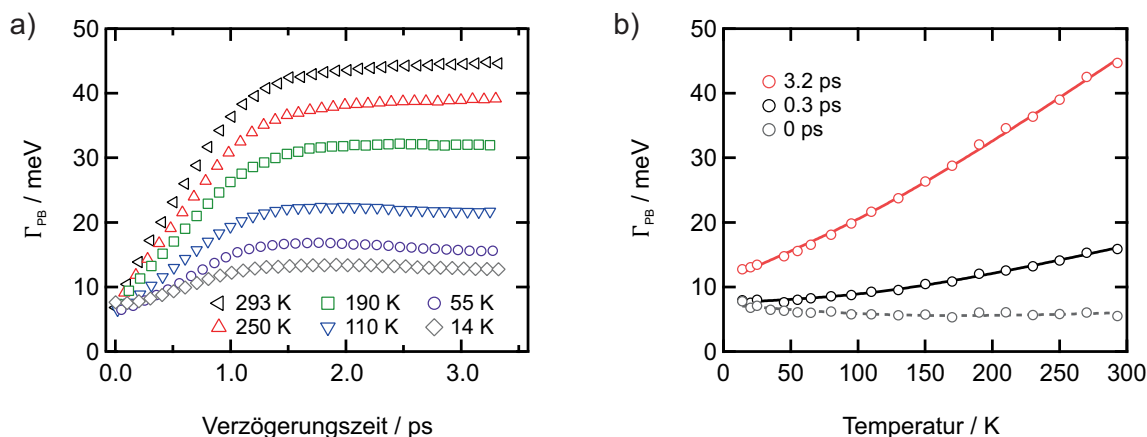


Abbildung 4.14: Temperaturabhängiges transientes Lochbrennen. a) Die verzögerungszeitabhängige Verbreiterung des Photobleichens für ausgewählte Temperaturen zeigt, dass die spektrale Diffusion mit der thermischen Energie zunimmt. b) Die Temperaturabhängigkeiten von Γ_{PB} für 0.3 ps und 3.2 ps weisen aufgrund von SD unterschiedliche Ausprägungen auf. Bei 0 ps treten deutliche Verfälschungen des Verlaufs durch Artefakte in den transienten Absorptionsspektren bei tiefen Temperaturen auf.

postulierten thermischen Aktivierung der Populationsumverteilung erklärt werden. Für alle Temperaturen wird eine ähnliche Dynamik des Anstiegs von Γ_{PB} in 1 ps beobachtet, was einerseits auf eine im Vergleich zur Geschwindigkeit der SD begrenzten Zeitauflösung zurückgeführt werden kann. Andererseits wurde zur Erklärung der schnellen bathochromen spektralen Diffusion nach nichtresonanter Anregung energetisch oberhalb des Absorptionsmaximums in Kapitel 4.2.1 eine barrierefreie energetisch abwärts gerichtete Populationsumverteilung diskutiert. Ein solcher Prozess würde auch bei tiefen Temperaturen und resonanter Anregung zu einer spontanen spektralen Diffusion führen. In Abbildung 4.14b) ist derselbe Datensatz aus Abbildung 4.14a) als Temperaturabhängigkeit von Γ_{PB} dargestellt und verdeutlicht, dass diese in Anwesenheit von SD nicht nur die Kopplung an Phononen widerspiegelt, sondern zu einem erheblichen Teil die Temperaturabhängigkeit der SD. Für 0.3 ps wird eine thermische Verbreiterung von 7.9 meV bei Erhöhung der Temperatur von 14 K auf 293 K gefunden, während sie bei 3.2 ps 32.0 meV beträgt. Aus der bisherigen Diskussion der SD wird deutlich, dass letzterer Wert wesentlich durch die thermische Aktivierung der SD beeinflusst wird.

Für alle untersuchten Zeitbereiche wird eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit gefunden, die mit Gleichung 4.1 angepasst werden kann. Für frühe Verzögerungszeiten von 0.3 ps^e werden folgende Parameter gefunden: Eine auf 0 K extrapolierte PB-Breite von $\Gamma_0 = (7.5 \pm 0.1)$ meV, eine Steigung von $a = (12.4 \pm 1.8)$ $\mu\text{eV K}^{-1}$ und $b = (17.8 \pm 1.7)$ meV. Hierbei wurde die Energie der Phononenmode E_0 auf 38.3 meV beschränkt, was der Frequenz der RBM für (6,5)-SWNTs entspricht.²⁷ Ohne diese Einschränkung liefert die Anpassung die Parameter: $\Gamma_0 = (7.7 \pm 0.2)$ meV, $a = (4.9 \pm 5.4)$ $\mu\text{eV K}^{-1}$, $b = (12.0 \pm 2.3)$ meV und $E_0 = (25.5 \pm 5.6)$ meV. Es kann aufgrund der Ähnlichkeit der Werte geschlossen werden, dass die Nichtlinearität der Temperaturabhängigkeit durch Kopplung an die RBM verursacht wird. Die Parameter sind in derselben Größenord-

^eTransiente Absorptionsspektren zu Verzögerungszeiten < 0.3 ps werden in der Auswertung nicht berücksichtigt, da bei tiefen Temperaturen Artefakte in den transienten Absorptionsspektren zu einer Verfälschung der PB-Halbwertsbreite führen.

nung wie Werte aus früheren Studien, die mittels stationärem Lochbrennen und Photonenecho-Experimenten bestimmt wurden.^{92,180} Größere Abweichungen zu den Messungen von Graham *et al.*⁹² ergeben sich für den Krümmungsparameter b , den die Autoren mit $b = (250 \pm 180) \text{ meV}$ angeben. Im Vergleich zu den Lochbrennexperimenten von Nguyen *et al.*¹⁸⁰ wird eine um den Faktor 2.6 kleinere Steigung a gefunden. Eine Ursache ist hier wieder in der spektralen Diffusion zu suchen, die den Vergleich der beiden Experimente erschwert, wie an den Parametern der Temperaturabhängigkeit der Lochbreite bei 3.2 ps deutlich wird: Hier werden für die Anpassung die Parameter $\Gamma_0 = (10.9 \pm 0.3) \mu\text{eV K}^{-1}$, $a = (93.3 \pm 3.7) \mu\text{eV K}^{-1}$, $b = (25.1 \pm 3.6) \text{ meV}$ mit fester E_0 wie oben erhalten. Neben einem höheren γ_0 nimmt auch die Steigung a um den Faktor 7.5 zu, was als Hinweis darauf gesehen wird, dass bei späten Verzögerungszeiten der größte Beitrag durch spektrale Diffusion verursacht wird.

Einen Beitrag zur Dephasierung und deren Temperaturabhängigkeit leistet nach Kapitel 2.2.2 auch die Populationsrelaxationszeit T_1 . Für (7,6)-SWNTs wurden PL-Zerfallszeiten von etwa 280–210 ps bei Erhöhung der Temperatur von 5 K auf 290 K gefunden.²⁴⁹ Für (9,4)-SWNTs geben Berger *et al.* interne Zerfallszeiten unter Berücksichtigung der Röhreninhomogenität von etwa 250–50 ps für eine ähnliche Temperaturerhöhung an.²⁵⁰ Die Werte für T_1 entsprechen Beiträgen zur homogenen Linienbreite in der Größenordnung von 2–13 μeV , was um 3 Größenordnungen geringer als die gemessenen Lochbreiten ist. Es kann daher gefolgert werden, dass der Beitrag der Populationsrelaxationszeit zur Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar klein ist. Die homogene Linienbreite wird demnach im Wesentlichen durch Kopplung an Phononenmoden bestimmt, während spektrale Diffusion zu einer zusätzlichen Verbreiterung führt.

4.2.6 Inkohärentes 2D-Lochbrennen

In einem 2D-Spektrum werden zwei Frequenzachsen miteinander verknüpft: Die Abfrageenergie wird in Abhängigkeit von der Anregungsenergie dargestellt. Das gesamte 2D-Spektrum wird durch eine Sequenz von 3 Laserimpulsen erhalten, wie im Folgenden bildhaft beschrieben wird: Der erste Impuls induziert eine Oszillation der Ladungen, die nach einer Periode τ durch einen zweiten Impuls in Abhängigkeit von der Oszillationsfrequenz und τ verstärkt oder abgeschwächt werden kann. Der dritte Impuls regt nach einer weiteren Zeitdauer T die Moleküle an und ein mit τ_2 abklingendes emittiertes Feld wird zeitabhängig detektiert. Die Entwicklung der Dichtematrix mit der Impulssequenz kann dargestellt werden als:²⁵¹

$$\begin{pmatrix} \rho_{00} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{Impuls 1}} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{01} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_{\tau} \xrightarrow{\text{Impuls 2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \rho_{11} \end{pmatrix}_T \xrightarrow{\text{Impuls 3}} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \rho_{10} & 0 \end{pmatrix}_{\tau_2} .$$

Der erste Impuls regt demnach eine Kohärenz an, der zweite eine Population und der dritte Impuls wandelt die Population wieder in eine Kohärenz um. Die Fourier-Transformation des Abklingverhaltens des emittierten Feldes liefert das Frequenzspektrum. Bei Variation von τ werden die Signale in diesem Spektrum moduliert und die Fourier-Transformation bezüglich τ liefert das

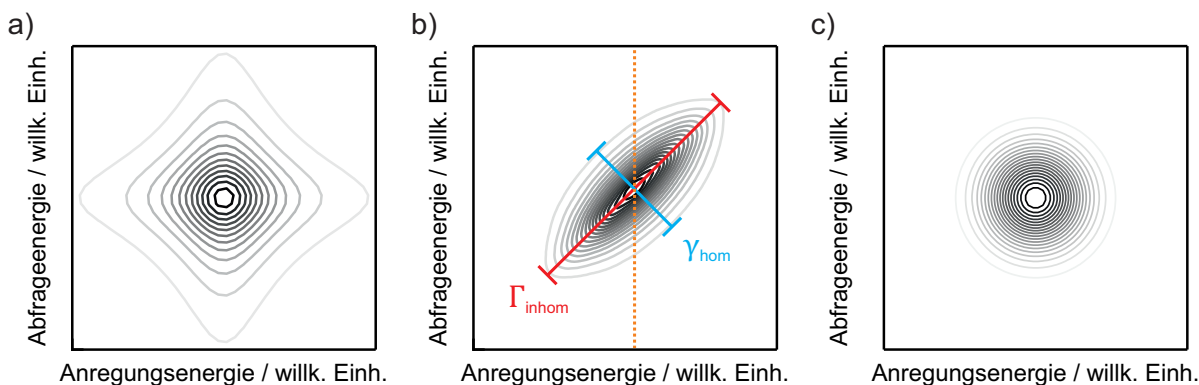


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des 2D-Spektrums eines hauptsächlich a) homogen und b) inhomogen sowie durch c) spektrale Diffusion verbreiterten Übergangs eines Zweiniveausystems. Durch schmalbandige Anregung in einem transienten Absorptionsexperiment werden Schnitte durch die Anregungsenergieachse erhalten (orange gestrichelte Linie in b). Für Anregung aller Übergänge wird stattdessen die Projektion des 2D-Spektrums auf die Abfrageenergieachse gemessen.

2D-Spektrum.²⁵² Die Impulssequenz entspricht der 3PEPS-Sequenz aus Kapitel 2.2.4, mit dem Unterschied, dass hier die Frequenzachse durch interferometrische Kombination des emittierten Feldes mit einem bekannten Impuls (lokaler Oszillator) bestimmt wird.²⁵¹ Durch Variation der Populationsdauer T wird die Zeitachse eingeführt. Ein solches 2D-Spektrum enthält neben den Diagonalelementen, die unterschiedlichen Moden oder Eigenzuständen zugeordnet werden können, auch Nichtdiagonalelemente, die ihre Kopplungen beschreiben.²⁵³ Wird ein einzelnes Maximum im 2D-Spektrum betrachtet, gilt ein analoger Zusammenhang: Entlang der Diagonalen wird die inhomogene Linienbreite Γ_{inhom} beobachtet, während die Antidiagonale die homogene Linienbreite γ_{hom} charakterisiert.^{251,253,254} Spektrale Diffusion führt zu einer zeitabhängigen Veränderung des zunächst durch inhomogene Linienverbreiterung asymmetrischen 2D-Profiles (Abbildung 4.15b) zu einem symmetrischen Profil (Abbildung 4.15c).²⁵¹ So können neben der Liniennorm und dem Verhältnis von $\Gamma_{\text{inhom}}/\gamma_{\text{hom}}$ über die Zeitabhängigkeit des 2D-Spektrums auch spektrale Diffusionsprozesse beobachtet werden. In einem transienten Absorptionsexperiment mit spektral breitbandigen Impulsen wird die Projektion des 2D-Spektrums auf die Abfragefrequenz-Achse erhalten, sodass Informationen bezüglich der Anregungsfrequenz verloren gehen. In einer abgewandelten Form kann die Auflösung bezüglich der Anregungsfrequenz dennoch eingeführt werden: Da ein transientes Lochbrennspektrum einen Schnitt parallel zur Abfrageenergieachse darstellt, kann das inkohärente 2D-Spektrum durch Variation der Anregungsenergie über den Spektralbereich des betreffenden Übergangs bestimmt werden.

Das auf diese Weise erhaltene 2D-Spektrum unterscheidet sich grundsätzlich von einem Fourier-Transform(FT)-2D-Spektrum. So resultiert die breitbandige Anregung mehrerer Übergänge in einem FT-2D-Experiment darin, dass Impuls 2 den Grundzustand mit weiteren angeregten Zuständen verknüpft. Dies führt zu einer Kohärenz zwischen den beiden Zuständen.²⁵¹ Solche Kohärenzen werden dagegen in dem durch Variation der Anregungsenergie als Schnitte zusammengesetzten 2D-Spektrum nicht erzeugt, weshalb dieses als inkohärentes 2D-Spektrum bezeichnet wird.

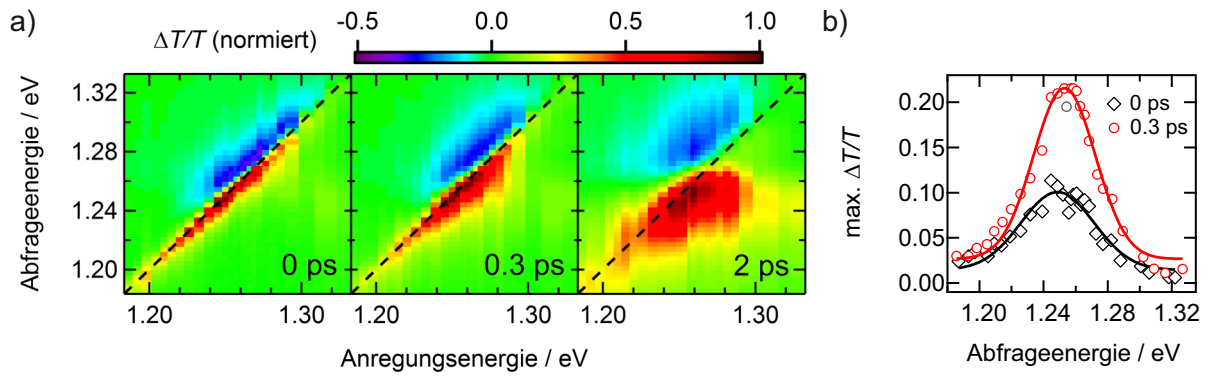


Abbildung 4.16: a) Inkohärente 2D-Spektren eines SWNT-Gelfilms für drei exemplarische Verzögerungszeiten. Für 0 ps befinden sich die Signale entlang der schwarz gestrichelten Diagonalen. Mit zunehmender Verzögerungszeit verlagert sich das Gewicht des PB aufgrund spektraler Diffusion von der Diagonalen zu kleineren Energien und die Verbreiterung wird sichtbar. b) Bestimmung der inhomogenen Linienbreite durch Anpassung des Diagonalsignals mit einer Gauß-Funktion. Im Fall der Daten bei 0.3 ps wurde der grau markierte Punkt nicht in die Anpassung einbezogen. Bei 0 ps wird $\Gamma_{\text{inhom}} = (54 \pm 5)$ meV und bei 0.3 ps $\Gamma_{\text{inhom}} = (45 \pm 2)$ meV erhalten.

Inkohärente 2D-Spektren werden durch transiente Lochbrennexperimente bei Variation der Anregungswellenlänge erhalten. Die Anregungsimpulsfluenz beträgt $F_{\text{pump}} = (5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bei paralleler linearer Polarisierung von Anregungs- und Abfrageimpuls. Die Variation der Wellenlänge durch Verdrehung der Bandpassfilter führt zu einer Verbreiterung der Anregungsspektren bei kleineren Anregungswellenlängen und damit zu einer Variation der spektralen Anregungsdichte. Die maximale Verbreiterung beträgt im Bereich 987–930 nm 17 % und für 1045–988 nm 47 %. Die einzelnen transienten Absorptionsmessungen eines (6,5)-SWNT-Gelfilms bei Raumtemperatur werden nach Korrektur des Zeitnullpunktes für verschiedene Verzögerungszeiten zusammengesetzt. Dabei wird eine unterschiedliche Anregungsleistung für die beiden Anregungsbereiche ober- und unterhalb von 987 nm durch Skalierung der Spektren auf dieselbe Signalintensität am Schnittpunkt der beiden Bereiche bei 987 nm berücksichtigt.

Die so erhaltenen inkohärenten 2D-Spektren sind in Abbildung 4.16a) für drei exemplarische Verzögerungszeiten dargestellt. Bei 0 ps sind die transienten Absorptionssignale aufgrund der inhomogenen Verbreiterung entlang der Diagonalen ausgerichtet und sind in Antidiagonalrichtung vergleichsweise schmal. Mit zunehmender Verzögerungszeit wird einerseits eine Verbreiterung in Antidiagonalrichtung beobachtet und zudem findet eine Rotverschiebung des Photobleichsignals statt, die sich als eine Abweichung von der Diagonalen äußert. Beide Beobachtungen sind eine Folge der spektralen Diffusion und Letzteres führt zu einer Verfälschung bei der Bestimmung der inhomogenen Linienbreite Γ_{inhom} . Daher werden diese bei frühen Verzögerungszeiten bestimmt, wie in Abbildung 4.16b) dargestellt: Das für die jeweilige Verzögerungszeit maximale transiente Absorptionssignal, das sich für 0 ps und 0.3 ps entlang der Diagonalen befindet, ist gegen die Anregungsenergie aufgetragen. Eine Anpassung mit einer Gauß-Funktion liefert daher die inhomogene Verbreiterung. Für 0 ps wird $\Gamma_{\text{inhom}} = (54 \pm 5)$ meV und für 0.3 ps $\Gamma_{\text{inhom}} = (45 \pm 2)$ meV erhalten. Die Linienbreiten sind in der Größenordnung der Absorptionslinienbreite von (62.2 ± 0.3) meV und bestätigen daher das Ergebnis, dass die exzitonischen Übergänge in SWNTs von inhomogener Verbreiterung dominiert werden.

4.3 Stationäres spektrales Lochbrennen

Zur Vergleichbarkeit der homogenen Linienbreiten aus Kapitel 4.2 werden Lochbrennexperimente unter CW-Anregung durchgeführt. In diesem Fall können deutlich niedrigere Anregungsfluenzen verglichen mit gepulster Anregung erreicht werden, deren Maximalfluenz von der Impulslänge bestimmt ist und für die Experimente in Kapitel 4.2 im Bereich von 1 MW cm^{-2} liegt. Zudem ist die spektrale Breite des Anregungslasers mit $< 0.4 \text{ meV}$ deutlich kleiner als die homogene Linienbreite. Andererseits ist in diesen Experimenten keine direkte Beobachtung und damit Berücksichtigung der spektralen Diffusion möglich, da es sich um eine quasi-Gleichgewichtsmethode im Hinblick auf eine spektrale Relaxation handelt. Die Anregung erfolgt mit einer Zentralwellenlänge von 980.7 nm und ist damit 16.5 meV blauverschoben zum Absorptionsmaximum der verwendeten Probe bei 994 nm . Aus den nichtresonanten Messungen aus Kapitel 4.2.1 wird daher eine temperaturabhängige spektrale Diffusion zu größeren Wellenlängen erwartet. Daher soll im folgenden Kapitel zunächst die Temperaturabhängigkeit der Lochbrennspektren untersucht werden.

4.3.1 Temperaturabhängigkeit

Lochbrennspektren unter kontinuierlicher Anregung bei 980.7 nm mit einer Anregungsleistung von 2.9 W cm^{-2} sind in Abbildung 4.17a) zusammen mit dem Laserspektrum dargestellt. Bei Raumtemperatur ist das Differenzspektrums hinsichtlich Linienform und -position ähnlich wie bei resonanter, gepulster Anregung bei späten Verzögerungszeiten (vgl. Abbildung 4.2a), wobei das PA-Merkmal schwächer ausgeprägt ist. Die Ähnlichkeit kann im Rahmen der bisherigen Erkenntnisse mit der spektralen Diffusion erklärt werden: Bei Raumtemperatur ist die thermische Energie für die Population groß genug, um Energiebarrieren in der Energielandschaft zu überwinden. Die beobachtete Linienform wird daher im Wesentlichen durch die spektrale Diffusion bestimmt. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 130 K ist neben einer deutlichen Verschmälerung der spektralen Löcher auch ein nahezu resonantes PA-Merkmal und ein schwaches, breitbandiges PB, das rotverschoben zum spektralen Loch erscheint, sichtbar. Die spektrale Verschiebung dieses schwachen PB-Merkmals liegt bei $(19 \pm 7) \text{ meV}$, wobei kein eindeutiger temperaturabhängiger Trend erkennbar ist. Phononenseitenbanden, die durch Kopplung an Gitterschwingungen der Matrix hervorgerufen werden, können dieses schwache, breitbandige PB nicht erklären, da sie blauverschoben sein müssten.⁹⁹ Zudem findet eine Blauverschiebung des schmalbandigen PB-Merkmals in Richtung der Anregungsintensität mit abnehmender Temperatur statt. Eine mögliche Erklärung für die Form der Lochbrennspektren bei Temperaturen $\lesssim 130 \text{ K}$ liegt in der frustrierten SD, bei der das Quasi-Gleichgewicht der Populationsverteilung in einer inhomogenen Energielandschaft aufgrund der geringeren thermischen Energie nicht mehr erreicht wird. Ein breitbandiges PB könnte in diesem Bild einer Subpopulation entsprechen, für die auch bei tiefen Temperaturen das Erreichen einer Quasi-Gleichgewichtsverteilung noch möglich ist, während das schmalbandige PB eine Subpopulation repräsentiert, die aufgrund der abnehmenden

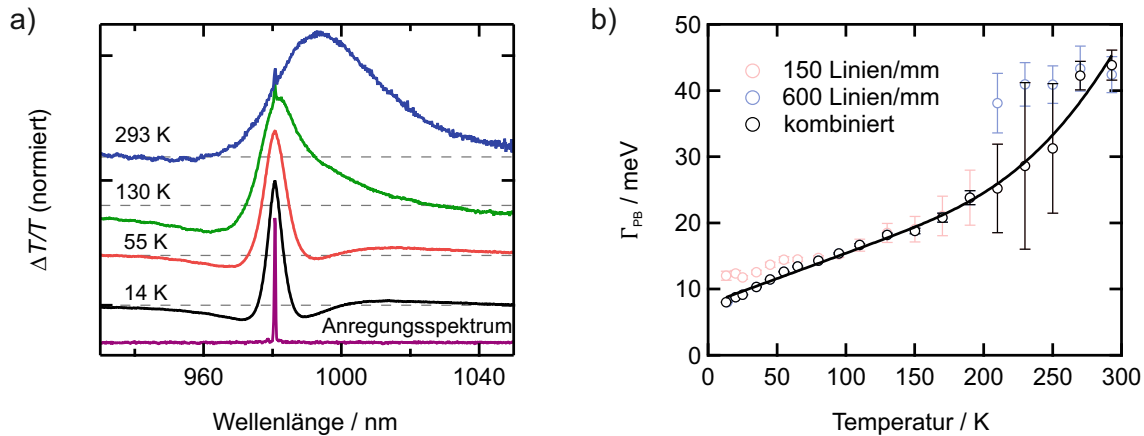


Abbildung 4.17: a) Normierte Differenzspektren zu ausgewählten Temperaturen für das CW-Lochbrennen sowie das Anregungsspektrum des Diodenlasers. Die gestrichelten grauen Linie stellen jeweils die Basislinie $\Delta T/T = 0$ dar. b) Temperaturabhängigkeit der spektralen Lochbreiten für zwei verschiedene Detektionsbereiche, die durch das gewählte Gitter des Spektrographen festgelegt sind, sowie deren Kombination.

thermischen Energie in Potenzialbereichen oberhalb des Gleichgewichts gefangen ist. Da das Absorptionsmaximum 18 meV rotverschoben gegenüber der Anregung ist, ähnelt die Situation den Experimenten unter nichtresonanter gepulster Anregung aus Kapitel 4.2.1 und die Spektralform mit zwei PB-Beiträgen kann analog verstanden werden. Die Amplitudenverhältnisse der PB-Merkmale sind jedoch grundlegend unterschiedlich, da es sich hier um ein CW-Experiment handelt. Das PA-Merkmal mit negativer Amplitude wurde bereits in der Literatur beschrieben und mit Absorptionen von gebundenen S_1 -Exzitonen zu ungebundenen S_1 - oder gebundenen S_2 -Zuständen erklärt.¹⁸⁰ Möglicherweise hat das Signal dieselbe Natur wie das in transienten Absorptionsexperimenten beobachtete PA-Merkmal, welches mit einer Verschiebung des Absorptionsspektrums aufgrund des ladungsinduzierten Stark-Effekts^{235,236} in Verbindung gebracht wird (siehe auch Kapitel 7).

Die Temperaturabhängigkeit des resonanten PB-Merkmals ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Aufgrund des begrenzten Detektionsbereichs bei Benutzung eines Gitters mit 600 Linien/mm werden für die Auswertung oberhalb von 190 K Lochbrennspektren herangezogen, die mit einem Gitter mit 150 Linien/mm aufgenommen wurden. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit ähnelt qualitativ jenem bei späten Verzögerungszeiten unter gepulster Anregung aus Kapitel 4.2.5, auch wenn sich quantitative Abweichungen ergeben. Die Anpassung mit Gleichung 4.1 ergibt die Parameter: $\Gamma_0 = (7.8 \pm 0.7) \text{ meV}$, $a = (76 \pm 8) \mu\text{eV K}^{-1}$ und $E_0 = (126 \pm 32) \text{ meV}$. Der nichtlineare Term ist über den Parameter b mit einer Unsicherheit behaftet, die sich im Wesentlichen aus der Überlagerung mit dem breitbandigen PB im Lochbrennspektrum ergibt. Für $T \leq 150 \text{ K}$ kann die Temperaturabhängigkeit daher auch linear angepasst werden und es werden die Größen $\Gamma_0 = (7.5 \pm 0.3) \text{ meV}$, $a = (81 \pm 3) \mu\text{eV K}^{-1}$ erhalten. Die auf 0 K extrapolierte Lochbreite stimmt gut mit der Messung bei gepulster Anregung und 0.3 ps Verzögerungszeit überein, während der lineare Anstieg a in der Größenordnung der Temperaturabhängigkeit bei 3.2 ps liegt. Diese qualitative Übereinstimmung kann mit der spektralen Diffusion erklärt werden, die mit zunehmender Temperatur einen größeren Beitrag zur spektralen Lochbreite leistet. Bei tiefen Temperaturen

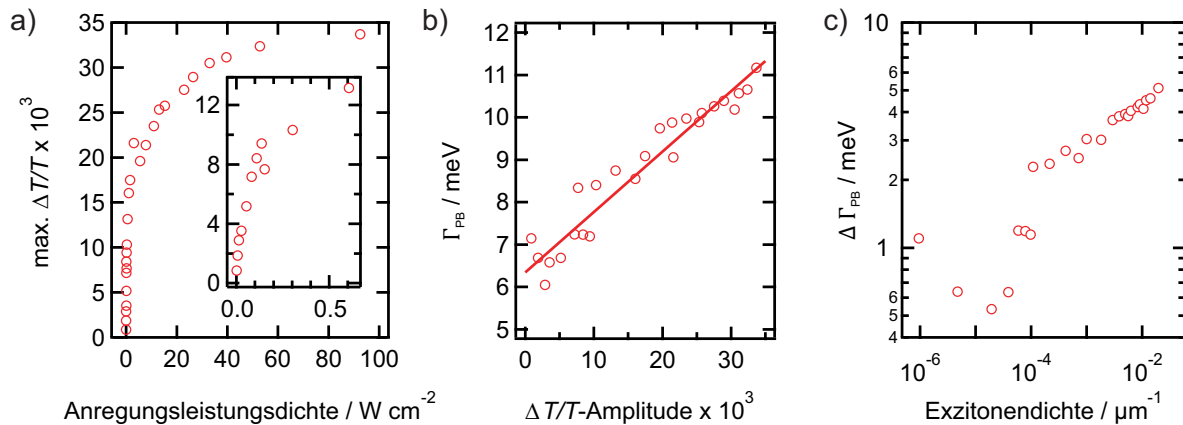


Abbildung 4.18: Stationäres spektrales Lochbrennen bei 25 K. a) Abhängigkeit der Amplitude des spektralen Lochs eines SWNT-Gelfilms von der Anregungsleistungsdichte. Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Bereichs niedriger Anregungsleistungen. b) Durch Extrapolation der bestimmten Lochbreite auf eine Amplitude von $\Delta T/T = 0$ wird eine homogene Linienbreite von $\gamma_{\text{hom}} = 1/2 \Gamma_{\text{PB}} = (3.2 \pm 0.1) \text{ meV}$ erhalten. c) Änderung der Lochbreite bezogen auf die kleinste gemessene Lochbreite $\Delta \Gamma_{\text{PB}}$ mit der Exzitonendichte.

und niedrigen Anregungsleistungen kann das stationäre Lochbrennen umgekehrt einen Vergleich zu der im transienten Lochbrennexperiment bestimmten homogenen Linienbreite liefern, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

4.3.2 Leistungsabhängigkeit

Die Bestimmung der homogenen Linienbreite bei Minimierung der spektralen Diffusion erfolgt durch spektrales Lochbrennen bei 25 K. Zur Berücksichtigung der Leistungsverbreiterung wird zunächst der lineare Bereich des Lochbrennsignals durch Variation der Anregungsleistung bestimmt. In Abbildung 4.18a) ist die Abhängigkeit der Amplitude des spektralen Lochs von der Anregungsleistungsdichte P_{pump} dargestellt. Um den Einfluss von Streulichtbeiträgen zu minimieren, werden die Maximalamplituden des Differenzspektrums aus einer Anpassung mit drei Lorentz-Komponenten gewonnen, wobei der Bereich von $\pm 1 \text{ meV}$ um die Anregungswellenlänge in der Anpassung mit Null gewichtet wird. Die Amplitude des spektralen Lochs ist sublinear von der Anregungsleistungsdichte abhängig und wie der Einsatz in Abbildung 4.18 zeigt, findet sich im Rahmen des Messbereichs kein linearer Bereich. Eine solche sublineare Leistungsabhängigkeit kann ihre Ursache in einem Relaxationsprozess haben, der nichtlinear von der Anzahl der beteiligten Teilchen abhängt. So wurde in Lochbrennspektren von GaN/AlN-Quantenpunkten eine Leistungsabhängigkeit gefunden, die mit der Quadratwurzel der Leistung skaliert.²⁵⁵ Als Erklärung geben die Autoren einen Elektron-Elektron-Streuprozess nach dem Auger-Typ als den dominanten Populationsrelaxationsprozess an, dessen Effizienz quadratisch von der Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand abhängt.

Um aus den Lochbrennspektren homogene Linienbreiten ohne Einfluss der Leistungsverbreiterung zu gewinnen, wird die Abhängigkeit der Lochbreite Γ_{PB} von der Amplitude auf Null extrapoliert. Dies ist in Abbildung 4.18b) dargestellt und liefert eine lineare Abhängigkeit. Die auf

eine Amplitude von $\Delta T/T = 0$ extrapolierte homogene Linienbreite bei 25 K beträgt $\gamma_{\text{hom}} = 1/2 \Gamma_{\text{PB}} = (3.2 \pm 0.1) \text{ meV}$. Im Vergleich mit in der Literatur bestimmten Lochbreiten von 6 meV findet sich bei Berücksichtigung von $\gamma_{\text{hom}} = 1/2 \Gamma_{\text{PB}}$ eine bemerkenswert gute Übereinstimmung. Diese Koinzidenz überrascht allerdings auch, da der von Nguyen *et al.*^{38,180} bestimmte Wert bei einer Temperatur von 10 K und um Größenordnungen höheren Anregungsleistungsdichten ermittelt wurde. Möglicherweise kommen hier zwei gegenläufige Effekte zum Tragen: Einerseits führt die um 15 K höhere Temperatur in den hier vorgestellten Messungen nach Kapitel 4.3.1 zu einer Erhöhung der Lochbreite von 1.1 meV. Andererseits berücksichtigen die hier gezeigten Experimente die Leistungsverbreiterung im Bereich niedriger Anregungsleistungsdichten, wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht.

Insbesondere die Variation der Lochbreite $\Delta \Gamma_{\text{PB}}$ in Abhängigkeit von P_{pump} weist hier jedoch deutliche Abweichungen im Vergleich zu den Experimenten von Nguyen *et al.* auf.^{38,180} Zur Illustration wird P_{pump} in eine stationäre Exzitonendichte n^{-1} umgerechnet:³⁸

$$n^{-1} = \frac{\sqrt{4Gk_A + k_R^2} - k_R}{2A}, \quad (4.6)$$

mit G als Exziton-Bildungsrate, k_A als Auger-Annihilationsrate und k_R als Rekombinationsrate. Weiterhin gilt: $G = \eta \sigma L P_{\text{pump}} / E_0$, wobei $\eta = 0.5$ ein Polarisationsanpassungsfaktor für zufällig verteilte SWNTs, σ der Absorptionsquerschnitt für den S_1 -Übergang der (6,5)-SWNT, L die SWNT-Länge, P_{pump} die Laserleistung und E_0 die Anregungsenergie ist. Mit $k_A = A/L$ wird der Term $G \cdot k_A$ unabhängig von L und die Exzitonendichten in Abbildung 4.18c) können mit bekannten Parametern für den Absorptionsquerschnitt²³⁸ $\sigma = 1.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$, die Auger-Rate³⁸ $A = 0.27 \mu\text{m ps}^{-1}$ und $E_0 = 2.03 \cdot 10^{-7} \text{ W ps}$ berechnet werden. Es fällt auf, dass die Variation der spektralen Lochbreite bei um 3 Größenordnungen geringeren Exzitonendichten im Vergleich zu Nguyen *et al.*^{38,180} um 1–2 Größenordnungen höher sind. Sättigungseffekte können die große Diskrepanz nicht erklären, da auch für Anregungsdichten, die jenen von Nguyen *et al.* entsprechen, noch relative Variationen der spektralen Lochbreite von ca. 0.5 meV gefunden werden. Die verwendete Auger-Rekombinationsrate liegt in derselben Größenordnung wie der von Koyama *et al.*²⁵⁶ für (6,4)-SWNTs bestimmte Wert von $0.43 \mu\text{m ps}^{-1}$, der aus dem Sättigungsverhalten in leistungsabhängigen transienten Absorptionsexperimenten ermittelt wurde. Eine generelle Überschätzung des Auger-Rekombinationsprozesses durch Gleichung 4.6 ist denkbar, da davon ausgegangen werden kann, dass bei geringen Anregungsdichten der Auger-Prozess nahezu vernachlässigbar ist. Der von Nguyen *et al.* verwendete Absorptionsquerschnitt $\sigma = 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$ ist um einen Faktor 5 geringer als der hier genutzte. Einen Einfluss hat auch die Methode der Bestimmung von Γ_{PB} , welche die Autoren aus der Halbwertsbreite des differentiellen Transmissionssignals erhalten, während in dieser Arbeit stets eine Anpassungsfunktion aus geeigneten Linienprofilen genutzt wird. Die Ursache solcher Abweichungen liegt in der expliziten Berücksichtigung der überlappenden Signalbeiträge, wie weiter oben diskutiert. In der Tat liefern die auf eine Angabe der Halbwertsbreite des $\Delta T/T$ -Maximums bezogene Lochbreiten FWHM_{PB} kleine-

re Werte: So werden im Bereich sehr niedriger Anregungsleistungen $\text{FWHM}_{\text{PB}} = 5.8 \text{ meV}$ und bei hohen Anregungsleistungen $\text{FWHM}_{\text{PB}} = 7.7 \text{ meV}$ gefunden. Die deutlich kleinere Differenz führt nach dieser Methode zu einer schwächer ausgeprägten Leistungsabhängigkeit der homogenen Linienbreite. Aber auch diese Variationen mit der Anregungsleistung sind noch immer um mehr als eine Größenordnung größer – bei geringerer Exzitonendichte – verglichen mit den Ergebnissen von Nguyen *et al.*^{38,180} Letztlich kann die Ursache der unterschiedlichen Ausprägungen der Anregungsleistungs-abhängigen Lochbreitenvariation nicht abschließend geklärt werden.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch zeitaufgelöstes spektrales Lochbrennen konnte erstmals die Dynamik der spektralen Diffusion von (6,5)-SWNTs in Gelatinefilmen auf der sub-Pikosekundenzeitskala untersucht werden. Es wurden homogene Linienbreiten von 3.6 meV bei Raumtemperatur bestimmt, was bedeutet, dass der wesentliche Beitrag zur Absorptionslinienbreite mit $> 99\%$ eine inhomogene Verbreiterung ist. Mittels transients Lochbrennexperimente unter resonanter und nichtresonanter Anregung bei Raumtemperatur und 17 K konnte eine spektrale Diffusion auf der sub-Pikosekunden-Zeitskala nachgewiesen werden, die einer Exzitonendiffusion in einer inhomogenen Potenzialenergielandschaft zugeschrieben werden kann. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Populationsumverteilung je nach energetischer Relaxationsrichtung ein barrierefreier oder thermisch aktivierter Prozess ist. Durch Kontrollexperimente konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Dynamik der spektralen Diffusion eine herausragende Eigenschaft dieser nanoskaligen Materialien ist, die in einem organischen Farbstoff in der Art nicht beobachtet wird. Darüber hinaus konnten damit Anteile von kohärenten Impulskopplungen zum Lochbrennspektrum identifiziert werden, die potenziell die Bestimmung der homogenen Linienbreite erschweren. Monte-Carlo-Simulationen konnten den Mechanismus einer Diffusion in einer Potenziallandschaft durch die qualitativ gute Reproduktion der experimentellen Daten bestätigen. Mittels einer Kalibrierung der Simulationszeit anhand experimenteller transients Absorptionsspektren konnte die Plateaubreite mit nahezu konstanter Energie in der Potenziallandschaft aus der Rate $4D/\Delta x^2 = (12.10 \pm 0.35) \text{ ps}^{-1}$ unter Annahme von Diffusionskonstanten zwischen $1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zu $5.8 - 18.2 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Die Zeit, die für einen Sprung zum nächsten Gitterplatz benötigt wird, beträgt im Rahmen dieser Simulation 0.1 ps .

Temperaturabhängige transiente Lochbrennexperimente zeigten, dass die Nichtlinearität der thermischen homogenen Linienverbreiterung durch eine Kopplung an die radiale Atmungsphonenmode hervorgerufen wird, während der lineare Beitrag bei späten Verzögerungszeiten nach optischer Anregung mit der thermisch aktivierten spektralen Diffusion zu erklären ist. Stationäre Lochbrennexperimente bestätigen den allgemeinen Trend der Temperaturabhängigkeit und lieferten komplementäre Ergebnisse für die homogene Linienbreite. Für die Abhängigkeit der homogenen Linienbreite von der Anregungsleistung bei 25 K wurden Variationen gefunden die mehr als eine Größenordnung größer sind, als in der Literatur diskutiert. Die Ursache für diese

Abweichung konnte abschließend nicht geklärt werden.

Die Auswirkung der spektralen Diffusion auf inkohärente 2D-Spektren wurde durch transientes Lochbrennen unter Variation der Anregungsenergie untersucht. Es zeigte sich, dass sich die Dynamik der spektralen Diffusion in der zeitabhängigen Entwicklung der 2D-Spektren widerspiegelt. Die inhomogene Linienbreite konnte daraus bei frühen Verzögerungszeiten zu (54 ± 5) meV abgeschätzt werden.

Die Dynamik der spektralen Diffusion könnte zukünftig mittels kohärenter FT-2D-Spektroskopie mit einer noch höheren Zeitauflösung untersucht werden. So werden beispielsweise spektrale Relaxationsprozesse zugänglich, die innerhalb der ersten 500 fs stattfinden. Offene Fragen bestehen auch bezüglich des Mechanismus der Exzitonendiffusion im Bezug auf die SD: Aufgrund der geringen homogenen Linienbreite verglichen mit der inhomogenen Verbreiterung und der kleinen Stokes-Verschiebung haben in einem Förster-Transfer Energievariationen starken Einfluss auf die Transfargeschwindigkeit, da dieser Mechanismus eine spektrale Überlappung von Absorption- und Emissionsspektrum erfordert. Eine gezielte Variation der Energielandschaft könnte hier weitere Einsichten liefern.

5 PL-Eigenschaften und Quantenausbeuten von (6,5)-SWNTs

Die Photolumineszenz gehört zu den am häufigsten untersuchten photophysikalischen Eigenschaften von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren. Aufgrund der charakteristischen Kombination von S_1 - und S_2 -Übergangsenergien können halbleitende SWNTs in Mischungen unterschiedlicher Nanorohrspezies mittels PLE-Spektroskopie identifiziert werden.^{27,257} Die schnelle interne Konversion des S_2 - zum S_1 -Exziton zusammen mit einer Stokes-Verschiebung der PL von nur wenigen Millielektronenvolt ist der Grund, weshalb Untersuchungen von fundamentalen elektronischen Eigenschaften von SWNTs fast ausschließlich unter Anregung höherer exzitonischer Zustände durchgeführt werden. Ob und inwiefern der Anregungspfad einen Einfluss auf das Ergebnis hat, ist nicht immer eindeutig. In Kapitel 6 werden beispielsweise Untersuchungen von Anregungsenergieübertragungsprozessen vorgestellt, deren Geschwindigkeit in der Tat vom Anregungspfad beeinflusst wird.

Auch in Bezug auf potenzielle Anwendungen als Absorber in Solarzellen ergeben sich wichtige Fragen aus den Relaxationsprozessen: Da ein beträchtlicher Teil der Anregung im sichtbaren Spektralbereich liegt und damit Exzitonen des zweiten Subbandes erzeugt werden, spielt deren Relaxation und Ladungstrennung eine entscheidende Rolle für die Effizienz von SWNT-basierten Solarzellen.

In Kapitel 5.2 wird die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz unter S_1 - und S_2 -Anregung von in Gelatine eingebetteten (6,5)-SWNTs untersucht. Hierbei liegt das Hauptaugenmerk auf Abweichungen zwischen den beiden Anregungspfaden. Ein unterschiedliches Bleichverhalten aufgrund der Anregung des ersten und zweiten Subband-Exzitons wird in Kapitel 5.3 anhand leistungsabhängiger Experimente analysiert. Um Einflüsse durch die Art der Probenherstellung ausschließen zu können, werden diese Experimente mit derselben SWNT-Probe durchgeführt. Dies ist nur aufgrund der Langzeitstabilität von in Gel immobilisierten SWNTs möglich. In Kapitel 5.4 wird die relative PL-Quantenausbeute bei Anregung der ersten beiden Subband-Exzitonen von in Wasser und organischem Lösungsmittel dispergierten (6,5)-SWNTs untersucht, woraus Aussagen über die Effizienz der internen Konversion erhalten werden.

5.1 Stand der Forschung

Nach Anregung von SWNTs in das zweite Subband findet gemäß Kapitel 2.1.2 eine Besetzung des S_1 -Zustands durch interne Konversion (*engl.*: internal conversion, IC) des S_2 -Exzitons innerhalb von etwa 40 fs statt.^{60,61} Die Quantenausbeute der IC Φ_{IC} wird nach theoretischen Rechnungen von Hertel *et al.* mit etwa 90 % angegeben,¹⁵ was experimentell noch nicht eindeutig bestätigt werden konnte. Aus einem Vergleich der Anregungsfluenz-abhängigen transienten Absorptionsdaten unter Anregung des ersten und zweiten Subband-Exzitons folgte Stich,¹⁷ dass innerhalb von 60 fs eine nahezu vollständige interne Konversion ($\Phi_{IC} = 1.0 \pm 0.1$) erreicht ist und andere Zerfallskanäle keine Bedeutung haben. Eine Unsicherheit stellt in diesem Experiment jedoch die Tatsache dar, dass das herangezogene S_1 -Photobleichen nicht zwangsläufig das S_1 -Exziton abfragt, sondern lediglich ein Grundzustandsbleichen ist.

Bindl *et al.* schlossen aus der Ähnlichkeit der Werte von internen Quantenausbeuten (*engl.*: internal quantum efficiency, IQE) der Ladungstrennung von Heterostrukturen mit (7,5)-SWNTs für S_1 - und S_2 -Anregung, dass die interne Konversion nahezu vollständig ablaufen muss.¹⁶ Durch die Arbeit von Bindl *et al.* ist allerdings nicht geklärt, welcher Schritt tatsächlich die Werte der IQE bestimmt. Es ist bekannt, dass nach Anregung höherer exzitonischer Zustände Ladungen generiert werden,²³⁶ die zu einer Beeinflussung der IQE führen könnten. Auch eine direkte Dissoziation des S_2 -Exzitons würde zu derselben IQE führen, ohne eine Aussage über Φ_{IC} zuzulassen. Eine andere Möglichkeit stellt die relative PL-Intensität bzw. -Quantenausbeute als Messgröße dar, da diese direkt den hellen A_2 -Zustand abfragt. Für einzelne freihängende SWNTs an Luft wurde ein identisches Sättigungsverhalten der PL-Intensität unter Anregung der S_2 -Exzitonresonanz und S_1 -Phononenseitenbande gefunden,²⁵⁸ während Santos *et al.* eine deutlich unterschiedliche Sättigung der beiden Anregungskanäle für in einer Agarosegel-Matrix eingebettete Nanoröhren fanden: Bei geringen Anregungsdichten wurde ein vergleichbarer Anstieg des Emissionssignals für S_1 - und S_2 -Anregung beobachtet, wohingegen das Maximum der PL unter S_1 -Anregung erst bei etwa 150 mal höheren Exzitonendichten verglichen mit S_2 -Anregung durchlaufen wird.⁵³ Für das unterschiedliche Verhalten wurden zwei Sättigungsmechanismen verantwortlich gemacht: Unter S_2 -Anregungen führt die hohe Anregungsdichte zu lichtinduzierten Defekten, an denen Exzitonen gequencht werden. Exziton-Exziton-Annihilation spielt dagegen bei S_1 -Phononenseitenbanden-Anregung eine wesentliche Rolle für die Sättigung und kann zur Generierung von Trionen führen.⁵³

Lebedkin *et al.* untersuchten polymerstabilisierte polydisperse SWNT-Proben aus unterschiedlichen Syntheseverfahren mittels PLE-Spektroskopie und fanden Φ_{IC} im Bereich von etwa 0.8–1.¹⁸ Eine Abhängigkeit vom SWNT-Durchmesser wurde dabei nicht gefunden. Unsicherheiten in diesen Werten ergeben sich durch Beiträge von Rayleigh-Streuung zur detektierten PL-Intensität.¹⁸ Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt die Polydispersität der Probe dar. Um diese beiden Unsicherheiten zu minimieren, werden in den in Kapitel 5.4 vorgestellten Experimenten zum einen monodisperse SWNT-Suspensionen verwendet und zum anderen Anregungsstreulicht

mittels eines Langpassfilters unterdrückt.

Es stellt sich die Frage, wie sich Temperatur- und Leistungsabhängigkeit der PL von SWNTs bei direkter S_1 - im Vergleich zur S_2 -Anregung verhalten, da die Überschussenergie nichtstrahlend an das Gitter und die Umgebung dissipiert werden muss. Die PL-Temperaturabhängigkeit wurde in der Vergangenheit anhand verschiedener SWNT-Systeme sowohl theoretisch^{42,71} als auch experimentell^{45,250,259–262} untersucht und weist einen typischen Verlauf auf: Wird die Temperatur von etwa 300 K ausgehend verringert, findet zunächst eine Zunahme der integrierten PL-Intensität I_{PL} statt, die mit $T^{-1/2}$ skaliert. Bei etwa 20–50 K durchläuft sie ein Maximum und nimmt bei weiterer Abkühlung rapide ab, wobei sie in der Nähe des absoluten Nullpunkts jedoch nicht auf Null zurück geht.^{45,250,259–262} Zur Erklärung dieses Verhaltens wird die Kopplung des S_1 -Zustands an einen energetisch tiefer liegenden dunklen Zustand herangezogen. Dies wird weiter unten anhand eines 3-Niveau-Systems näher erläutert.

Die mit $T^{-1/2}$ skalierende PL-Zunahme kann zunächst auch ohne die Kopplung an einen dunklen Zustand verstanden werden, wenn der Einfluss der Zustandsdichte eines 1D-Halbleiters mit parabolischer Dispersion auf die strahlende Zerfallsrate $k_{\text{rad}} = 1/\tau_{\text{PL}}$, die nach Gleichung 2.2 die PL-Quantenausbeute und damit I_{PL} bestimmt, betrachtet wird: Aufgrund von Energie- und Impulserhaltung ist ein strahlender Zerfall nur für solche Exzitonen möglich, die einen Wellenvektor $|k| = \kappa$ aufweisen (Abbildung 5.1a).^{263,264} Unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung innerhalb des Bandes ist die Population proportional zu $T^{-1/2}$,²⁶⁴ sodass nur die Besetzung innerhalb von ϵ strahlend zerfallen kann^a – dies betrifft somit nur einen kleinen Teil der thermischen Besetzung des Bandes. Bei geringerer thermischer Energie verschiebt sich die Population zunehmend in Richtung ϵ , sodass ein größerer Anteil der Exzitonen die Bedingung $|k| = \kappa$ erfüllen und daher strahlend zerfallen kann. Es folgt für die strahlende Zerfallsrate die Abhängigkeit $k_{\text{rad}} \sim T^{-1/2}$ für eindimensionale Systeme.^{264,265} Die Divergenz von k_{rad} , die sich in Abbildung 5.1b) in einer Zunahme von I_{PL} bei Temperaturen nahe 0 K äußert, wird aufgrund von Streuprozessen mit Phononen und Defekten in realen Systemen jedoch nicht beobachtet.²⁶³

Die Sättigung der integrierten PL-Intensität bei Temperaturen um 50 K und ihre Abnahme bei weiterer Abkühlung (vgl. Abbildung 5.1b) kann durch das bisherige Bild, welches nur das helle Exziton berücksichtigt, nicht erklärt werden. Perebeinos *et al.* und Spataru *et al.* zogen dagegen eine Thermalisierung zwischen hellen und dunklen Zuständen in ihre Berechnungen von strahlenden Zerfallsraten mit ein und erhielten so temperaturabhängige Zerfallsraten, die qualitativ den später experimentell bestimmten Trend widerspiegeln.^{42,71} Daher wird die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren häufig anhand eines Dreiniveausystems interpretiert, welches in Abbildung 5.1c) dargestellt ist und für eine (6,5)-SWNT die energetisch am tiefsten liegenden Singulett-Zustände in Abbildung 2.4 wiedergibt. Darin ist eine Streuung von Exzitonen zwischen dem hellen Zustand S_1 (A_2) und dem dunklen Zustand D (A_1) mit den Raten k_{\downarrow} und k_{\uparrow} erlaubt, wobei die beiden Raten groß gegenüber k_{rad} und k_{nrad} sind, sodass stets

^aIst die thermische Energie $k_{\text{B}}T < \epsilon$, ist eine Thermalisierung innerhalb ϵ nicht mehr möglich, was eine Abnahme von k_{rad} zur Folge hat.

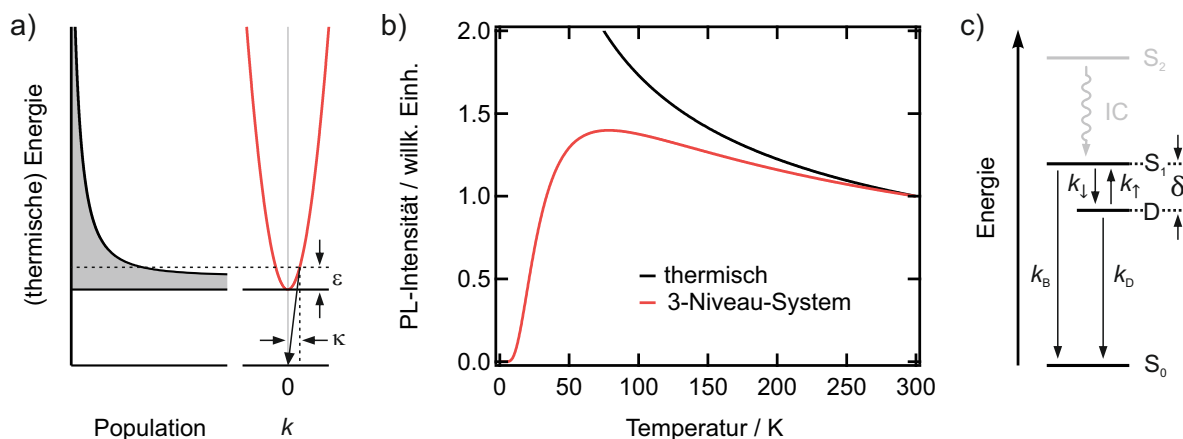


Abbildung 5.1: a) Abhängigkeit der Exzitonenverteilung von der thermischen Energie (links) und parabolische Näherung der Bandstruktur einer halbleitenden SWNT (rechts) nach Shaver und Kono.²⁶³ b) Temperaturabhängigkeit der integrierten PL-Intensität aufgrund der thermischen Bandbesetzung (schwarz) und nach Gleichung 5.3 (rot). c) 3-Niveau-System zur Erklärung des temperaturabhängigen Verlaufs der PL-Intensität nach Berciaud et al.⁶⁹ Die in grau dargestellte interne Konversion wird in diesem Modell nicht berücksichtigt.

ein thermisches Gleichgewicht vorliegt.²⁵⁰ Die Existenz des dunklen Zustands wurde durch PL-Untersuchungen belegt, in denen aufgrund des Aharonov-Bohm-Effekts unter Magnetfeldern von einigen Tesla neue Emissionsmaxima sichtbar wurden.^{266–269} Die Emission erfolgt im Rahmen eines von Berger *et al.* und Berciaud *et al.* vorgeschlagenen Modells aus dem hellen Exziton S_1 , d. h. k_D beschreibt rein nichtstrahlende Zerfälle, während k_B Beiträge von strahlenden und nichtstrahlenden Zerfällen hat.^{69,250} Berger *et al.* konnten so den Temperaturverlauf der von ihnen bestimmten integrierten PL-Intensität mit einer Energiedifferenz $\delta = (3.5 \pm 0.5)$ meV zwischen S_1 und D reproduzieren.²⁵⁰ Vergleichbare Werte im Bereich von 1–9 meV – abhängig vom SWNT-Durchmesser und lokalen Umgebungseinflüssen – sind in der Literatur dokumentiert.^{45,262,266–269} Die Ratengleichung für die Populationsänderung des dunklen Zustands lautet:²⁶²

$$\frac{dN_d}{dt} = k_{\downarrow}N_b - (k_{\uparrow} + k_d)N_d, \quad (5.1)$$

wobei N_b und N_d die Population des hellen und dunklen Zustands sind und k_d die Zerfallsrate des dunklen Zustands ist. Werden k_{\downarrow} und k_{\uparrow} über eine gemeinsame Rate k_0 ausgedrückt, d. h. $k_{\downarrow} = k_0(n+1)$ und $k_{\uparrow} = k_0n$ mit $n = 1/[\exp(\delta/k_B T) - 1]$ als mittlere Besetzungszahl der Phononen, durch die die Streuung zwischen den beiden Zuständen erfolgt, kann für das Verhältnis N_d/N_b im Gleichgewicht geschrieben werden:²⁶²

$$\frac{N_d}{N_b} = \frac{\exp(\delta/k_B T)}{1 + \frac{k_D}{k_0} [\exp(\delta/k_B T) - 1]}. \quad (5.2)$$

Für eine vollständige Thermalisierung zwischen den Zuständen S_1 und D ($k_0 \gg k_D$) wird der Nenner in Gleichung 5.2 gleich Eins und N_d/N_b wird durch eine Boltzmann-Statistik beschrieben. Das Modell sagt daher eine Konzentration der Population im dunklen Zustand voraus, wodurch I_{PL} :²⁶²

$$I_{\text{PL}} \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \frac{\exp(-\delta/k_{\text{B}}T)}{1 + \exp(-\delta/k_{\text{B}}T)} \quad (5.3)$$

ist und bei $T \rightarrow 0$ K Null wird. Dies wird jedoch experimentell nicht beobachtet.^{45,260–262} Aus dem temperaturabhängigen Verhältnis der Emission aus dem hellen ($I_{\text{PL,B}}$) und dem dunklen ($I_{\text{PL,D}}$) Zustand bei Anlegen eines Magnetfeldes entlang der SWNT-Achse konnten Matsunaga *et al.* zeigen, dass eine vollständige Thermalisierung nicht erreicht wird.²⁶² Stattdessen wurde für das Verhältnis k_{D}/k_0 bei Raumtemperatur und auf 0 T extrapolierte Magnetfelder ein Wert in der Größenordnung von 0.1 gefunden,²⁶² wobei in der Literatur auch deutlich größere Werte veröffentlicht wurden.^{69,270} Gleichung 5.3 wird dann modifiziert zu:²⁶²

$$I_{\text{PL}} \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \left[\exp(-\delta/k_{\text{B}}T) + \frac{k_{\text{D}}}{k_0} [1 + \exp(-\delta/k_{\text{B}}T)] \right]. \quad (5.4)$$

Während im bisherigen Modell eine strahlende Emission nur aus dem hellen Zustand S_1 erlaubt wurde, bezogen Mortimer *et al.* einen strahlenden Zerfall aus dem dunklen Zustand D explizit mit ein.⁴⁵ Eine solche Emission aus einem nominell dunklen Zustand kann durch defektinduziertes Mischen von hellen und dunklen Zuständen ermöglicht werden.^{268,271} Mit thermischer Verteilung zwischen S_1 und D wird die PL-Intensität bei tiefen Temperaturen durch einen Parameter m bestimmt, der das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten für Emission aus dem dunklen zu Emission aus dem hellen Zustand angibt und so das Mischen der beiden Zustände charakterisiert. I_{PL} kann ausgedrückt werden als:⁴⁵

$$I_{\text{PL}} \sim \frac{1}{(T^2 + T_0^2)^{1/4}} \frac{m + \exp(-\delta/k_{\text{B}}T)}{1 + \exp(-\delta/k_{\text{B}}T)}, \quad (5.5)$$

wobei der erste Term die $T^{-1/2}$ -Abhängigkeit wiedergibt, jedoch mit einem zusätzlichen Korrekturterm T_0 , der die Divergenz durch Einführen einer endlichen Linienbreite beseitigt. Für $m \rightarrow 0$ geht Gleichung 5.5 in Gleichung 5.3 über. In der Studie wurden mit dem SWNT-Durchmesser zunehmende Werte für m zwischen 0.1 und 0.3 bestimmt.⁴⁵

Obwohl das Modell des 3-Niveau-Systems den Temperaturverlauf der PL-Intensität reproduzieren kann und die Größenordnung der bestimmten Parameter für δ von magneto-optischen Studien bestätigt wurden,^{266–269} werden wichtige Eigenschaften wie Exzitonendiffusion nicht einbezogen: Alle bisher erläuterten Modelle gehen von einer reaktionslimitierten nichtstrahlenden Exzitonrelaxation aus und beziehen den Exzitonentransport nicht explizit mit ein. Verschiedene Experimente deuten jedoch darauf hin, dass die PL-Quantenausbeute durch einen diffusionslimitierten Exzitonentransport zu Löschzentren bestimmt wird.^{78,272,273} Zudem wird die dem Anregungsprozess folgende interne Konversion vernachlässigt.

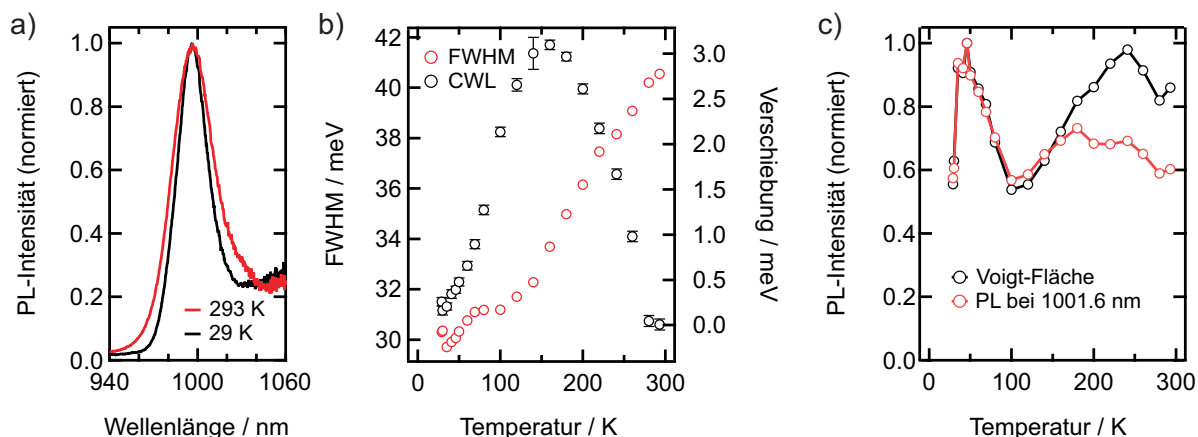


Abbildung 5.2: Stationäre Photolumineszenz eines SWNT-Gelatinefilms unter S₂-Anregung. a) PL-Spektren nach Korrektur der Spektrometer-Parameter. b) Temperaturabhängigkeit der PL-Halbwertsbreite und Verschiebung der Zentralwellenlänge relativ zum Wert bei 293 K. c) Variation von absoluter und integrierter PL-Intensität mit der Temperatur.

5.2 Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz

Untersuchungen der Photolumineszenz werden mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt, wobei die Vergleichbarkeit absoluter PL-Intensitäten bei Änderung der Anregungswellenlänge erst in Kapitel 5.4 gegeben ist. Die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz eines (6,5)-SWNT-Gelfilms unter CW-Anregung bei 568 nm mit einer Anregungsdichte von 0.25 W cm^{-2} ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Integrationszeit beträgt 50 s pro Spektrum. Die PL-Spektren in Abbildung 5.2a) weisen einen linear ansteigenden Untergrund auf, der im Wesentlichen auf die Korrektur von Detektor-Quantenausbeute (vgl. Abbildung 3.9) und Gittereffizienz in Verbindung mit Dunkelzählereignissen zurückzuführen ist. Zu dessen Berücksichtigung werden in der folgenden Auswertung Parameter durch Anpassung mit einem Voigt-Profil und einem linearen Untergrund bestimmt.^b Die spektrale Verschiebung der PL-Zentralwellenlänge (*engl.*: center wavelength, CWL) relativ zum Wert bei 293 K in Abbildung 5.2b) liegt im Bereich von maximal 3 meV und ist damit vergleichbar mit den in der Literatur gefundenen Zusammenhängen: Berger *et al.* untersuchten temperaturabhängige spektrale Verschiebungen von SWNT-Gelatinefilmen und fanden dabei Zusammenhänge mit der SWNT-Familie und dem chiralen Winkel.²⁷⁴ Demnach wird für SWNTs, für die $q = (n - m) \bmod 3 = 1$ gilt (wie z. B. (6,5)-SWNTs), eine Rotverschiebung beobachtet, während SWNTs der Familie $q = 2$ eine Blauverschiebung aufweisen. Diese bereits in früheren Studien gefundene Abhängigkeit hat ihre Hauptursache in einer axialen Spannung auf die SWNT.^{275,276} Der Betrag der hier bestimmten spektralen Verschiebung ist in Übereinstimmung mit der $\cos(3\theta)$ -Abhängigkeit vom chiralen Winkel θ vergleichsweise klein.^{274,275} Das Vorzeichen der Verschiebung ist für den Temperaturbereich zwischen 300 K und 150 K jedoch umgekehrt zum erwarteten Trend. Bei Temperaturen $\lesssim 150$ K wird dagegen eine Abnahme der PL-CWL beobachtet, sodass die gesamte Blauverschiebung

^bEine einfache Subtraktion von vermeintlichen Dunkelzählereignissen ist hinsichtlich des begrenzten Detektionsbereichs nicht sinnvoll, da dies zu einer Verfälschung der Linienform der PL führen kann.

zwischen 293 K und 29 K nur 0.25 meV beträgt. Der komplexe Trend spiegelt die Empfindlichkeit der PL-CWL von den Umgebungsparametern wider: Während aufgrund der axialen Spannung eine Rotverschiebung beim Abkühlen erwartet wird, führt die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zu einem gegenläufigen Trend. So fanden Karaiskaj *et al.* beim Abkühlen von in SDS suspendierten SWNTs von 297 K auf 190 K eine Blauverschiebung, welche für (7,6)-SWNTs etwa 5 meV beträgt und gemäß theoretischen Rechnungen bei tiefen Temperaturen eine Sättigung aufweist.^{275,277} Da gleichzeitig die spannungsinduzierte Rotverschiebung von (7,6)-Nanoröhren in Gelfilmen in derselben Größenordnung liegt,²⁷⁴ ist der beobachtete Trend der (6,5)-SWNTs mit ähnlichem chiralem Winkel in Analogie als eine Überlagerung beider Effekte zu verstehen. Vergleiche von spektralen Verschiebungen sind daher immer unter Berücksichtigung der Art der SWNT-Einbettung wie Eis-Matrix,²⁷⁸ Gelatinefilm,²⁷⁴ Polymerpulver²⁷⁵ oder freihängende SWNTs²⁵⁹ zu sehen.

Die PL-Halbwertsbreite in Abbildung 5.2b) nimmt ausgehend von 293 K bis 35 K mit sinkender Temperatur annähernd linear ab, während unterhalb von 35 K eine Zunahme der Linienbreite zu verzeichnen ist. Der lineare Verlauf wird sowohl für Ensemble-Messungen²⁵⁹ als auch für PL-Studien mit einzelnen SWNTs^{247,248} gefunden. Eine Zunahme der Linienbreite bei tiefen Temperaturen wird dagegen für einzelne SWNTs nicht beobachtet, für Ensemble-SWNTs findet sich dieser Effekt nur teilweise.²⁵⁹ Die lineare Temperaturabhängigkeit wird einerseits mit einer Kopplung der Exzitonen an akustische Phononen in Verbindung gebracht.²⁴⁸ Andererseits wurde in Kapitel 4 eine schnelle spektrale Diffusion der S_1 -Exzitonen aufgrund einer räumlichen Diffusion innerhalb einer inhomogen verteilten Energielandschaft entlang der SWNT als dominanter Linienverbreiterungsmechanismus identifiziert. Eine solche spektrale Diffusion ist daher auch für die Photolumineszenz zu erwarten, wie in PL-Studien mit einzelnen SWNTs nachgewiesen wurde.^{113,114,226} Darüber hinaus liefert auch die Relaxation von S_2 -Exzitonen einen Beitrag zur Dephasierung,⁹² was als eine Ursache für die unterschiedlichen temperaturabhängigen Linienverbreiterungen von CW-Lochbrennen (Abbildung 4.17b) und der Photolumineszenz (Abbildung 5.2b) gesehen werden kann: In nahezu identischen Temperaturbereichen variiert die spektrale Lochbreite um einen Faktor > 4 , während sich die PL-Linienbreite um weniger als das 1.5-fache ändert. Beide Methoden fragen jedoch auch unterschiedliche Zustände ab, wie bereits weiter oben erläutert.

In Abbildung 5.2c) sind die Variationen der PL-Intensität mit der Temperatur dargestellt. Während für die PL-Intensität bei 1001.6 nm der oben diskutierte Trend^{45,250,259–262} qualitativ erkennbar ist, ergibt sich für die integrierte PL-Intensität eine Abweichung vom erwarteten Verlauf. Wie in Kapitel 5.3 gezeigt wird, ist die Hauptursache dafür ein im Fall der S_2 -Anregung wesentlich stärker ausgeprägtes Bleichen von in Gelatine eingebetteten SWNTs verglichen mit S_1 -Anregung.

Da die integrierte PL-Intensität unter S_1 -Anregung aufgrund des verwendeten 1000 nm-Langpassfilters keine zugängliche Größe darstellt, wird für die Photolumineszenz unter CW-Anregung bei 981 nm das Signal bei 1001.6 nm verwendet, was dem Maximum der in Abbildung 5.3a) dar-

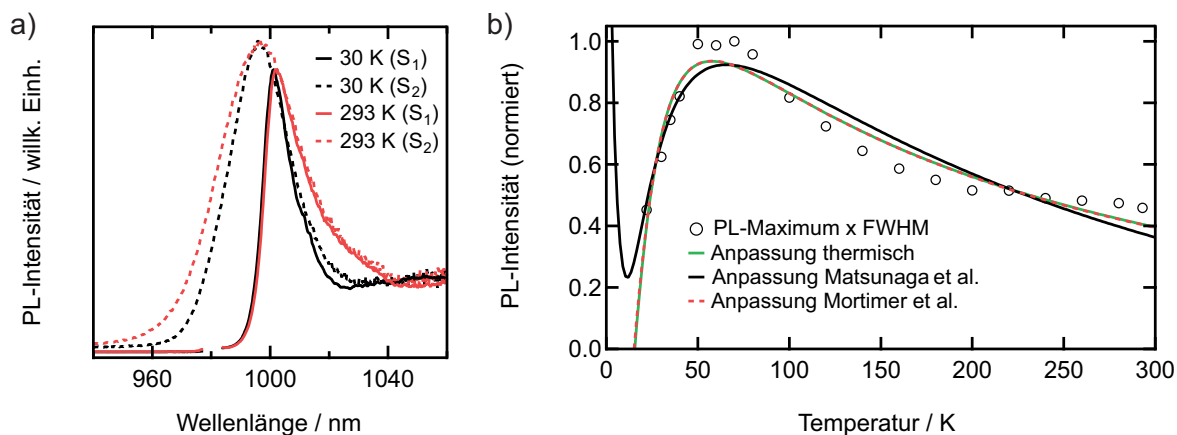


Abbildung 5.3: PL eines SWNT-Gelatinefilms unter S_1 -Anregung. a) Die durch den Langpass spektral eingegrenzte PL-Intensität nach S_1 -Anregung hat eine vergleichbare Linienform in der niederenergetischen Flanke wie unter S_2 -Anregung. Der spektrale Bereich der Anregungswellenlänge um 980 nm ist für S_1 -Anregung ausgelassen. b) Temperaturabhängigkeit der mit der Halbwertsbreite aus Abbildung 5.2b) multiplizierten PL-Intensität bei 1001.6 nm und Anpassungen nach Gleichung 5.3, Gleichung 5.4 (Matsunaga *et al.*²⁶²) sowie Gleichung 5.5 (Mortimer *et al.*⁴⁵).

gestellten spektral begrenzten Emission entspricht. Aufgrund der Begrenzung der detektierbaren Photolumineszenz durch den Langpassfilter ist auch das PL-Maximum nicht zugänglich, sodass sämtliche folgende Aussagen unter Annahme einer vergleichbaren Linienform für S_1 - und S_2 -Anregung erfolgen. Um die temperaturabhängige Änderung der Linienbreite zu berücksichtigen wird die PL bei 1001.6 nm mit der jeweiligen Halbwertsbreite bei S_2 -Anregung aus Abbildung 5.2b) multipliziert. Dies ist zulässig, da sowohl für Gauß- als auch für Lorentz-förmige Linienprofile die Fläche unter dem Profil proportional zum Produkt aus Amplitude und Breite ist. Die so erhaltenen temperaturabhängigen korrigierten PL-Intensitäten sind in Abbildung 5.3b) dargestellt und spiegeln den in Kapitel 5.1 erörterten Trend wider: Bei Verringerung der Temperatur – ausgehend von 293 K – findet zunächst eine Zunahme der PL-Intensität statt, die nach Durchlaufen eines Plateaus bei 50–70 K unterhalb von 50 K in eine Abnahme der Photolumineszenz übergeht. Eine Anpassung nach Gleichung 5.3, wonach eine thermische Verteilung zwischen dunklem und hellem Zustand vorliegt, liefert eine Energiedifferenz $\delta = (3.7 \pm 0.1)$ meV. Vergleichswerte sind für die (6,5)-Nanoröhre in der Literatur nicht dokumentiert. Eine Extrapolation von δ für bekannte Nanoröhren würde etwa doppelt bis dreimal so hohe Werte ergeben,^{45,266,269} wobei jedoch nicht geklärt ist, wie die Durchmesserabhängigkeit ausgeprägt ist. Aufgrund des in diesem Experiment auf ≤ 22 K eingeschränkten Temperaturbereichs lassen sich die Parameter k_D/k_0 in Gleichung 5.4 und m in Gleichung 5.5 nicht zuverlässig bestimmen, da die entsprechende Zunahme der PL-Intensität erst bei $\lesssim 10$ K auftreten.^{45,260–262} Die in Abbildung 5.3b) dargestellten Anpassungen nach Matsunaga *et al.*²⁶² und Mortimer *et al.*⁴⁵ werden daher mit einem festen Parameter $\delta = 3.7$ meV durchgeführt. Damit ergibt sich für die erstere Anpassung nach Gleichung 5.4 der Parameter $k_D/k_0 = 0.14 \pm 0.01$. Der Mischungsparameter m nach Mortimer *et al.* in Gleichung 5.5 kann so jedoch nicht gewonnen werden, da für $m = 0$ und $T_0 = 0$ K Gleichung 5.5 in Gleichung 5.3 übergeht. Auch für $T_0 = 11.6$ K, entsprechend einer Linienbreite von 1 meV,⁴⁵ wird $m = 0.01$ und ist damit nahezu identisch zu Gleichung 5.3, wie die entsprechende

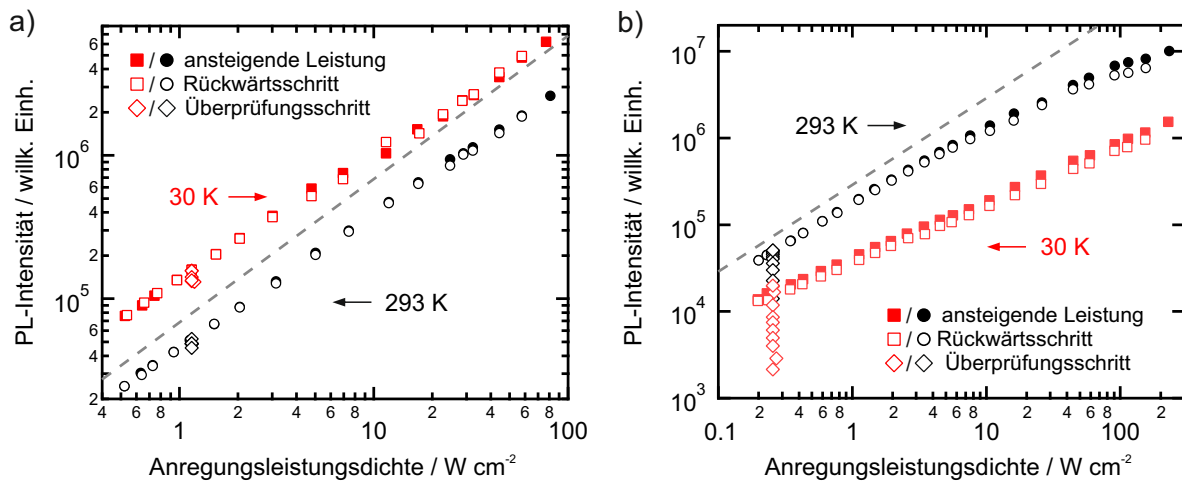


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der PL-Intensität eines (6,5)-SWNT-Gelfilms von der Anregungsleistung unter Anregung des a) S_1 - und b) S_2 -Zustands bei 293 K und 30 K. Die gestrichelte graue Linie deutet jeweils einen linearen Trend an. Zur Erklärung der Symbole siehe auch Abbildung 3.18a).

Anpassung in Abbildung 5.3b) zeigt.

Zusammenfassend findet sich unter S_1 -Anregung ein vergleichbarer temperaturabhängiger Trend der PL-Intensität wie in der Literatur für S_2 -Anregung angegeben. Dies suggeriert, dass die interne Konversion keinen nennenswerten temperaturabhängigen Einfluss auf die PL-Quantenausbeute hat. Der deutlich abweichende Verlauf nach S_2 -Anregung wirft Fragen auf: Trotz der um zwei bis fünf Größenordnungen geringeren Leistungsdichten der Anregung verglichen mit PL-Experimenten in der Literatur^{259,268,279} wurde bei S_2 -Anregung ein schwaches Bleichen beobachtet, was auf leistungsabhängige Effekte schließen lässt. Daher wird im folgenden Kapitel der Einfluss der Anregungsleistung für beide Anregungswege untersucht.

5.3 Leistungsabhängigkeit der Photolumineszenz

Zur Überprüfung leistungsabhängiger Effekte als Ursache der oben gefundenen Unterschiede in der PL-Temperaturabhängigkeit von SWNT-Gelfilmen unter S_1 - und S_2 -Anregung wird die Photolumineszenz bei Variation der Anregungsleistung P_{pump} untersucht. In Abbildung 5.4 sind jeweils die Maximalintensitäten unter S_1 - und S_2 -Anregung bei Raumtemperatur und 30 K dargestellt. Dabei wurde P_{pump} so variiert, dass ausgehend von der kleinsten Anregungsdichte zu höheren Leistungen verfahren wurde (ausgefüllte Kreise und Rechtecke in den Abbildungen). Die Reproduzierbarkeit wurde nach jedem Schritt zu höheren P_{pump} durch einen Rückschritt zu kleineren Leistungen überprüft (offene Kreise und Rechtecke). Darüber hinaus wurde nach einigen Schritten die PL-Intensität bei einer geringen Anregungsdichte aufgenommen (offene Rauten), um irreversible Beschädigungen zu identifizieren (vgl. Abbildung 3.18a). Wie Abbildung 5.4a) zeigt, sind die PL-Intensitäten unter Anregung des ersten Subband-Exzitons sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 30 K innerhalb $> 80\%$ – häufig sogar $> 95\%$ – reproduzierbar und es tritt kein ausgeprägtes irreversibles Bleichen auf: Auch nach Erreichen der höchsten

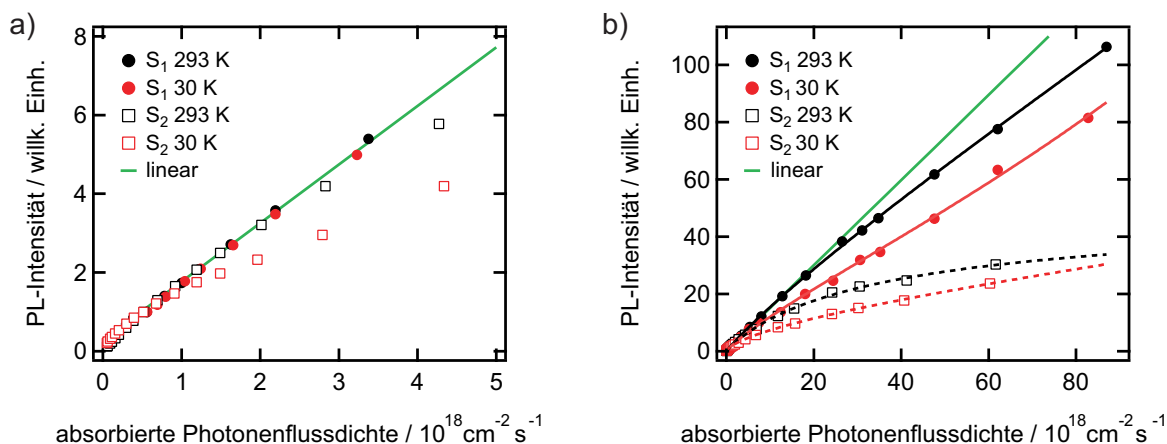


Abbildung 5.5: Lineare Auftragung der Daten aus Abbildung 5.4 für den Bereich niedriger Anregungsdichten (a) und den gesamten Leistungsbereich (b). Zur Verdeutlichung der Nichtlinearität sind die PL-Intensitäten bei $F_{\text{abs}} = 0.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf Eins normiert. Die grüne Gerade deutet einen linearen Zusammenhang $I_{\text{PL}} \sim F_{\text{abs}}$ an. Die Kurven in b) stellen Anpassungen nach Gleichung 5.6 dar.

Anregungsdichten von $P_{\text{pump}} = 80 \text{ W cm}^{-2}$ beträgt das Vergleichssignal bei $P_{\text{pump}} = 1.2 \text{ W cm}^{-2}$ noch etwa 85 % des Ursprungswertes. Ein deutlich anderes Verhalten zeigt das Experiment unter Anregung des zweiten Subband-Exzitons bei 568 nm in Abbildung 5.4b). Hier zeigen sich bei Raumtemperatur und hohen Anregungsleistungen bereits systematische Abweichungen von bis zu 25 % beim Rückschritt nach kurzzeitiger Erhöhung der Anregungsdichte. Bei 30 K sind auch bei geringen P_{pump} systematisch geringere PL-Intensitäten für die Kontrollschritte von im Mittel 15 % zu beobachten. Drastischer fällt dagegen das irreversible Bleichen bei S_2 -Anregung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 30 K aus: Bereits nach Erreichen einer Anregungsleistung von $P_{\text{pump}} = 0.8 \text{ W cm}^{-2}$ beträgt das Vergleichssignal bei $P_{\text{pump}} = 0.26 \text{ W cm}^{-2}$ für die Messreihe bei 30 K nur noch 85 % des Ursprungswertes und nimmt nach Erreichen der höchsten Leistungen auf 11 % der anfangs gemessenen Intensität ab. Durch eine Variation der Probenposition kann die ursprünglich bestimmte PL-Intensität wiederhergestellt werden. Für Raumtemperatur ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten, wobei das irreversible Bleichen hier etwas schwächer ausgeprägt ist.

In Abbildung 5.5 sind die Daten aus Abbildung 5.4 in einer linearen Auftragung zusammen dargestellt, wobei zur Illustration der Nichtlinearitäten eine Normierung der PL-Intensität I_{PL} auf Eins für eine absorbierte Photonenflussdichte von $F_{\text{abs}} = 0.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ vorgenommen wurde. Während für S_1 -Anregung bei 293 K bis $F_{\text{abs}} = 13 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (entsprechend $P_{\text{pump}} = 12 \text{ W cm}^{-2}$) ein linearer Zusammenhang $I_{\text{PL}} \sim F_{\text{abs}}$ besteht, findet sich dieser bei 30 K nur bis $F_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (entsprechend $P_{\text{pump}} = 5 \text{ W cm}^{-2}$). Im Fall der S_2 -Anregung findet eine deutlich frühere Abweichung vom linearen Verhalten statt. Die Nichtlinearität von in Agarose-Gel eingebetteten einzelnen SWNTs wurde von Siitonen *et al.* mittels Fluoreszenz-Mikroskopie untersucht.²⁷⁹ Zur Quantifizierung des nichtlinearen Verhaltens nutzten die Autoren eine phänomenologische Anpassungsfunktion:²⁷⁹

$$I_{\text{PL}} = \frac{aF_{\text{abs}}}{1 + bF_{\text{abs}}^{1/2} + cF_{\text{abs}}}, \quad (5.6)$$

wobei F_{abs} die absorbierte Photonenflussdichte darstellt und a , b und c Skalierungsparameter darstellen. Die entsprechenden Anpassungen an die experimentellen Daten sind in Abbildung 5.5b) dargestellt. Als Maß für die Abweichung vom linearen Verhalten dient der Parameter I_{50} , der die Photonenflussdichte angibt, bei der die PL 50 % des Wertes bei linearem Zusammenhang erreicht und ergibt sich aus Gleichung 5.6, wenn der Nenner gerade gleich Zwei wird. Die erhaltenen Werte nehmen in der Reihenfolge $I_{50}(\text{S}_1, 30 \text{ K}) = 37 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $I_{50}(\text{S}_2, 293 \text{ K}) = 20 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $I_{50}(\text{S}_2, 30 \text{ K}) = 0.60 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ab und spiegeln das diskutierte Verhalten wider. Für S_1 -Anregung wird bei Raumtemperatur kein Wert $I_{50}(\text{S}_1, 293 \text{ K})$ im Bereich der Anregungsleistung erhalten. Die hier gefundenen Parameter I_{50} liegen für S_2 -Anregung und Raumtemperatur im Bereich von 0.08 kW cm^{-2} und sind damit um eine Größenordnung kleiner als die von Siitonen *et al.* für SWNTs mit einer Durchmesserverteilung von 1 nm erhaltenen Werte.

Nichtlineare Abhängigkeiten der PL-Intensität von der Anregungsleistung werden in der Literatur häufig beobachtet,^{53,80,279–283} wobei eine Sättigung in früheren Publikationen erst bei vergleichsweise hohen Impulsfluenzen im Bereich von $F_{\text{pump}} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ festgestellt wurde.^{282,283} Als Erklärung wird meist Exziton-Exziton-Annihilation herangezogen.^{74,280,283,284} Anhand eines Modells, das eine schnelle und effiziente diffusionslimitierte Annihilation einschließt, konnten Murakami und Kono die PL-Sättigung reproduzieren und schlossen auf Exzitonendichten, die eine Größenordnung unterhalb der Mott-Dichte liegen.²⁸³ In aktuelleren Studien wurde dagegen schon bei deutlich niedrigeren Anregungsdichten ein Sättigungsverhalten gefunden. So beobachteten Xiao *et al.* eine Sättigung der PL für einzelne SWNTs auf Siliziumwafern bei zwei bis drei Größenordnungen kleineren Impulsfluenzen.²⁸⁰ Dies führt für eine rein diffusionslimitierte Annihilation zu unrealistisch hohen Absorptionskoeffizienten oder Diffusionslängen. Die Autoren machen daher eine nicht-diffusionslimitierte, ungewöhnlich effiziente Exziton-Exziton-Annihilation, die bereits bei zwei bis sechs Exzitonen pro SWNT bei Nanorohrlängen von 2–5 μm wirksam ist, für die Sättigung verantwortlich.²⁸⁰ Siitonen *et al.* wiesen darauf hin, dass ein Annihilationsprozess allein nicht die PL-Sättigung bei vergleichsweise geringen Exzitonendichten erklären kann: Die Anregungsdichten, bei denen Sättigung beobachtet wird, entsprechen Exzitonendichten von im Mittel deutlich weniger als einem Exziton pro SWNT innerhalb der Lebensdauer (vgl. Abbildung 4.18). Stattdessen berücksichtigen sie in ihrem Modell zusätzliche metastabile Löschzentren mit einer Lebensdauer von weniger als 1 ms.²⁷⁹ Die hier beobachtete Nichtlinearität stützt letztere Annahme, dass die Sättigung der PL nicht nur auf eine EEA zurückgeführt werden kann, sondern zusätzliche Zerfallskanäle berücksichtigt werden müssen.

Nach Kapitel 5.2 hängt die strahlende Lebensdauer und damit die integrierte PL-Intensität von der Temperatur nach $I_{\text{PL}} \sim T^{-1/2}$ ab. Daher führt eine Erwärmung der SWNTs durch die Laseranregung zu einer Verringerung von I_{PL} . Die Temperaturerhöhung der SWNTs liegt nach Alex-

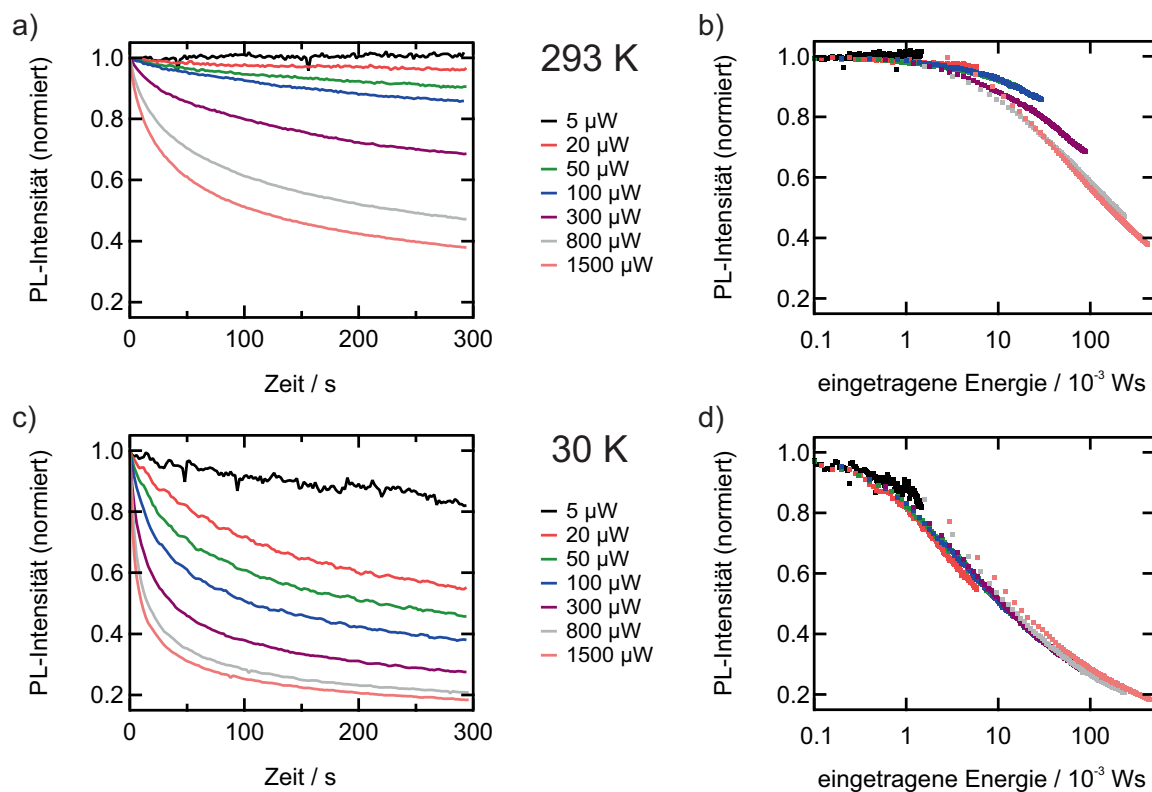


Abbildung 5.6: Zeitabhängiges Bleichen der PL-Intensität unter S_2 -Anregung bei a) und b) Raumtemperatur sowie c) und d) 30 K. In den Teilabbildungen b) und d) ist die PL-Intensität gegen die in der Zeit t eingetragene Energie $W = P_{\text{pump}} \cdot t$ aufgetragen. Der stets ähnliche Verlauf deutet auf eine Akkumulation von Löschzentren als Ursache für das PL-Bleichen hin.

ander-Webber *et al.* bei Anregungsdichten von 10 kW cm^{-2} in der Größenordnung von 10 K.²⁶⁸ Aufgrund der hier verwendeten um drei bis sechs Größenordnungen geringeren Leistungsdichten kann davon ausgegangen werden, dass eine Erwärmung keine Rolle spielt. Zudem kann eine laserinduzierte Temperaturerhöhung die Irreversibilität des PL-Bleichens unter S_2 -Anregung nicht erklären. Zuletzt tritt bei identischer absorbierten Photonenflussdichte von S_1 - und S_2 -Anregung ein deutlich unterschiedliches Sättigungsverhalten auf, was ebenfalls nicht mit einer Erwärmung der SWNTs in Einklang gebracht werden kann.

Die irreversible Abnahme der PL-Intensität wirft die Frage nach einer Akkumulation von Löschzentren auf, was durch Aufnahme von Zeitserien untersucht wird. Abbildung 5.6 zeigt zeitabhängige PL-Intensitäten unter S_2 -Anregung bei 293 K und 30 K über einen Zeitraum von 300 s für unterschiedliche Anregungsdichten, wobei für jede Messung eine neue Probenposition gewählt wurde. Die Integrationszeit entspricht 2 s pro Spektrum. Bei Raumtemperatur wird nur bei der niedrigsten Anregungsdichte – entsprechend $0,25 \text{ W cm}^{-2}$ – eine zeitstabile PL-Intensität beobachtet. Schon bei der vierfachen Leistung ist das PL-Signal nach 5 min um 4 % reduziert und bei der höchsten gewählten Anregungsdichte beträgt die Abnahme $> 60 \%$. Noch drastischer ist das PL-Quenching bei 30 K ausgeprägt: Hier nimmt die PL-Intensität auch bei der niedrigsten Anregungsdichte nach 5 min um etwa 20 % ab und für die höchste Leistung – entsprechend 76 W cm^{-2} – wird $> 80 \%$ der Emission gelöscht. Die beobachtete Zeitabhängigkeit deutet auf eine Erzeugung und Akkumulation von Löschzentren in Form einer photochemischen Reaktion

hin. Die stärkere Ausprägung der Löschung unter S_2 -Anregung (vgl. Abbildung 5.5) spricht insofern dafür, da unter S_2 -Anregung prinzipiell mehr Zerfallskanäle zu potentiell reaktiven Spezies zur Verfügung stehen, was zu einer höheren Konzentration an Löschzentren verglichen mit S_1 -Anregung führen kann. Dies wird durch Abbildung 5.6b) und d) gestützt, in denen die PL-Intensitäten in Abhängigkeit von der eingetragenen Energie dargestellt sind. Für 30 K findet sich eine Übereinstimmung der PL-Intensitäten, während bei Raumtemperatur Abweichungen offensichtlich sind. Die Sättigung hängt demnach von der Anzahl der eingestrahnten Photonen ab, was für eine photochemische Reaktion spricht. Eine ähnliche Argumentation wurde von Santos *et al.* zur Erklärung des unterschiedlichen Sättigungsverhaltens der PL-Intensität unter S_1 - und S_2 -Anregung herangezogen.⁵³ Es kann vermutet werden, dass restliches Wasser oder Sauerstoff reaktive Löschzentren bilden.^{285,286} Eine intrinsische p-Dotierung der SWNTs könnte in Anwesenheit von Wasser eine photochemische Reaktion zu einem löschenden Nanorohrsegment bewirken.²⁸⁷ Auch eine optische Erzeugung von Trionen ist in der Literatur dokumentiert, wobei dies erst bei hohen Anregungsdichten auftritt.⁵³ Widersprüchlich ist in diesem Zusammenhang die stärkere Ausprägung der PL-Löschung bei tiefen Temperaturen, da für kleine thermische Energien kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten erwartet werden. Möglicherweise spielt auch das „Trapping“ von Exzitonen eine wichtige Rolle bei dem beobachteten PL-Quenching. Die Klärung des Löschmechanismus bedarf daher weiterer Untersuchungen.

Von besonderer Relevanz sind diese Erkenntnisse für die Bestimmung der relativen PL-Quantenausbeute bei erster und zweiter Subband-Anregung im folgenden Kapitel, da ein zeitabhängiges PL-Quenching zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Daher werden diese Experimente nicht mit Gelatinefilmen durchgeführt, sondern mit SWNT-Suspensionen, für die kein Bleichen beobachtet wird.

5.4 Quantenausbeuten von erster und zweiter Subband-Anregung

5.4.1 Grundlegendes

Die Bestimmung von relativen PL-Quantenausbeuten erfolgt mit dem im Kapitel 3.3 beschriebenen Aufbau, wobei die Fokusse der Anregungslaser räumlich so überlagern, dass die Photolumineszenz ohne eine Variation des Aufbaus unter S_1 - und S_2 -Anregung gemessen werden kann. Da auch auf der Emissionsseite keine Änderung der Emissionsfilter oder anderer Parameter erfolgt, sind die so erhaltenen PL-Intensitäten für beide Anregungswege direkt vergleichbar. Die relative PL-Quantenausbeute ξ unter S_2 - und S_1 -Anregung beträgt:

$$\xi = \frac{\Phi_{S_2}}{\Phi_{S_1}} = \frac{\int I_{PL,S_2} \varphi_{Abs,S_1}}{\varphi_{Abs,S_2} \int I_{PL,S_1}}, \quad (5.7)$$

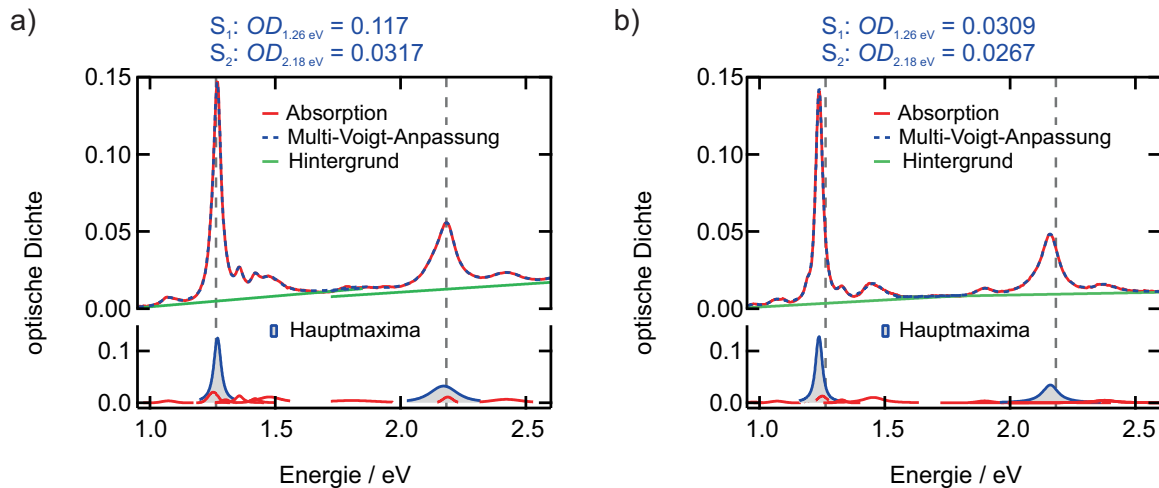


Abbildung 5.7: Absorptionsspektren einer a) wässrigen SWNT-Suspension in SDS und b) mit PFO-BPy stabilisierten Suspension in Chlorbenzol. Zur Berücksichtigung des Hintergrundes und eventueller Minderheitsspezies werden die für die Bestimmung der absorbierten Photonendichte benötigten optischen Dichten aus Multi-Voigt-Anpassungen erhalten, wobei nur das blau markierte Hauptmaximum verwendet wird.

wobei φ_{Abs,S_1} und φ_{Abs,S_2} die absorbierte Photonendichte und $\int I_{\text{PL},S_1}$ sowie $\int I_{\text{PL},S_2}$ die integrierten PL-Intensitäten unter S_1 und S_2 -Anregung darstellen. Sofern die Emissionsprofile für beide Anregungskanäle identisch sind, kann statt der integrierten PL-Intensität auch die PL-Intensität I_{PL} bei einer festen Wellenlänge genutzt werden. Da dies in erster Näherung gut erfüllt ist (vgl. Kapitel 5.4.3), wird I_{PL} am Intensitätsmaximum der durch den Langpassfilter begrenzten PL-Spektren bei 1003 nm (wässrige Probe) bzw. 1004 nm (polymerstabilisierte SWNT-Suspension) verwendet. Die absorbierte Photonendichte wird berechnet zu:

$$\varphi_{\text{Abs}} = \frac{P_{\text{pump},\lambda}}{A_{\text{exc}}} \frac{\lambda_{\text{exc}}}{hc} T_{\text{Glas},\lambda} (1 - 10^{-OD_\lambda}) . \quad (5.8)$$

Darin sind $P_{\text{pump},\lambda}$ die Anregungsleistung, A_{exc} die Anregungsfläche im Fokus, λ_{exc} die Anregungswellenlänge, $T_{\text{Glas},\lambda}$ die Transmission des Küvettenlases und OD_λ die optische Dichte der SWNT-Dispersion bei der Anregungswellenlänge. Zur Bestimmung der optischen Dichte werden Minoritätsspezies und der Hintergrund durch eine Anpassung des Absorptionsspektrums mit Voigt-Profilen berücksichtigt (Abbildung 5.7), wobei jeweils nur das Hauptmaximum für die Absorption herangezogen wird. Für die Berechnung der Photonendichte $P_{\text{pump},\lambda}/A_{\text{exc}}$ ist aufgrund des sehr viel kleineren PL-Sammelfokus des Cassegrain-Objektivs verglichen mit den Anregungsfokussen die maximale Anregungsdichte entscheidend. Um darüber hinaus Varianzen in der Form und Größe der Fokusse zu berücksichtigen, werden die auf die maximale Intensität normierten Intensitätsprofile durch die Gesamtintensität des Profils geteilt und dies als Maß für die Fläche A verwendet. Dies ist gerechtfertigt, da für die Berechnung der relativen Quantenausbeute nur das Verhältnis der Photonendichten entscheidend ist und somit der Absolutwert keine Rolle spielt. Es sei darauf hingewiesen, dass die hier angegebenen φ_{Abs} nicht exakt mit den in Kapitel 5.3 angegebenen Photonendichten F_{abs} vergleichbar sind, da sich Letztere auf die Halbwertsbreite des Anregungsfokus beziehen.

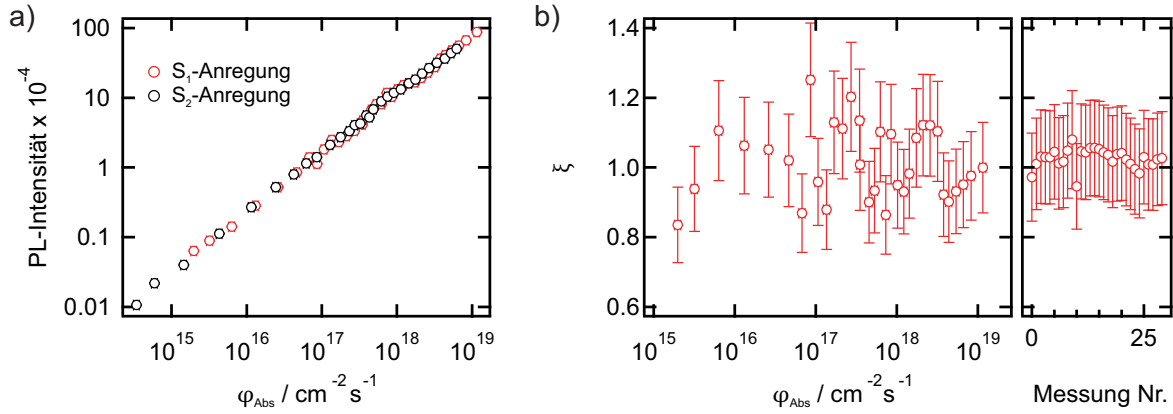


Abbildung 5.8: a) Leistungsabhängigkeit der PL-Intensität unter Anregung des ersten bzw. zweiten Subband-Exzitons von im Wässrigen mittels SDS stabilisierten SWNTs. b) Bestimmung der relativen PL-Quantenausbeute ξ unter Variation der Anregungsleistung (links) sowie bei konstanter Leistung (rechts).

5.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Leistungsabhängigkeit der PL-Intensität bei 1003 nm für eine SDS-stabilisierte wässrige SWNT-Suspension ist in Abbildung 5.8a) dargestellt. Die PL-Intensität skaliert leicht sublinear mit der Anregungsleistung, wobei für S_1 - und S_2 -Anregung keine systematischen Unterschiede in diesem Trend erkennbar sind. Eine Sättigung oder ein irreversibles Bleichen wie bei Verwendung eines SWNT-Gelatinefilms konnte nicht beobachtet werden. Anpassungen mit einem Potenzgesetz $I_{\text{PL}} = A \cdot \varphi_{\text{Abs}}^p$ liefern für beide Abhängigkeiten eine Potenz von $p = 0.85$. Durch lineare Interpolation von I_{PL} kann das leistungsabhängige Verhältnis der Intensitäten bei jeweils identischer Anregungsleistung erhalten werden, welches in Abbildung 5.8b) gezeigt ist. Im untersuchten Bereich der Anregungsleistung, welcher in etwa den Messungen in Kapitel 5.3 entspricht, ist $\xi = 0.99 \pm 0.02$. Unabhängig von der Leistung wird demnach eine Effizienz der internen Konversion von nahezu 100 % bzw. im schlechtesten Fall von 97 % erhalten. Im rechten Teil von Abbildung 5.8 sind Wiederholungsmessungen bei einer jeweils konstanten Anregungsdichte von etwa $\varphi_{\text{Abs}} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gezeigt. Dadurch können einerseits potenzielle Fehler in der Leistungsabhängigkeit ausgeschlossen werden und andererseits wird eine statistische Erfassung der Intensitätsverhältnisse möglich. Die erhaltenen Intensitäten liefern nach Berücksichtigung von φ_{Abs} einen vergleichbaren Wert von $\xi = 1.02 \pm 0.02$.

Die Messungen legen nahe, dass jedes S_2 -Exziton zum S_1 -Exziton zerfällt und somit sämtliche andere Verzweigungen aus dem S_2 -Zustand nahezu ausgeschlossen sind. Dies muss allerdings relativiert werden, da die Aussage des Experiments sich nur auf *durch PL detektierte* Exzitonen und Ladungsträger bezieht: Innerhalb der PL-Lebensdauer werden daher nach S_2 -Anregung ebenso viele Photonen durch Emission erzeugt wie nach S_1 -Anregung. Dadurch werden nicht zwangsläufig andere Zerfallskanäle ausgeschlossen. Für langlebige Zustände, die nicht unter Emission rekombinieren können, setzt das Ergebnis jedoch im Rahmen des Fehlers eine obere Grenze der Ausbeute von $< 3\%$. Dies schließt beispielsweise einen direkten Zerfallskanal von S_2 - zu Triplett-Exzitonen mit einer Ausbeute von $> 3\%$ aus.

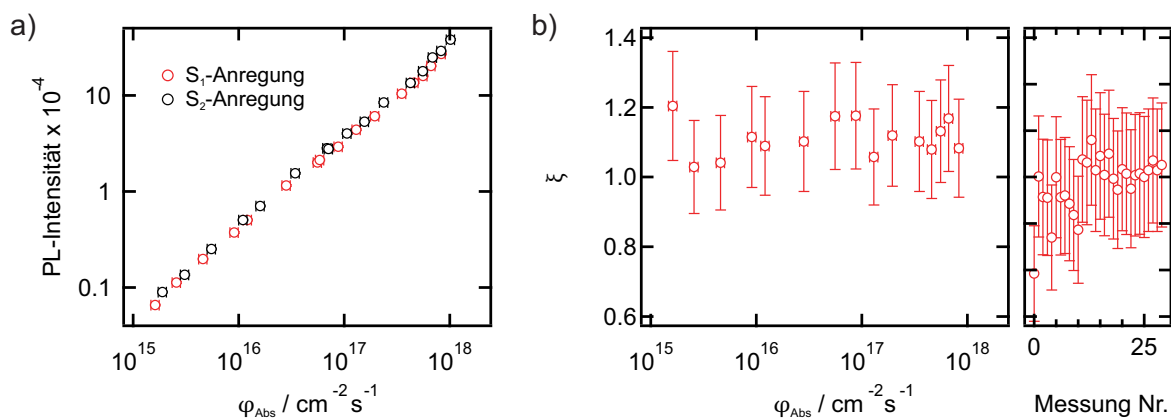


Abbildung 5.9: Ermittlung der relativen PL-Quantenausbeute ξ analog zu Abbildung 5.8 für polymerstabilisierte SWNTs in Chlorbenzol. a) Leistungsabhängigkeit der PL-Intensität. b) Bestimmung der relativen Quantenausbeute.

In einer früheren Untersuchung des Verzweungsverhältnisses der S_2 -Exzitonen fanden Blackburn *et al.* für unterschiedliche Aufreinigungsstufen und Dispergiermittel verschiedene relative Quantenausbeuten.²⁸⁸ Die Autoren folgerten daraus, dass sich das Verzweungsverhältnis deutlich von $\xi = 1$ unterscheiden müsse. Als Ursache wird eine durch die Anwesenheit von SDS beim Aufreinigungsprozess eingeführte p-Dotierung der SWNTs angegeben.²⁸⁹ Umgekehrt betrachtet wirkt sich eine Dotierung infolge des Aufreinigungsprozesses in Anwesenheit unterschiedlicher Dispergiermittel auf das Verzweungsverhältnis und damit auf ξ aus, was eine starke Änderung der PL-Quantenausbeute zur Folge hat. Um dies zu überprüfen, wird die Bestimmung von ξ für eine mit PFO-BPy stabilisierte SWNT-Suspension wiederholt.

Die Resultate der leistungsabhängigen PL-Intensitäten und relativen Quantenausbeuten in Abbildung 5.9 liefern ein konsistentes Bild. Die PL-Intensitäten weisen mit φ_{Abs} einen sublinearen Verlauf nach einem Potenzgesetz mit $p = 0.93$ bzw. $p = 0.94$ für S_1 - bzw. S_2 -Anregung auf. Die nach Interpolation erhaltene relative Quantenausbeute liegt ohne erkennbare systematische Variation mit der Anregungsleistung bei $\xi = 1.11 \pm 0.04$, wie Abbildung 5.9 zeigt. Für eine konstante Anregungsleistung wird aus Wiederholungsmessungen ein etwas niedrigerer Wert $\xi = 0.98 \pm 0.02$ erhalten. Die etwas zu hohen Verhältnisse in der leistungsabhängigen Messung deuten auf systematische Fehler hin, die im folgenden Kapitel erörtert werden. Stärkere Variationen bei konstanter Anregungsleistung sind auf Korrekturen der Justage des Aufbaus zurückzuführen. Werden diese Messschritte ausgeschlossen, wird $\xi = 1.02 \pm 0.03$. Trotz der Abweichungen ist die generelle Konstanz von $\xi \approx 1$ auch beim Übergang zu einem konjugierten Polymer als Dispergiermittel in einem organischen Lösungsmittel festzuhalten. Dieses Ergebnis weicht von den Ergebnissen nach Blackburn *et al.* ab,²⁸⁸ was mit der Polydispersität der von den Autoren genutzten SWNT-Suspensionen sowie einem deutlich höheren Absorptionshintergrund erklärt werden kann. Zudem ist in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten keine Anpassung der PL-Spektren nötig, was potenziell eine zusätzliche Fehlerquelle darstellt. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die in der Literatur durch unterschiedliche Methoden dokumentierte Größenordnung des Verzweungsverhältnisses von etwa Eins.^{15–18}

5.4.3 Fehlerdiskussion

Die etwas zu hohen Werte für ξ werfen Fragen nach Fehlerquellen auf. Nach Gleichungen 5.7 und 5.8 stellen die Bestimmung der Photonenflussdichte, optischen Dichte, PL-Intensität sowie damit zusammenhängende Größen wie die Anregungsleistung und die Fokusfehlpassung Fehlerquellen dar. Die Abschätzung der Fehler spiegelt sich in den Fehlerbalken in Abbildungen 5.8 und 5.9 wider. Eine der größten potenziellen Fehlerquellen stellt der lineare Hintergrund in der Absorption dar, da dieser mutmaßlich in die Berechnung von φ_{Abs} einbezogen werden kann. Als Argument könnte hier angeführt werden, dass bei Anregung des freien Elektron-Loch-Paar-Kontinuums eine Rekombination der Ladungsträger unter Emission möglich ist, wie dies bei der Elektrolumineszenz erfolgt.²⁹⁰ Jedoch ist zum einen die Trennung von Streuteilen unklar und müsste zu deren Berücksichtigung spezifisch für den PL-Aufbau quantifiziert werden. Zum anderen liegt die Grenze des Kontinuums energetisch oberhalb des S_1 -Zustands und somit müsste zu dessen Berücksichtigung eine Unterscheidung zwischen erstem und zweitem Subband getroffen werden. Darüber hinaus ist nicht klar, mit welcher Ausbeute diese Ladungsträger im Vergleich zu Exzitonen strahlend rekombinieren. Insgesamt stellt sich eine quantifizierbare Separation des Untergrunds in Anteile von Streuung, Ladungsträgerkontinuum und Minoritätsspezies als eine Aufgabe dar, die weiterer Untersuchungen bedarf. Daher wurde bei der Bestimmung der optischen Dichte sowohl der lineare Untergrund als auch Minoritätsspezies durch die Reduktion auf das Hauptmaximum der Voigt-Profile in Abbildung 5.7 vernachlässigt. Potenzielle Variationen von ξ bei Berücksichtigung des kompletten Absorptionshintergrundes liegen im Bereich von 10 %.

Eine Fokusfehlpassung bewirkt eine Verfälschung der tatsächlichen absorbierten Photonenflussdichte im Sammelfokus des Cassegrain-Objektivs (vgl. Abbildung 3.18b). Überlappen die Maxima der beiden Anregungsfokusse räumlich nicht exakt, wird aufgrund des sehr viel kleineren Sammelfokus beispielsweise ein Punkt geringerer Anregungsdichte abgefragt. Wird davon ausgegangen, dass die Fokusfehlpassung besser als $15 \mu\text{m}$ ist, ergibt sich für ein Gauß-Profil des Anregungsfokus eine Abweichung der Intensität von maximal 6 %. Die Anregungsleistung ist in der Regel im Bereich von $< 4 \%$ konstant.

Es wurde darauf hingewiesen, dass die PL-Intensität nur bei konstanter Linienform ein Maß für die integrierte PL-Intensität und damit für die Zahl der emittierten Photonen ist. Leistungsabhängige Variationen der Linienbreite führen infolge des durch den Langpassfilter begrenzten detektierten Spektralbereichs der Photolumineszenz zu einem Fehler in ξ . Ebenso wirken sich spektrale Verschiebungen unter Anregung des ersten bzw. zweiten Subband-Exzitons auf die PL-Intensität am detektierten PL-Maximum und damit auf ξ aus. Eine Änderung der Linienform ist bei Variation der Anregungsleistung um mehr als drei Größenordnungen nicht zu beobachten, wie Abbildung 5.10a) illustriert. Dagegen wird eine leichte Rotverschiebung beim Übergang von S_1 - zu S_2 -Anregung beobachtet. Um die Größe der Rotverschiebung und den daraus folgenden Fehler zu quantifizieren, werden die leistungsabhängigen PL-Variationen für polymerstabilisier-

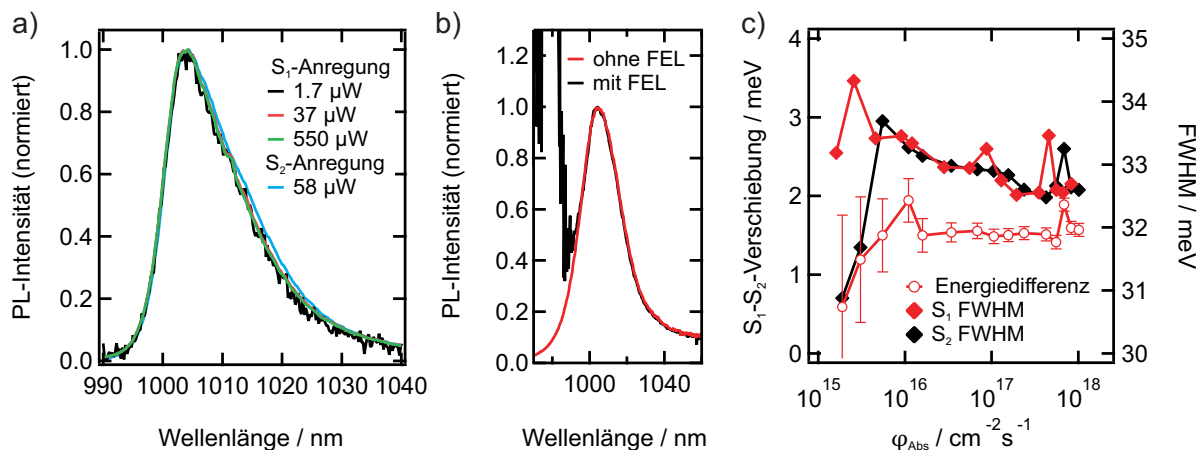


Abbildung 5.10: Änderungen des PL-Profiles bei S_1 - und S_2 -Anregung. a) Die PL-Spektren (nicht korrigiert) zeigen keine leistungsabhängige Verbreiterung bei S_1 -Anregung, jedoch eine kleine Energieverschiebung bei S_2 -Anregung. b) Vergleich zweier PL-Spektren mit und ohne Langpassfilter unter S_2 -Anregung, wobei im ersten Fall die Transmission des Filters berücksichtigt wurde. Die Spektren sind für die Detektor-Quantenausbeute und Gittereffizienz korrigiert. c) Parameter aus der Anpassung von PL-Spektren mit einem Voigt-Profil, wobei die PL-Intensität in Bezug auf die Filtertransmission korrigiert wurde.

te Proben analysiert. Für diese SWNTs befindet sich das PL-Maximum bei 1005 nm, sodass bei Berücksichtigung der Transmission des Langpassfilters, welche bei 1005 nm bereits 85 % beträgt, Aussagen über die spektrale Position und Breite des Emissionsprofils möglich sind. Dies ist in Abbildung 5.10b) illustriert, worin das spektrale PL-Profil unter S_2 -Anregung mit und ohne Verwendung des Langpassfilters verglichen wird. Wird die Transmission des Langpassfilters berücksichtigt, stimmen beide Profile für ≥ 996 nm überein. Um Informationen über die Linienform zu erhalten, werden die PL-Spektren nach Korrektur für die Gittereffizienz und Detektor-Quantenausbeute sowie die Filtertransmission im Bereich 1000–1068 nm mit einem Voigt-Profil angepasst. Der Beginn des Anpassungsbereichs liegt in der Filtertransmission begründet, die bei 1000 nm 50 % beträgt. Die Resultate sind in Abbildung 5.10c) dargestellt und es wird eine mittlere spektrale Rotverschiebung von (1.60 ± 0.03) meV gefunden. Für ein entsprechendes Gaußprofil resultiert eine Verschiebung von 1.5 meV in einer Verringerung der Amplitude nach Berücksichtigung der Filtertransmission von 0.6 %. Für die PL-Halbwertsbreite ergibt sich für beide Anregungswege übereinstimmend ein mittlerer Wert von 33 meV. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Linienformen unter S_1 - und S_2 -Anregung in guter Näherung identisch sind und kleine spektrale Verschiebungen einen vernachlässigbar kleinen Fehler produzieren.

5.5 Zusammenfassung

Der Relaxationspfad von angeregten Kohlenstoffnanoröhren wurde mittels stationärer Photolumineszenzspektroskopie durch Vergleich der leistungs- und temperaturabhängigen Photolumineszenz untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei Anregung des ersten Subband-Exzitons der Temperaturverlauf der PL-Intensität qualitativ den Trend für die Anregung des S_2 -Exzitons widerspiegelt und sich im Rahmen eines Dreiniveausystems erklären lässt. Die aus der Tempera-

turabhängigkeit bei S_1 -Anregung erhaltenen Parameter liegen in derselben Größenordnung wie literaturbekannte Werte.^{45,250,262,266–269} Für die Energiedifferenz zwischen hellem und dunklem Zustand wurde ein Wert von $\delta = (3.7 \pm 0.1)$ meV erhalten. Dies ist um einen Faktor von etwa 2–3 kleiner, als nach Extrapolationen bekannter Werte erwartet wird.^{45,266,269} Es kann insgesamt geschlussfolgert werden, dass die Effizienz der internen Konversion nicht ausgeprägt temperaturabhängig ist. Für die Anregung des zweiten Subband-Exzitons wurde ein Bleichen auch bei niedrigen Anregungsdichten gefunden, das anhand leistungsabhängiger PL-Experimente weiter untersucht wurde. Diese ergaben für beide Anregungswege eine sublineare Zunahme der PL-Intensität mit der Anregungsleistung schon bei deutlich niedrigeren Anregungsdichten als in der Literatur diskutiert.^{282,283} Es wird vermutet, dass metastabile Löschzentren zusätzliche Zerfallskanäle öffnen.²⁷⁹ Dies folgt aus der Tatsache, dass eine PL-Sättigung bei niedrigen Anregungsdichten nicht mit Exziton-Exziton-Annihilationsprozessen allein erklärt werden kann.

Ein zusätzlicher Zerfallskanal wurde in Form einer zeitabhängigen Abnahme der PL-Intensität gefunden, die konsistent mit einer Akkumulation der Löschzentren in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenzahl ist. Für tiefe Temperaturen ist diese PL-Löschung deutlich stärker ausgeprägt als bei Raumtemperatur. Ein solches Bleichen ist in der Literatur bisher kaum dokumentiert und die Klärung der genauen Ursache bedarf weiterer Untersuchungen. Es wird spekuliert, dass durch eine intrinsische p-Dotierung bei Lichteinstrahlung in Anwesenheit von restlichem Wasser eine photochemische Reaktion stattfindet, wodurch eine löschende SWNT-Spezies erzeugt wird. Insbesondere elektrochemische Messungen könnten hier weitere Einblicke liefern.

Mittels eines Aufbaus, der die PL-Intensität bei Anregung des ersten und zweiten Subband-Exzitons simultan quantifizierbar macht, wurde die relative PL-Quantenausbeute der beiden Anregungskanäle für nahezu monodisperse (6,5)-SWNT-Dispersionen untersucht. Eine solche Methode, in der resonant das S_1 -Exziton angeregt wird und dennoch keine Annahme über die durch Streuung detektierte Anregungsintensität getroffen werden muss, da diese effektiv unterdrückt wird, ist für die Bestimmung der relativen Quantenausbeute von SWNTs bisher nicht dokumentiert. Sowohl für wässrige, mittels ionischer Dispergiermittel stabilisierter SWNTs als auch für polymerstabilisierte SWNTs in organischem Lösungsmittel wurden relative Quantenausbeuten von $\xi \approx 1$ erhalten. Dies deckt sich mit Aussagen über das Verzweigungsverhältnis aus theoretischen Berechnungen und anderen, teilweise indirekten Methoden.^{15–18}

6 Energietransfer in SWNT-Netzwerk-Filmen

Energietransferprozesse spielen sowohl in biologischen als auch in technischen Systemen eine wichtige Rolle im Gesamtprozess der Energieumwandlung. So wird bei der Photosynthese eine anfängliche Photoanregung im Lichtsammelkomplex LHC2 durch Energietransferprozesse zu den eigentlichen Reaktionszentren geleitet.^{291,292} Analog ist in Solarzellen nach der Absorption von Photonen ein entscheidender Effizienz-bestimmender Faktor, wie schnell die Anregungsenergie zur Donor-Akzeptor-Schnittstelle transportiert werden kann, bevor Relaxation erfolgt. Für auf halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren basierende Solarzellen wurde beispielsweise eine Abnahme der externen Quantenausbeute der Photostromerzeugung mit zunehmender Dicke der SWNT-Schicht beobachtet, was auf eine Begrenzung durch Exzitonenmigration hindeutet.^{12,293} In Kapitel 4 wurden Exzitonentransferprozesse innerhalb von SWNTs in einer heterogenen Umgebung für die Erklärung der spektralen Diffusion herangezogen. Während axiale Diffusionslängen L_D innerhalb von SWNTs (intra-SWNT) abhängig vom Dispergiermittel in der Größenordnung von ≥ 100 nm^{78,80,81,294} liegen und damit einen effektiven Transport erlauben, nehmen transversale Diffusionslängen für den Energietransfer zu benachbarten SWNTs (inter-SWNT) auf 3 nm ab.²⁹⁵ Eine Beschränkung auf den effizienten intra-SWNT-Prozess für den Exzitonentransport zur Donor-Akzeptor-Schnittstelle würde die Begrenzung der Dicke von SWNT-Lagen auf einen Bereich von 100 nm bedeuten, was jedoch auf Seiten der Absorption die Leistung einer entsprechenden Solarzelle einschränken würde. Daher könnte die Optimierung von inter-SWNT-Exzitonentransferprozessen die Entwicklung von effizienten SWNT-basierten Solarzellen beschleunigen.²⁹⁶

In den folgenden Kapiteln werden Energietransferprozesse in Netzwerken von Kohlenstoffnanoröhren mittels der Polarisationsanisotropie der transienten Absorption untersucht. Dadurch können schnelle Depolarisationseffekte aufgedeckt und durch Vergleichsmessungen mit entkoppelten SWNT-Proben intra- und inter-Röhren-Exzitonentransferprozessen zugeordnet werden. Der Vergleich von Messungen an monodispersen (nur eine SWNT-Spezies) und bidispersen (zwei SWNT-Spezies) Netzwerkfilmen lässt Aussagen über die Aktivierung der Transferprozesse zu. Die Beobachtung von Exzitonentransferprozessen wird durch Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie verifiziert.

6.1 Stand der Forschung

Eine exzitonische Anregung von isolierten Kohlenstoffnanoröhren relaxiert nach eventueller interner Konversion, die auf einer Zeitskala von 40 fs stattfindet,^{60,61} durch strahlende und nicht-strahlende Prozesse in den elektronischen Grundzustand. Die damit konkurrierenden Anregungsenergie-transfer-Prozesse werden dagegen in nicht-isolierten SWNT-Systemen beobachtet, d. h. in SWNT-Paaren,^{172,297} Bündeln^{239,297–300} und Aggregaten^{173,301,302} sowie Netzwerken aus SWNT-Strängen.^{206,240} Die Exzitonentransferraten k_{ET} reichen von $0.006–100\text{ ps}^{-1}$, je nach SWNT-Abstand und SWNT-Durchmesser sowie genauen experimentellen Bedingungen.^{172,173,239,301,303} Die niedrigsten Raten von $k_{ET} = 0.006\text{ ps}^{-1}$ werden für SWNT-Aggregate mit einem Röhrenabstand von 2.3 nm berichtet.¹⁷³ Die höchsten Transferraten wurden in Aggregaten mit nicht näher charakterisierten SWNT-SWNT-Abständen beobachtet.³⁰¹ Der Anregungsenergie-transfer (*engl.*: excitation energy transfer, EET) von halbleitenden zu metallischen Nanoröhren wird für das Quenching der PL bei Verunreinigung von Bündeln mit metallischen SWNTs verantwortlich gemacht.²⁴ Nach Koyama *et al.* ist der Transfer von halbleitenden zu metallischen SWNTs um den Faktor 1.6 langsamer als der EET von halbleitenden zu halbleitenden Nanoröhren.³⁰³ Qualitativ kann dies mit der geringeren Überlappung der Zustandsdichten von halbleitenden und metallischen SWNTs im Vergleich zu zwei halbleitenden SWNTs verstanden werden.³⁰³

Die beobachteten k_{ET} sind um drei Größenordnungen niedriger als von der Förster-Theorie vorausgesagt.^{173,303} Wong *et al.* konnten zeigen, dass die Punkt-Dipolnäherung, die in der Förster-Theorie jedes Molekül als einzelnes Übergangsdipolmoment im Zentrum des Moleküls annähert, im Vergleich zu einer Methode, die von einer Verteilung von Übergangs-Monopolen über die Atome des Systems ausgeht, zu einer Überschätzung der Transferraten um mehr als eine Größenordnung führt. Weitere Komplikationen ergeben sich aus der Vernachlässigung von schwach erlaubten Übergängen.³⁰⁴ Crochet *et al.* schlugen zur Erklärung der Zunahme des Absorptionsuntergrunds sowie der Verschiebung der Absorptions- und PL-Maxima von reaggregierten, chiralitätsangereicherten SWNT-Dispersionen einen schrittweisen Tunnel-Mechanismus über ein inter-SWNT-Exziton, bei dem das Exziton über 2 Nanoröhren delokalisiert ist, vor.³⁰⁵

EET in dünnen Filmen gemischtdisperser Netzwerke aus SWNT-Strängen wurde vor kurzem mittels transientser Absorptionspektroskopie sowie Polarisationsanisotropie untersucht.²⁰⁶ Dabei wurden die Ergebnisse gekoppelter und ungekoppelter SWNT-Filme verglichen, d. h. Filme mit kleinem bzw. großem Strang-Strang-Abstand, wobei die Stränge einen Durchmesser von 5–10 nm besitzen. Die Autoren konnten zeigen, dass in Übereinstimmung mit früheren Studien nach Anregung des S_2 -Exzitons und eventuell nachfolgender interner Konversion ein Anregungsenergie-transfer von gekoppelten SWNTs mit größerer Bandlücke zu solchen mit kleinerer Bandlücke stattfindet. Der anfängliche Transfer findet in 300 fs statt und setzt sich mit langsameren Komponenten im Bereich von 10 ps fort. Ein Transferprozess von SWNTs mit kleinerer zu solchen mit größerer Bandlücke aus dem S_2 -Zustand (oder nach eventueller IC aus dem S_1 -Niveau) konnte nicht beobachtet werden, wobei Ersterer energetisch abwärts gerichtet und Zweiterer energetisch

aufwärts gerichtet wäre. Während letzterer Prozess aus thermodynamischer Sicht benachteiligt ist, ist der konkurrierende interne Konversionsprozess $S_2 \rightarrow S_1$ im ersten Fall dominant. Aus der Polarisationsanisotropie folgern die Autoren einen EET-Prozess sowohl zwischen gleichen (intra-) als auch unterschiedlichen (inter-) SWNT-Spezies. Im Fall des inter-Spezies-Transfers wurde zudem eine deutlich stärkere Depolarisation durch die sub-Pikosekunden-Komponente verglichen mit dem intra-Spezies-Transfer beobachtet und mit einem EET zwischen unterschiedlichen SWNT-Strängen erklärt.²⁰⁶ Der Mechanismus des Transfers wurde in einer Folgestudie von Grechko *et al.* genauer untersucht.²⁴⁰ Darin konnte der inter- und intra-Strang-Transfer sowie inter- und intra-Spezies-Transfer durch Vergleich von gekoppelten und durch überkritische Trocknung (*engl.*: critical point drying, CPD) hergestellten SWNT-Filmen separiert werden: Während ein intra-Strang-Transfer sowohl im gekoppelten als auch im CPD-Film stattfindet, finden inter-Strang-Transfers nur im gekoppelten Film statt. Der intra-Spezies-Transfer konnte hier durch Anisotropie-Messungen an monodispersen SWNT-Filmen nachgewiesen werden. Die Autoren konnten zeigen, dass ein EET nicht mit einem reinen Förster-Mechanismus erklärt werden kann und stattdessen zusätzlich eine Diffusion des Exzitons zu Überkreuzungspunkten von SWNT-Strängen zur Reproduktion der Daten erforderlich ist. Als EET-Rate innerhalb von SWNT-Strängen wurde $1/k_{\text{hetero}}^{\text{intra}} = (7 \pm 1)$ ps aus einem kinetischen Modell erhalten. Transferraten zwischen Strängen betragen $1/k_{\text{homo}}^{\text{inter}} = (0.40 \pm 0.02)$ ps für den Transfer zwischen gleichen und $1/k_{\text{hetero}}^{\text{inter}} = (0.20 \pm 0.02)$ ps zwischen unterschiedlichen SWNT-Spezies.²⁴⁰

Sowohl die Studie von Mehlenbacher *et al.*²⁰⁶ als auch die von Grechko *et al.*²⁴⁰ sind allerdings durch die Zeitauflösung von ≥ 300 fs limitiert und beide nutzen sehr polydisperse SWNT-Proben mit überlappenden positiven und negativen Signalbeiträgen in transienten Absorptionsspektren von mindestens fünf SWNT-Spezies, die zu beliebigen Anisotropiewerten führen können (Kapitel 2.5.1). Im folgenden Kapitel werden Polarisationsanisotropie-Messungen der transienten Absorption vorgestellt, die einerseits mit einer im Vorfeld kontrollierten Probenzusammensetzung mit nur zwei SWNT-Spezies durchgeführt werden. Dadurch nimmt die Komplexität der transienten Absorptionsspektren deutlich ab. Andererseits beträgt die Zeitauflösung bei Anregung im sichtbaren Spektralbereich 70 fs (Kapitel 3.2.3) und es können so eventuell vorhandene schnellere Komponenten im Vergleich zu den bisherigen Studien aufgedeckt werden. Die Präparation der dünnen SWNT-Filme (Kapitel 3.1.2) unterscheidet sich aufgrund der verwendeten Filtrationstechnik im Vergleich zu einer Aggregations-Redispergierungstechnik durch Ultrazentrifugation²⁰⁶ grundlegend von den genannten Studien und führt potenziell zu einer deutlich veränderten Morphologie der erhaltenen SWNT-Filme. Darüber hinaus werden ergänzende Messungen unter direkter S_1 -Anregung sowie PLE-Spektroskopieexperimente durchgeführt.

6.2 Charakterisierung der SWNT-Netzwerkfilme und experimentelle Details

SWNT-Netzwerkfilme werden nach der in Kapitel 3.1.2 vorgestellten Methode durch Filtration der entsprechenden SWNT-Dispersionen hergestellt. Abbildung 6.1a) zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen^a von verschiedenen Ausschnitten eines Netzwerkfilms aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs. Die SWNTs liegen in Strängen mit einigen hundert Nanometern Länge und Durchmessern im Bereich von 10–15 nm vor. Darüber hinaus sind Regionen erkennbar, in denen eine knotenartige räumliche Verteilung unterschiedlicher Größe mit hoher Krümmung der Stränge vorliegt (links oben und links unten). Absorptionsspektren der SWNT-Suspensionen und des Netzwerk-Films sind in Abbildung 6.1b) dargestellt: Während ein Gemisch aus individualisierten (6,5)- und (7,5)-SWNT-Dispersionen ein nahezu identisches Absorptionsspektrum wie die gewichtete Summe der Einzeldispersionen aufweist, treten für den Netzwerkfilm deutliche Verbreiterungen der Absorptionsmerkmale auf. Eine Rotverschiebung der Banden wird jedoch im Gegensatz zur Aggregation von SWNTs^{175,306} nicht beobachtet, stattdessen tritt eine leichte Blauverschiebung der Absorptionsmaxima von 2–5 nm, abhängig von der Röhrenspezies, auf. Aufgrund der Überlappung der Absorptionsmerkmale der einzelnen SWNT-Spezies ist diese Quantifizierung jedoch mit Fehlern behaftet. Zuverlässiger lassen sich die Verbreiterung und spektrale Verschiebung für einen monodispersen Film bestimmen, worin eine Zunahme der Absorptions-Halbwertsbreite im Fall von (6,5)-SWNTs um den Faktor 2 gefunden wurde (Kapitel 6.5). Die Rotverschiebung des S_1 -Maximums beträgt beim Übergang von SWNT-Suspension in Toluol zum Netzwerkfilm in Übereinstimmung mit der Literatur (4 ± 1) nm und wird für gewöhnlich auf die elektronische Kopplung zurückgeführt.^{175,306} Die Vergleichbarkeit ist jedoch durch die hier verwendeten unpolaren Lösungsmittel Toluol und Chlorbenzol sowie nicht-ionischen Dispergiermittel stark eingeschränkt. Zusätzlich tritt durch die Aggregation eine Variation der Permittivität bzw. dielektrischen Konstante ϵ der Umgebung auf. Für eine Veränderung von $\epsilon \approx 3$ in Dispergiermittel auf $\epsilon \approx 5$ für isolierte SWNTs wird nach einer empirischen Funktion eine Rotverschiebung von 4 meV vorhergesagt, wobei in der Literatur für monodisperse Aggregate Werte bis 20 meV berichtet werden.³⁰⁵

Die Dicke der Netzwerk-Filme d liegt nominell im Bereich von 1 nm, wobei jedoch die Abweichung der Packungsdichte der SWNTs von der dichtesten Packung und die Volumenzunahme durch das restliche Polymer nicht bekannt sind – beides führt zu einer Vergrößerung von d . Eine grobe Abschätzung kann durch Vergleich mit in der Literatur publizierten Filmdicken von SWNT-Netzwerkfilmen erfolgen: Mehlenbacher *et al.* geben die Dicke eines durch eine Rakel-Methode (*engl.*: doctor-blading) hergestellten dünnen SWNT-Films mit 7 nm an.²⁰⁶ Unter Berücksichtigung der um den Faktor 2 niedrigeren integrierten Absorption des hier verwendeten

^aAufgenommen von H. Li. Rasterelektronenmikroskop *Zeiss Ultra Plus* mit InLens-Detektor, Beschleunigungsspannung 5 kV bzw. 10 kV. Die hohen benötigten Beschleunigungsspannungen sind auf die Anwesenheit von PFO-BPy-Polymer zurückzuführen. Aufgrund der Akkumulation von Ladungen ist darüber hinaus die Messzeit für diese Proben stark begrenzt.

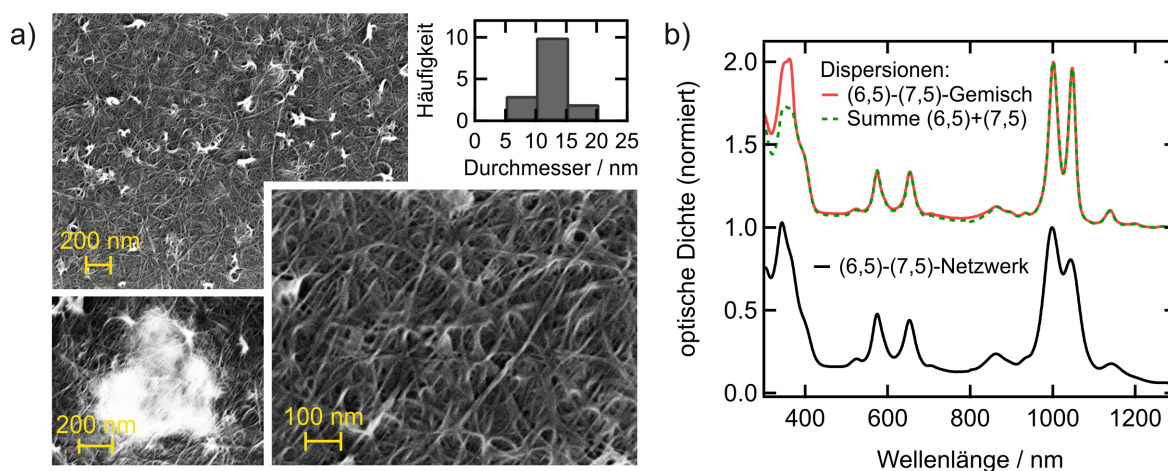


Abbildung 6.1: a) Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen für verschiedene lokale Bereiche eines (6,5)-(7,5)-SWNT-Netzwerkfilms und Abschätzung der Durchmesser-Verteilung der SWNT-Stränge für den darunter abgebildeten Filmausschnitt. b) Absorptionsspektren eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms und einer entsprechenden Dispersion in Chlorbenzol sowie die gewichtete Summe zweier monodisperser SWNT-Suspensionen. Letztere sind aus Darstellungsgründen vertikal verschoben.

Films und des etwas höheren Anteils an Polymer kann davon ausgegangen werden, dass eine ähnliche Filmdicke vorliegt und im unteren Nanometer-Bereich liegt. Daher kann der Netzwerkfilm als eine 2D-Verteilung von SWNTs angesehen werden und für die Polarisationsanisotropie r_{2D} von Einphotonenprozessen bei parallelen Übergangsdipolmomenten der beteiligten Zustände gilt nach Kapitel 2.5 Gleichung 2.66 mit einem Wertebereich $0 \leq r_{2D} \leq 0.5$.

Zeitaufgelöste Messungen der Polarisationsanisotropie der transienten Absorption gelingen durch Kombination zweier zeit- und wellenlängenaufgelöster transienter Absorptionsspektren unter parallelem und senkrechtem linearem Polarisationsverhältnis von Anregungs- und Abfrageimpuls nach Gleichung 2.66. Die Überprüfung und gegebenenfalls Anpassung der Anregungsimpulsfluenz F_{pump} erfolgt vor jeder Messung, um triviale Leistungseffekte in r_{2D} auszuschließen. Die Anregungsimpulsfluenzen betragen bei S_2 -Anregung im sichtbaren Spektralbereich $F_{\text{pump}} = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und für S_1 -Anregung $F_{\text{pump}} = 2.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, sofern nicht anders angegeben. Damit sollen bei Anregung der beiden Subband-Exzitonen vergleichbare Exzitonendichten erreicht werden. Der Winkel zwischen dem Anregungs- und Abfrageimpuls-Strahlengang beträgt etwa 5° . Der daraus resultierende Fehler für die Anisotropie liegt im Bereich von 1%.¹⁶⁴ Sofern eine Fehlanpassung des Zeitnullpunktes beider Messungen vorliegt, erfolgt die Korrektur nachträglich, wobei aufgrund der linear-logarithmischen Zeitintervalle eine lineare Interpolation der Daten erforderlich ist. Die in diesem Kapitel vorgestellten zeitaufgelösten Daten sind zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses teilweise im Bereich von $\lesssim \pm 2 \text{ nm}$ um die angegebene Zentralwellenlänge gemittelt. Transiente Absorptionsdaten werden in diesem Kapitel für die jeweilige *Magic-Angle*-Polarisationsanordnung gezeigt, sofern nicht anders angegeben.

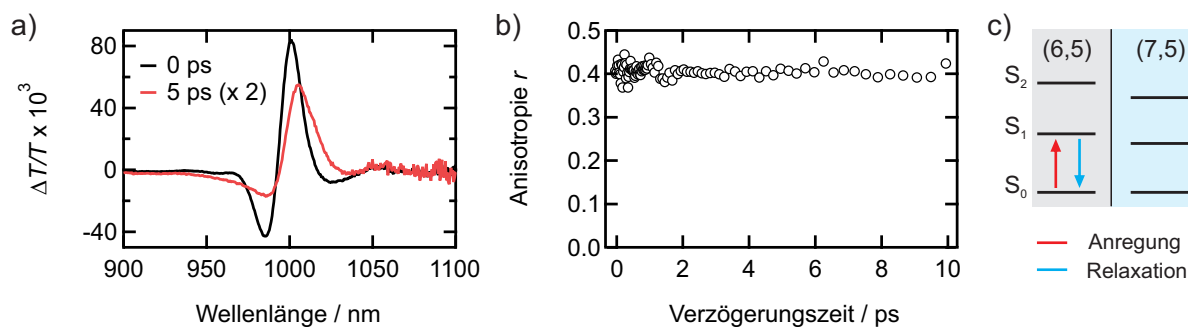


Abbildung 6.2: a) Transiente Absorptionsspektren einer Suspension aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs in Chlorbenzol (vgl. Abbildung 6.1b) nach Anregung bei 980 nm. b) Zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie bei 1000 nm. c) Vereinfachtes Energieschema des bidispersen SWNT-Systems. Die durchgezogene Linie deutet die Abwesenheit von EET-Prozessen an.

6.3 Referenzmessungen ohne Anregungsenergie transfer

Zunächst soll anhand eines ungekoppelten SWNT-Systems gezeigt werden, dass die Polarisationsanisotropie der transienten Absorption als Messgröße für Energietransferprozesse herangezogen werden kann. Zugleich kann damit überprüft werden, dass in gut dispergierten Nanorohr-Suspensionen keine Anregungsenergie transferprozesse auftreten und Rotationsprozesse auf der Zeitskala des Experiments vernachlässigbar sind (Kapitel 2.5.2 und vgl. Kapitel 3.2.1: Polarisation der Laserimpulse). Da die Probendicke für diese Messungen 200 μm (Küvette) bzw. 50 μm (Gelfilm) beträgt, kann hier von einer 3D-Verteilung der SWNTs ausgegangen werden.

Zwei transiente Absorptionsspektren bei 0 ps und 5 ps sind in Abbildung 6.2a) für eine etwa 1:1-Mischung von Polymer-stabilisierten Dispersionen aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs in Chlorbenzol dargestellt (Absorptionsspektrum in Abbildung 6.1b) oben). Die Anregungswellenlänge beträgt 980 nm und ist damit nahe-resonant mit dem S_1 -Exziton der (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre. Die Wahl der Anregungswellenlänge stellt dabei einen Kompromiss aus resonanter Anregung des (6,5)-Übergangs bei 1000 nm unter Minimierung der Anregung der (7,5)-SWNT bei 1050 nm aufgrund der spektralen Breite der Anregungsimpulse von 30 nm FWHM dar. Die transienten Absorptionsmerkmale entsprechen im Wesentlichen denen einer reinen (6,5)-SWNT-Dispersion mit einem PB-Amplituden-Beitrag der (7,5)-Spezies von $< 7\%$, der sich jedoch zeitlich nicht ändert und auf eine nichtresonante Anregung über die Flanken der S_1 -Absorption der (7,5)-SWNTs zurückzuführen ist. Die Polarisationsanisotropie r in Abbildung 6.2b)^b für eine Wellenlänge von 1000 nm weist einen zeitlich konstanten Wert von $r_{(6,5)} = 0.4$ auf, der nach Kapitel 2.5.1 einer isotropen 3D-Verteilung von Übergangsdipolmomenten entspricht, und bestätigt damit, dass innerhalb des Zeitfensters von 10 ps keine Richtungsänderung des Übergangsdipolmoments erfolgt. Daraus folgt, dass weder ausgeprägte Anregungsenergie transferprozesse noch eine Rotation der SWNTs stattfinden.

Nach Kapitel 5.4 wird für ein analoges Experiment unter S_2 -Anregung der (6,5)-Spezies bei

^bDie Angabe der Fehler von r sind aus Darstellungsgründen ausgelassen und betragen 2.4 % unter Annahme eines Fehlers für $\Delta T/T$ von 5 %. Aus Wiederholungsmessungen folgt dagegen um 0 ps eine Standardabweichung von $\sigma_{r,0\text{ps}} = 0.016$ und um 10 ps $\sigma_{r,10\text{ps}} = 0.03$.

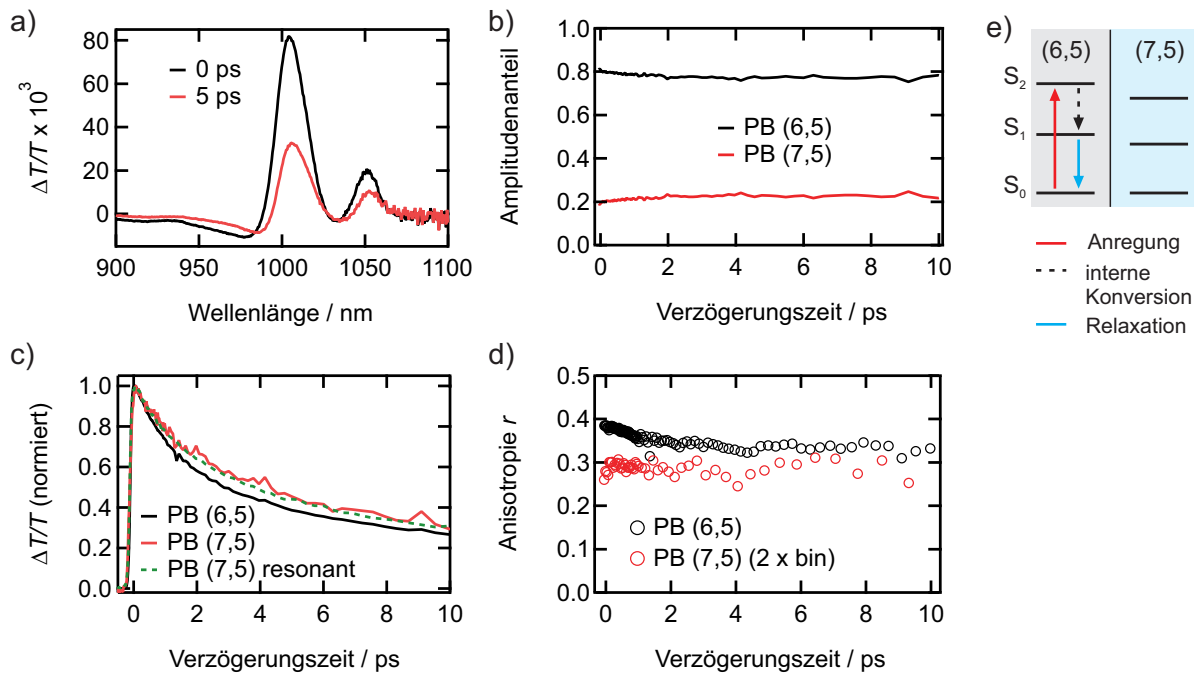


Abbildung 6.3: a) Transiente Absorptionsspektren einer Suspension aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs in Chlorbenzol (vgl. Abbildung 6.1b) nach Anregung bei 575 nm. b) Amplitudenanteil, c) normierte Transienten und d) Polarisationsanisotropie für das S_1 -Bleichen der beiden SWNT-Spezies. e) Vereinfachtes Energieschema. Die grüne Transiente in c) stammt aus resonanter Anregung der (7,5)-Spezies (siehe Abbildung 6.10).

575 nm ein qualitativ ähnliches Ergebnis erwartet, da das S_2 -Exziton innerhalb der PL-Lebensdauer vollständige interne Konversion zum S_1 -Exziton erfährt. Wie Abbildung 6.3 zeigt, ergeben sich im Detail jedoch geringfügige Abweichungen, die hier diskutiert werden sollen. Die transienten Absorptionsspektren in Abbildung 6.3a) zeigen im Vergleich zur S_1 -Anregung ein deutlich ausgeprägteres Bleichen der (7,5)-SWNTs bei 1050 nm. Dies kann mit der Anregung der (7,5)-SWNT über eine Phononenseitenbande, die 222 meV blauverschoben zur S_2 -Bande bei 586 nm liegt (vgl. Abbildung 3.4b),¹⁹⁵ erklärt werden. Die Amplitude des (7,5)-Bleichens beträgt 20 % der Gesamtamplitude beider PB-Signale und bleibt mit zunehmender Verzögerungszeit konstant, wie Abbildung 6.3b) verdeutlicht. Die Anisotropien r der beiden Bleich-Signale sind in Abbildung 6.3d) dargestellt. Das Bleichen der (6,5)-SWNT-Spezies weist innerhalb der ersten 5 ps nach Anregung einen schwachen Anisotropiezerfall von $r_{(6,5)} = 0.39$ auf $r_{(6,5)} = 0.33$ auf, während das (7,5)-PB bei einer zeitlich konstanten Anisotropie von $r_{(7,5)} = 0.3$ liegt. Mögliche Erklärungen für diese Beobachtungen sind im Hinblick auf die Anregung bei 980 nm aus Abbildung 6.2 zu suchen, da es sich um dieselbe Nanorohrsuspension handelt und somit lediglich die Anregungswellenlänge für die Effekte verantwortlich sein kann. Ein unterschiedlicher Aggregationsgrad, der aufgrund der geringen Wand-Wand-Abstände zu EET führen könnte, kann damit jedoch ausgeschlossen werden. Die wahrscheinlichste Erklärung liefert die Signalüberlappung des (6,5)-PB mit dem (7,5)-PA, welches nur bei S_2 -Anregung deutlich ausgeprägt ist, da in diesem Fall die (7,5)-Spezies über ihre Phononenseitenbande angeregt wird. Die Amplitude des (7,5)-Signals ist dann groß genug, um zu einer signifikanten Änderung der Anisotropie zu führen. Dieser bekannte Effekt¹⁶⁴ in der Polarisationsanisotropie tritt in Experimenten, die weiter

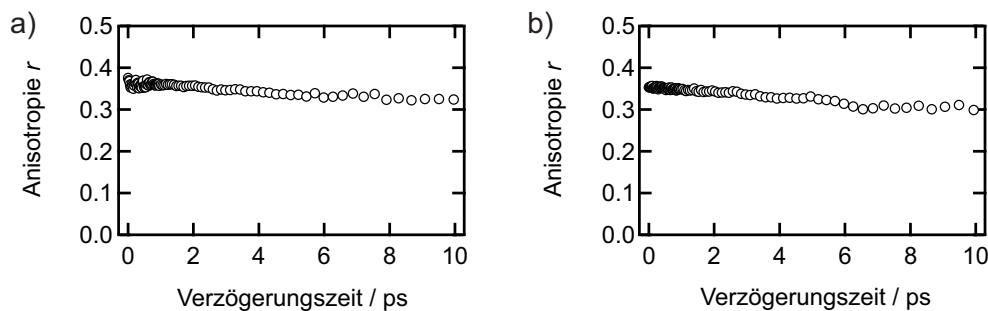


Abbildung 6.4: Anisotropie des PB-Signals eines SWNT-Gelatinefilms nach Anregung des a) ersten sowie b) zweiten Subband-Exzitons.

unten diskutiert werden, noch deutlicher auf. Dass die verminderte Anisotropie und schwache Depolarisation nicht mit EET-Prozessen in Verbindung gebracht werden können, wird durch die Transienten in Abbildung 6.3c) gestützt: Beide Transienten, d. h. von $PB_{(6,5)}$ und $PB_{(7,5)}$ zeigen nicht nur eine ähnliche Zerfalldynamik, sondern auch eine im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Anstiegszeit. Für einen Anregungsenergie transfer wird jedoch, wie später noch gezeigt wird, sowohl eine verzögerte Anstiegszeit der Akzeptor-SWNT als auch eine veränderte Bleichdynamik verglichen mit dem entkoppelten SWNT-System erwartet.²⁰⁶ Insbesondere die (7,5)-Transiente, die das Photobleichen aufgrund der Anregung über die Phononenseitenbande repräsentiert, ist identisch zu einer (7,5)-Bleichdynamik, die durch direkte Anregung bei 655 nm – resonant mit dem S_2 -Exziton – bei Abwesenheit von EET erhalten wurde (Messung aus Abbildung 6.10). Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Anisotropie-Dynamik nicht durch EET zustande kommt.

Nach dem bisher Gesagten findet in dem Referenz-System von in Polymer dispergierten SWNTs kein Anregungsenergie transfer statt, was insofern auch für einen SWNT-Gelatinefilm gelten dürfte. In Kapitel 4.2.1 wurde der Wand-Wand-Abstand von SWNTs für einen Gelfilm mit 70 nm abgeschätzt und geschlussfolgert, dass kein EET stattfindet, da dieser Abstand typische Exziton-Transferradien übersteigt. Mithilfe der Polarisationsanisotropie kann diese Annahme überprüft werden. In Abbildung 6.4 ist jeweils die zeitaufgelöste Anisotropie des PB für einen Gelfilm aus (6,5)-SWNTs in SDS unter Anregung des S_1 - sowie S_2 -Übergangs dargestellt. Bei beiden Anregungswellenlängen ist eine Anisotropie am Zeitnullpunkt von etwa $r_{(6,5)} = 0,35$ zu verzeichnen, die in 10 ps auf etwa $r_{(6,5)} = 0,3$ abnimmt. Der vom Idealwert für eine isotrope Verteilung von Übergangsdipolmomenten von $r_{3D} = 0,4$ abweichende Wert am Zeitnullpunkt deutet auf eine nicht-isotrope 3D-Verteilung der SWNTs hin. Ursachen dafür könnten ein inhomogener Aushärtungsprozess der Gelatine sowie eine durch die Dickenabnahme des Flüssigkeitsfilms beim Trocknen eingeführte Abflachung des Films sein. Beide Effekte könnten darüber hinaus zu einer Einführung von Krümmungen der Röhrenachse führen, die aufgrund der Exzitonendiffusion eine Depolarisation zur Folge hätte, was die schwache Abnahme von r erklären könnte. Auch eine Aggregatbildung für einen kleinen Teil der Nanoröhren beim Aushärtungsprozess würde zu einer Depolarisation durch EET führen. Eine weitere Erklärung für den leichten Anisotropiezerfall könnte in einem schwachen, zeitabhängigen Bleichen der Röhren liegen, welches gemäß

Kapitel 5.3 in Gelatinefilmen für S_2 -Anregung stärker ausgeprägt ist. Insgesamt ist r jedoch vergleichsweise konstant und es kann davon ausgegangen werden, dass weder in gut dispergierten Suspensionen noch in Gelatinefilmen ein ausgeprägter Anregungsenergietransfer stattfindet, wie der Vergleich zu Netzwerkfilmen in den folgenden Kapiteln zeigt.

6.4 Anregungsenergietransfer in bidispersen SWNT-Netzwerk-Filmen

Nachdem im letzten Kapitel gezeigt wurde, dass für ein Referenzsystem ohne Anregungsenergietransfer das erwartete Verhalten der Polarisationsanisotropie und transienten Absorption beobachtet werden konnte, wird die verwendete Technik nun zur Bestimmung der Dynamik von EET-Prozessen in gemischtdispersen Netzwerkfilmen wie in Abbildung 6.1 genutzt. Um Effekte aus der Heterogenität bei der Filmherstellung (variierender Rest-Polymeranteil, Reproduzierbarkeit der Filtration, Transfer des Films auf das Substrat) auszuschließen, wurden alle transienten Absorptionsexperimente in diesem Kapitel mit demselben Netzwerkfilm durchgeführt. Zunächst werden erste Hinweise auf EET anhand von PL-Anregungsspektroskopie als eine stationäre Methode gesammelt.

6.4.1 Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie

Photolumineszenz-Anregungsspektren werden mit dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Das PLE-Spektrum einer Suspension aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs bei einer Anregungsenergie-dichte von $380 \mu\text{J cm}^{-2}$ pro Laserimpuls ist in Abbildung 6.5 links dargestellt. Die dominanten PL-Emissionsmerkmale bei $\lambda_{\text{em}} = 1001 \text{ nm}$ und 1048 nm entsprechen der (6,5)- und (7,5)-SWNT-Emission. Schwache Emissionsmaxima finden sich durch Absorption über Seitenbanden beispielsweise für die (7,5)-Spezies bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 585 \text{ nm}$. Wie für ein ungekoppeltes System zu erwarten ist, finden sich keine Kreuzemissionsmerkmale, d. h. keine Emission einer Spezies bei Anregung der jeweilig anderen Chiralität. Im Gegensatz dazu tritt ein solches Kreuzemissionsmerkmal im PLE-Spektrum eines bidispersen Netzwerkfilms im mittleren Teil der Abbildung 6.5 auf. Bei einer Anregungswellenlänge von 577 nm – der S_2 -Resonanz der (6,5)-Nanoröhre – stammt das intensive Emissionsmerkmal von der (7,5)-SWNT mit einem Maximum bei 1054 nm . Ein solches Emissionsverhalten spricht für einen Anregungsenergietransfer von der (6,5)- zur (7,5)-Spezies. Die umgekehrte Kreuzemission tritt dagegen nicht auf: Für $\lambda_{\text{exc}} = 655 \text{ nm}$ findet sich keine entsprechende Emission mit $\lambda_{\text{em}} = 1000 \text{ nm}$, sondern es emittiert nur die (7,5)-SWNT mit $\lambda_{\text{em}} = 1050 \text{ nm}$. Dies kann als Hinweis der Hemmung eines energetisch aufwärts gerichteten Transfers der Art $(7,5) \rightarrow (6,5)$ gesehen werden. Um auszuschließen, dass es sich bei dem verstärkten Emissionsmerkmal um eine Überlagerung der

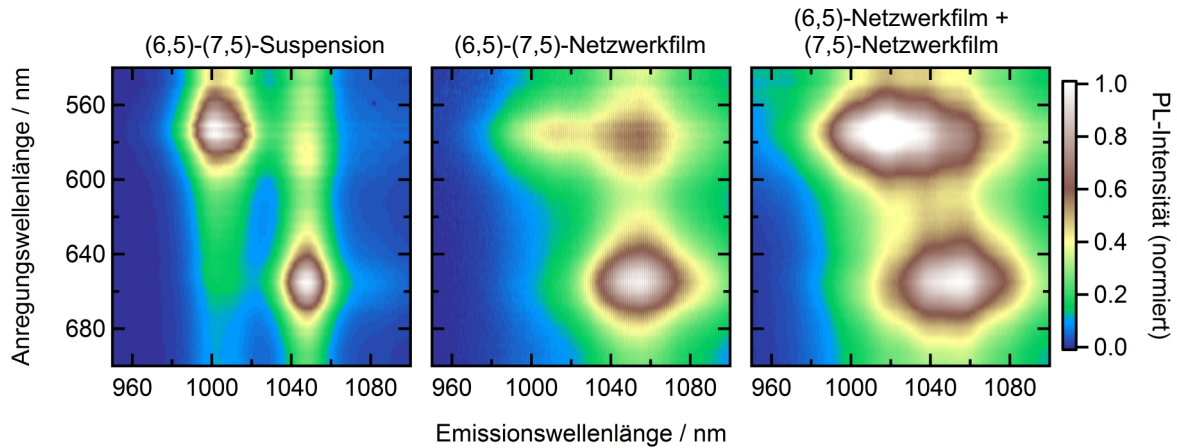


Abbildung 6.5: PL-Anregungsspektren einer bidispersen SWNT-Suspension (links), eines gekoppelten bidispersen Netzwerkfilms (Mitte) sowie einer gewichteten Summe zweier PL-Anregungsspektren von monodispersen, gekoppelten SWNT-Netzwerkfilmen (rechts). Die 2D-Darstellungen sind jeweils auf die Emission der (7,5)-SWNTs normiert.

im linken Teil beobachteten vertikalen Emissionsstreifen^c verbunden mit einer Verbreiterung der Emissionsspektren handelt, wird ein Vergleich mit monodispersen Netzwerkfilmen durchgeführt. Der rechte Teil von Abbildung 6.5 zeigt die gewichtete Summe zweier PLE-Einzelmessungen von monodispersen (6,5)- und (7,5)-SWNT-Netzwerkfilmen. Die Gewichtung erfolgt so, dass die Amplituden der S_1 -Übergänge einer Summe ihrer gewichteten Absorptionsspektren mit den Amplituden im Absorptionsspektrum des bidispersen Netzwerkfilms übereinstimmen. Aus dem PLE-Spektrum wird anhand der Intensitätsverhältnisse der Emissionsmaxima im Vergleich zum bidispersen Netzwerkfilm deutlich, dass die PL-Signaturen im letzteren Fall nicht aus Überlagerungseffekten stammen, sondern auf einen Energietransferprozess zurückzuführen sind. Ähnliche Signaturen in PLE-Spektren wurden in der Literatur bereits als Hinweise auf EET von SWNTs mit größeren zu solchen mit kleineren Bandlücken diskutiert.^{239,297,300} Als Mechanismus wird ein Förster-Transfer diskutiert, wobei die Intensitätsverhältnisse von Akzeptor-PL $I_{PL,A}$ zu Donor-PL $I_{PL,D}$ mit der Bandlückendifferenz zunehmen. Dies erscheint zunächst überraschend, da nach Gleichung 2.38 eine größere spektrale Überlappung von Donor-Emissions- und Akzeptor-Absorptionsspektrum zu höheren Transferraten führt. Allerdings tragen zur spektralen Überlappung einerseits auch Seitenbanden im Absorptionsspektrum bei und andererseits führen kleinere Energieunterschiede der Bandlücken zu einem thermischen Rücktransfer auf die ursprüngliche Donor-SWNT.^{172,297} Für das Verhältnis $I_{PL,A}/I_{PL,D}$ wurde im Fall einzelner SWNT-Paare bei einer Bandlückendifferenz von 60 meV ein Wert von 10 erhalten,²⁹⁷ was dem Besetzungsverhältnis bei Raumtemperatur entspricht. Aus den PLE-Spektren des oben gezeigten (6,5)-(7,5)-Netzwerkfilms mit einer ähnlichen Energiedifferenz von 50 meV wird dagegen $I_{PL,A}/I_{PL,D} = 1.25$ gefunden, wie anhand der PL-Intensitätsverhältnisse im mittleren Teil von Abbildung 6.5 bei einer Anregungswellenlänge von 575 nm ersichtlich wird. Dies kann als Hinweis auf eine deutlich schwächere Kopplung der SWNTs interpretiert werden.

^cDie vertikalen Streifenmuster der Emission sind vermutlich auf eine Anregung des freien Elektron-Loch-Kontinuums des S_1 -Zustands und eine nichtresonante Anregung des S_1 -Exzitons zurückzuführen.

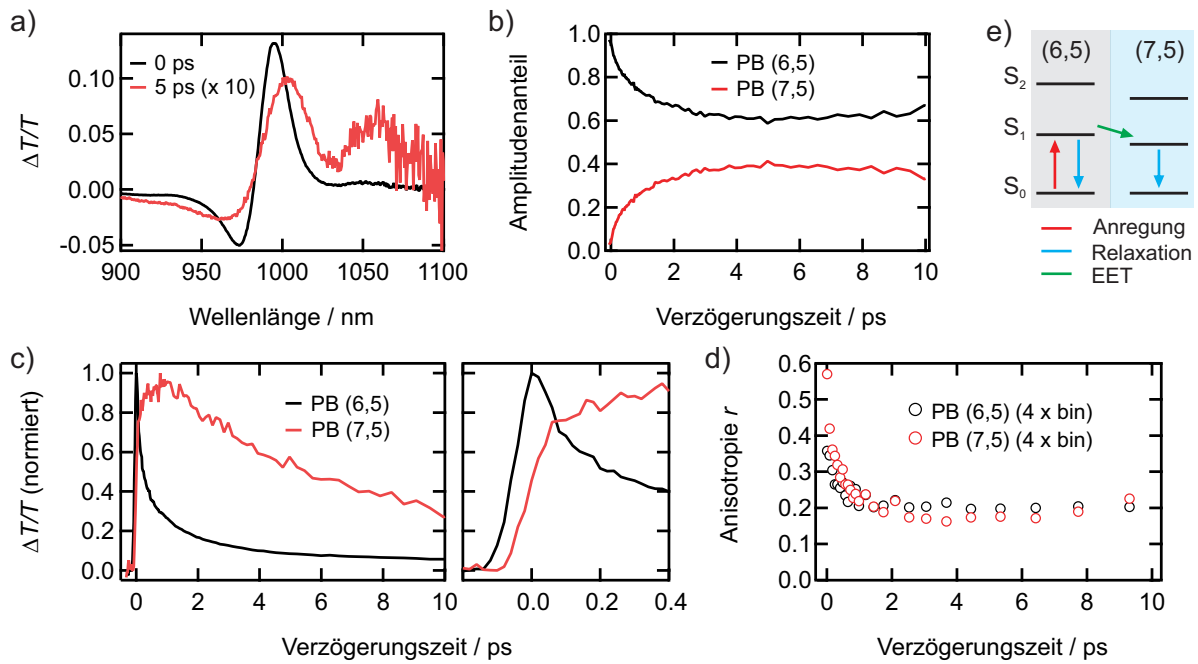


Abbildung 6.6: a) Transiente Absorptionsspektren eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms nach S_1 -Anregung der (6,5)-Spezies bei 980 nm. b) Amplitudenanteil, c) Transienten sowie d) Polarisationsanisotropie des S_1 -Bleichsignals der jeweiligen SWNT-Spezies. e) Vereinfachtes Energieschema.

6.4.2 Transiente Absorption

Anregung der (6,5)-SWNTs im NIR

Die Dynamik der EET in einem gekoppelten, bidispersen Netzwerkfilm aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs wird mittels zeitaufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Differenzspektren nach Anregung bei 980 nm sind in Abbildung 6.6a) dargestellt. Bei 0 ps wird ein Bleichen der (6,5)-Spezies beobachtet, während das $PB_{(7,5)}$ nahezu Null ist und somit einer nur sehr schwach ausgeprägten nichtresonanten Anregung der (7,5)-SWNTs entspricht. Bei 5 ps wird dagegen für beide Spezies ein vergleichbar ausgeprägtes Photobleichen gefunden, was auf einen Anregungsenergietransfer von der (6,5)- auf die (7,5)-Nanoröhren hindeutet. Die zeitabhängigen Amplitudenanteile der beiden Bleichsignale^d in Abbildung 6.6b) weisen entsprechend eine Abnahme von nahezu 100 % (6,5)-PB auf ein Verhältnis von $PB_{(6,5)} : PB_{(7,5)} = 2:1$ innerhalb von 2 ps auf, welches nach 10 ps nur noch geringfügig auf 1.7:1 abnimmt. Die in Abbildung 6.6c) dargestellten Transienten bei jeweils 1000 nm und 1058 nm zeigen in den ersten 2 ps eine deutlich unterschiedliche Zerfalldynamik, während die Langzeitdynamik nach 10 ps sehr ähnlich ist (nicht gezeigt). Zudem ist der Anstieg des $PB_{(7,5)}$ zum einen um 50 fs zeitverzögert und erreicht seinen Maximalwert zum anderen erst nach 1 ps. Dies suggeriert, dass die Bleichdynamik nicht durch eine optische Anregung, sondern durch einen verzögerten Prozess verursacht wird. Beide Beobachtungen deuten auf einen EET-Prozess in weniger als 1 ps hin. Deutlich wird dies in dem Anisotropiezerfall in Abbildung 6.6d): Beide PB-Signale besitzen bei 0 ps eine Anisotropie,

^dBeide PB-Signale zeigen eine Rotverschiebung von 8 nm innerhalb von 2 ps. Dies könnte auf eine spektrale Diffusion aufgrund der nichtresonanten Anregung als Konkurrenzprozess zum EET hindeuten.

die durch die Polarisation der Anregung verursacht wird und nahe $r = 0.5$ liegt. Die Werte betragen $r_{(6,5)} = 0.39$ und $r_{(7,5)} = 0.57$, wobei Letzterer durch das an der Empfindlichkeitsgrenze des Experiments liegende schwache Bleichsignal bei 1050 nm bedingt ist. Der erste Wert von $r_{(6,5)} = 0.39$ suggeriert eine schnelle Zerfallskomponente der Anisotropie innerhalb der Zeitauflösung von etwa 0.1 ps. Die PB-Anisotropien zerfallen in 1 ps auf einen Wert von 0.2. Die Zeit, in der die Anisotropie $1/e$ der gesamten Abnahme in 10 ps aufweist, beträgt für beide Bleichsignale $\tau_{1/e} = (0.28 \pm 0.01)$ ps. Die Depolarisation deutet demnach auf einen EET-Prozess zwischen nicht-parallelen Nanoröhren innerhalb von 0.3 ps hin. Die zeitabhängigen Änderungen der Amplitudenanteile sowie ihrer PB-Anisotropien weisen jeweils eine ähnliche Dynamik auf, was als Indiz für eine gemeinsame Ursache gesehen werden kann. Dies würde bedeuten, dass ein EET-Prozess stets mit einer Änderung der Richtung des Übergangsdipolmoments einhergeht und daher ein weitgehend isotroper Prozess ist. Daraus kann direkt geschlossen werden, dass der größte Beitrag zur Depolarisation aus einem inter-Strang-Transfer stammt, da ein intra-Strang-Transfer keine Depolarisation verursachen würde. Letzterer besitzt nach Grechko *et al.* eine Zeitkonstante von 7 ps und ist damit deutlich langsamer als die sub-ps-Dynamik des depolarisierenden Transfers zwischen unterschiedlich ausgerichteten SWNT-Strängen.²⁴⁰

Einen Beitrag zur Depolarisation können darüber hinaus Diffusionsprozesse an gekrümmten SWNT-Segmenten liefern, da bei einer Diffusionskonstanten⁷⁸ von $10.7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in 1 ps eine mittlere freie Weglänge der 1D-Exzitonendiffusion von 46 nm resultiert. Wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 6.1 dargestellt, weisen einige Nanoröhren Krümmungsradien im Bereich von 50 nm auf, was für die Diffusionslänge eine Winkeländerung des Übergangsdipolmoments in der Größenordnung von 60° bedeuten würde. Eine Überlagerung beider Prozesse – inter-Strang-EET und Diffusion – ist ebenfalls denkbar, wobei ein gleichzeitiger intra-Strang-EET-Prozess zwischen SWNTs unterschiedlicher Chiralität zu einer zusätzlichen zeitabhängigen Änderung der Amplitudenanteile führen würde.

Für einen Förster-Transfer wird nach langer Wartezeit eine nahezu isotrope Verteilung der angeregten Übergangsdipolmomente erwartet – die PL-Anisotropie nimmt im Falle einer reinen 2D-Verteilung von immobilisierten Molekülen auf $r_\infty = 0.05 \cdot r_0$ ihres Ursprungswertes r_0 ab, sofern nur paarweise EET-Schritte, d. h. kein sequenzieller EET zu einer dritten SWNT, erlaubt sind.³⁰⁷ Dies wird in Abbildung 6.6d) anhand der Anisotropie von 0.2 nach 10 ps offensichtlich nicht erreicht. Als eine der möglichen Ursachen ist eine langsame Komponente der Depolarisation denkbar: Diese wäre aufgrund des begrenzten Zeitfensters des transienten Absorptionsexperiments nur schwer detektierbar, könnte jedoch in spektral- und zeitaufgelöster PL-Anisotropie bestimmt werden. Weiterhin ist vorstellbar, dass ein reiner Förster-Mechanismus den EET-Prozess in diesen SWNT-Netzwerken nicht hinreichend beschreibt und daher die genannte Beziehung zwischen Anfangs- und Endanisotropie nicht gilt. Abweichungen vom reinen Förster-Mechanismus wurden für SWNT-Netzwerkfilme in der Literatur in Form eines diffusionslimitierten EET-Prozesses aufgrund der höheren Transfereffizienz an SWNT-Überkreuzungspunkten diskutiert.²⁴⁰ Damit verknüpft ist die strukturelle Heterogenität des Systems hinsichtlich SWNT-SWNT- bzw.

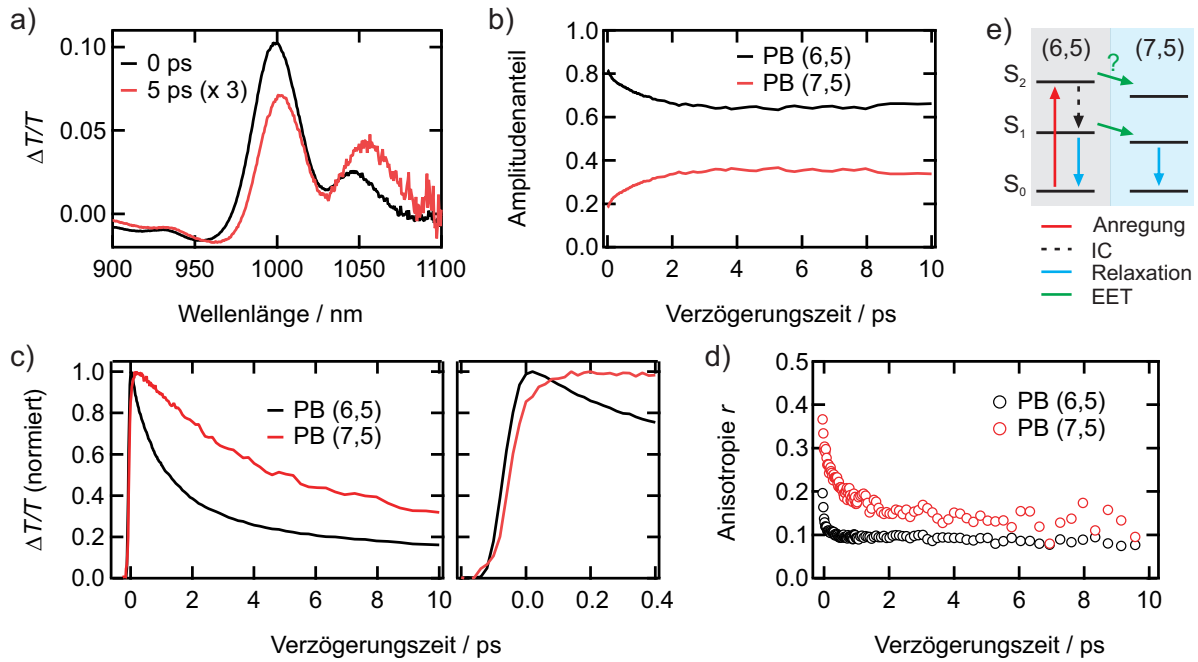


Abbildung 6.7: a) Transiente Absorptionsspektren eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms nach S_2 -Anregung der (6,5)-Spezies bei 575 nm. b) Amplitudenanteil, c) Transienten sowie d) Polarisationsanisotropie des S_1 -Bleichsignals der jeweiligen SWNT-Spezies. e) Vereinfachtes Energieschema.

Strang-Strang-Abständen sowie ihrer möglicherweise nicht-isotropen räumlichen Ausrichtung: Erstere macht für einen depolarisierenden inter-Strang-Transfer eine Diffusion zu Positionen mit geringem Strang-Strang-Abstand erforderlich.²⁴⁰ Defektstellen mit schwacher Modulation der potentiellen Energie („shallow traps“) könnten dabei eine intra-Strang-Diffusion verlangsamen und somit die EET-Rate verringern. Partieller EET, d. h. dass aufgrund einer Verteilung von molekularen Abständen nicht alle Moleküle am EET-Prozess beteiligt sind, wird auch in der Literatur zur Erklärung konzentrationsabhängiger Werte für r_∞ herangezogen.³⁰⁸

Für einen einzelnen Transferschritt kann die resultierende Anisotropie abgeschätzt werden: Gemäß Kapitel 2.5.1 reduziert ein Winkel α zwischen den Dipolmomenten von Absorption und Emission die Anisotropie für ein 2D-System um den Faktor $(2 \cos^2 \alpha - 1)$, was für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel mit $\cos^2(\alpha)$ einen Faktor 0.5 ergibt. Analog resultiert ein einzelner EET-Schritt daher in einer Anisotropie von 0.25, wenn alle anderen Depolarisierungsprozesse vernachlässigt werden können. Die hier vorgestellten Messungen suggerieren demnach, dass ein einzelner inter-Strang-EET innerhalb von weniger als 1 ps erfolgt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit in der Literatur beobachteten Transferzeiten in SWNT-Netzwerkfilmen, die für den inter-Strang-Transferprozess aus einem kinetischen Modell zu 0.2 ps bestimmt wurden.²⁴⁰ Die hier gefundene Anisotropiezerfallszeit von $\tau_{1/e} = (0.28 \pm 0.01)$ ps unter direkter S_1 -Anregung mit einer um den Faktor 3 höheren Zeitauflösung bestätigen die von Grechko *et al.* erhaltenen Werte. Gleichzeitig wird eine Obergrenze für eine eventuelle schnelle Komponente des EET aufgrund der von 0.5 abweichenden Anfangsanisotropie des $PB_{(6,5)}$ -Signals auf $\lesssim 0.1$ ps gesetzt.

Anregung der (6,5)-SWNTs im VIS

Ob ein Anregungsenergie transfer auch aus dem S_2 -Zustand erfolgen kann, wird durch einen Vergleich mit Experimenten unter Anregung der (6,5)-Spezies im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Transiente Absorptionsspektren nach Anregung bei 575 nm sind in Abbildung 6.7a) dargestellt. Durch die bereits diskutierte Anregung der (7,5)-Spezies über die Phononenseitenbande wird auch hier ein Bleichen beider Röhrenarten beobachtet. Das Amplitudenverhältnis der Bleichsignale $PB_{(6,5)} : PB_{(7,5)}$ beträgt am Zeitnullpunkt ähnlich zum entkoppelten System in Abbildung 6.3a) 4:1, nimmt jedoch auf einer Zeitskala von 2 ps auf 2:1 ab, wie in Abbildung 6.7b) dargestellt ist. Interessanterweise findet die Dynamik des Amplitudenverhältnisses in einem vergleichbaren Zeitrahmen wie unter S_1 -Anregung statt und trotz unterschiedlicher Ausgangswerte für $PB_{(6,5)} : PB_{(7,5)}$ bei 0 ps stellt sich in etwa derselbe Endwert ein. Dies deutet einerseits darauf hin, dass der EET erst nach einer internen Konversion in den S_1 -Zustand erfolgt. Andererseits kann anhand der Amplitudenverhältnisse am Zeitnullpunkt ein EET aus dem S_2 -Subband der (6,5)-Spezies innerhalb von 40 fs nicht ausgeschlossen werden. Die Transienten in Abbildung 6.7c) weisen im Vergleich zum ungekoppelten System (Abbildung 6.3) sowie verglichen mit dem $PB_{(7,5)}$ des gekoppelten Films eine deutlich beschleunigte Bleichdynamik der (6,5)-Spezies auf. Ein vergrößerter Ausschnitt der Transienten zeigt, dass ihre Anstiegszeiten – im Unterschied zur S_1 -Anregung in Abbildung 6.6c) – ähnlich sind, jedoch auch nicht identisch, wie im Fall der gemischtdispersen Referenz in Abbildung 6.3c). Dies ist auf eine Überlagerung zweier Prozesse zurückzuführen: Einerseits findet ein EET-Prozess statt, der zu einer verzögerten Bleichdynamik führt, andererseits wird die (7,5)-Spezies auch über ihre Phononenseitenbande durch die Laserimpulse angeregt. Die zeitaufgelöste Anisotropie zeigt Abbildung 6.7d). Hier wird eine Abnahme der PB-Anisotropie von $r_{(7,5)} = 0.3$ auf 0.17 innerhalb von 1 ps beobachtet, während die Depolarisation des $PB_{(6,5)}$ zeitlich nicht aufgelöst werden kann und daher schon am Zeitnullpunkt bei $r_{(6,5)} = 0.14$ liegt. Im Vergleich zur S_1 -Anregung findet sich also für beide Anisotropiezerfälle eine schnellere Dynamik innerhalb der Zeitauflösung von 70 fs, was auf die Anwesenheit zusätzlicher Zerfallskanäle hindeutet. Ein solcher Zerfallskanal könnte die Beteiligung eines EET des S_2 -Exzitons sein: Zwar wird die Zeitkonstante der IC mit < 40 fs angegeben,^{60,61} jedoch spricht die Tatsache, dass die schnelle Komponente des Anisotropiezerfalls ebenfalls innerhalb der Zeitauflösung von ≈ 70 fs liegt, für eine Konkurrenz der beiden Prozesse. Dies wird durch jüngste theoretische Simulationen von Postupna *et al.* gestützt, wonach der IC-Prozess und der EET innerhalb der S_2 -Zustände bei frühen Zeiten (< 100 fs) vergleichbare Wahrscheinlichkeiten aufweisen.³⁰⁹ Eine kürzlich veröffentlichte Studie, worin mittels zeitaufgelöster 2D-Spektroskopie die Pfade des Energietransfers in polydispersen SWNT-Netzwerkfilmen untersucht wurden, bestätigt die Beteiligung des S_2 - S_2 -Transfers.³¹⁰ Insgesamt ist die Beteiligung der S_2 -Subbänder am inter-SWNT-EET jedoch vergleichsweise gering.³⁰⁹ Andere mögliche Zerfallskanäle stellen Bandübergänge des S_2 -Exzitons in die Δ_{12} -Subbänder während der ersten 100 fs dar.³⁰⁹

Der schnellere Anisotropiezerfall des $PB_{(6,5)}$ verglichen mit dem des $PB_{(7,5)}$ wirft allerdings Fragen auf: Wenn die Anisotropie des $PB_{(6,5)}$ am Zeitnullpunkt durch die Polarisation des Anre-

gungsimpulses induziert ist und der Anisotropiezerfall des $PB_{(7,5)}$ durch EET verursacht wird, würde bei Ausschluss aller anderen Depolarisationseffekte kein Anisotropiezerfall des $PB_{(6,5)}$ erwartet werden, insbesondere nicht mit einer schnelleren Zeitkonstante verglichen mit dem $PB_{(7,5)}$. Eine mögliche Erklärung könnte in einem intra-Spezies-EET liegen, der für die (6,5)-SWNTs schneller verlaufen könnte als für die (7,5)-Spezies. Diese Energietransferprozesse innerhalb derselben SWNT-Chiralität werden in Kapitel 6.5 untersucht. Eine weitere Möglichkeit stellen Signalüberlagerungseffekte von $PB_{(6,5)}$ und $PA_{(7,5)}$ dar, die zu einer Verfälschung der Anisotropie führen können und weiter unten diskutiert werden.

Anregung der (7,5)-SWNTs im NIR

Die bisherigen Ergebnisse zeigen einen aufgrund der relativen Lage der exzitonischen Niveaus energetisch abwärts gerichteten Anregungsenergietransfer $(6,5) \rightarrow (7,5)$, der in weniger als 1 ps erfolgt. Wie bereits angedeutet, wurde der entgegen gerichtete EET-Prozess von SWNTs mit kleinerer zu solchen mit größerer Bandlücke in der Literatur nicht beobachtet und mit der energetisch benachteiligten Transferrichtung begründet.^{172,206} Die Energieseparation der S_1 -Absorptionsmerkmale der in den Studien von Mehlenbacher *et al.*²⁰⁶ und Qian *et al.*¹⁷² beteiligten SWNT-Spezies liegt zwischen 80 meV und 90 meV. Die Separation der Absorptionsbanden der in dieser Arbeit verwendeten bidispersen Netzwerkfilme beträgt 50 meV. Gleichzeitig liegen die Halbwertsbreiten der Absorptionsmerkmale in der Größenordnung von 50–60 meV, weshalb eine gewisse spektrale Überlappung vorhanden ist und somit ein Förster-Transfer begünstigt sein könnte. Da $k_B T = 25$ meV bei 293 K ist, kann davon ausgegangen werden, dass ein EET $(7,5) \rightarrow (6,5)$ aus energetischer Sicht nur über diejenigen Subniveaus der inhomogenen SWNT-Energielandschaft erfolgen kann, die den jeweiligen Flanken der Absorption entsprechen. Da nach Kapitel 4 die energetische Variation der Anregungsenergie mit einer Raumkoordinate verknüpft ist, könnte dies bedeuten, dass ein EET nur an lokalen Positionen innerhalb der SWNT möglich ist, an dem die Energiedifferenz der Subniveaus beider Röhren in der Größenordnung der thermischen Energie liegt. Da innerhalb eines SWNT-Stranges die Wahrscheinlichkeit für ein Aufeinandertreffen zweier energetisch ähnlicher lokaler Energieniveaus der SWNTs höher ist verglichen mit einer überkreuzten Anordnung, wird nach diesen Argumenten der EET – wenn überhaupt – nur als intra-Strang-Prozess erwartet, der keine Depolarisation zur Folge hat.

Zur Überprüfung der Möglichkeit eines EET-Prozesses $(7,5) \rightarrow (6,5)$ wird ein bidisperser Netzwerkfilm in einem transienten Absorptionsexperiment bei 1065 nm, was einer Verstimmung von 17 meV gegenüber der (7,5)- S_1 -Resonanz entspricht, angeregt. Die Wahl der Anregungswellenlänge ist durch die Minimierung der nichtresonanten Anregung der (6,5)-SWNTs begründet. Die transienten Absorptionsspektren in Abbildung 6.8a) spiegeln die bekannten PA- und PB-Merkmale für die (7,5)-Spezies wider. Das $PB_{(7,5)}$ zeigt in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen in Kapitel 4.2.1 eine zeitabhängige Verbreiterung durch spektrale Diffusion. Neben den Bleichmerkmalen der (7,5)-Spezies findet sich ein sehr schwach ausgeprägtes $PB_{(6,5)}$ bei 1000 nm, wel-

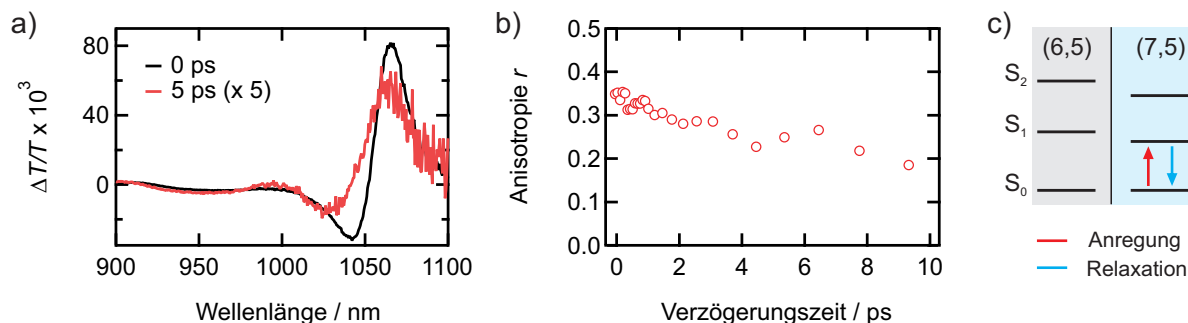


Abbildung 6.8: a) Transiente Absorptionsspektren eines Netzwerkfilms aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs nach Anregung bei 1065 nm. b) Zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie bei 1065 nm, wobei jeweils 4 Zeitschritte zusammengefasst sind. c) Vereinfachtes Energieschema.

ches von dem $PA_{(7,5)}$ überlagert wird. Dieses schwache $PB_{(6,5)}$ ist jedoch auf eine nichtresonante Anregung der (6,5)-SWNTs zurückzuführen, deren Absorption bei 1065 nm noch etwa 25 % der (7,5)- S_1 -Absorption entspricht. Insofern wäre nach den bisherigen Erkenntnissen stattdessen ein anteiliger EET-Prozess in Richtung (6,5) \rightarrow (7,5) zu erwarten.

Die zeitaufgelöste Polarisationsanisotropie des $PB_{(7,5)}$ bei 1065 nm ist in Abbildung 6.8b) dargestellt und zeigt eine langsame Abnahme von $r_{(7,5)} = 0.35$ am Zeitnullpunkt auf $r_{(7,5)} = 0.2$ nach 10 ps. Nach der bisherigen Diskussion und in Übereinstimmung mit der Literatur ist eine solche Depolarisation nicht mit einem EET-Prozess (7,5) \rightarrow (6,5) in Verbindung zu bringen. Als Erklärung kommen einerseits eine räumliche Exzitonendiffusion innerhalb gekrümmter SWNT-Stränge infrage. Eine weitere Möglichkeit stellen intra-Spezies-Transferprozesse der Art (7,5) \rightarrow (7,5) dar (Kapitel 6.5 und Grechko *et al.*²⁴⁰). Die vom theoretischen Wert von 0.5 abweichende Anisotropie zum Zeitnullpunkt von $r_{(7,5)} = 0.35$ könnte mit einem zeitlich nicht aufgelösten Transferprozess (6,5) \rightarrow (7,5) nach partieller nichtresonanter Anregung der (6,5)-Spezies begründet werden. Dafür spricht, dass $r_{(7,5)}$ bei 0 ps vergleichbar zum Experiment bei Anregung der (6,5)-Spezies in Abbildung 6.7d) ist. Zusammengefasst sprechen die Daten gegen einen energetisch aufwärts gerichteten EET unter Beteiligung der S_1 -Exzitonen.

Anregung der (7,5)-SWNTs im VIS

Eine weitere Möglichkeit des EET stellt ein interband-Transfer aus dem S_2 -Zustand der (7,5)- in den S_1 -Zustand der (6,5)-SWNTs dar. Die Ergebnisse des entsprechenden Experiments zeigt Abbildung 6.9. Anhand der Bleichmerkmale in den transienten Absorptionsspektren wird deutlich, dass neben der resonanten Anregung der (7,5)-SWNTs bei 655 nm auch eine Anregung der (6,5)-Spezies über eine Absorptionsseitenbande bei 653 nm erfolgt. Im Gegensatz zur Phononenseitenbande handelt es sich dabei um eine Absorption von senkrecht zur SWNT-Achse polarisiertem Licht unter Änderung des Subband-Index von ± 1 (entsprechend den Band-Band-Übergängen Δ_{12} und Δ_{21} in Kapitel 2.1.2, vgl. auch Abbildung 3.4b).^{195,196} Die relativen Anteile der Amplituden von $PB_{(7,5)} : PB_{(6,5)}$ betragen am Zeitnullpunkt 4.6:1, nehmen innerhalb von 0.5 ps auf 6.7:1 zu und zeigen auf einer Zeitskala von 10 ps eine Abnahme auf 3.2:1. Ein solches Verhalten wurde

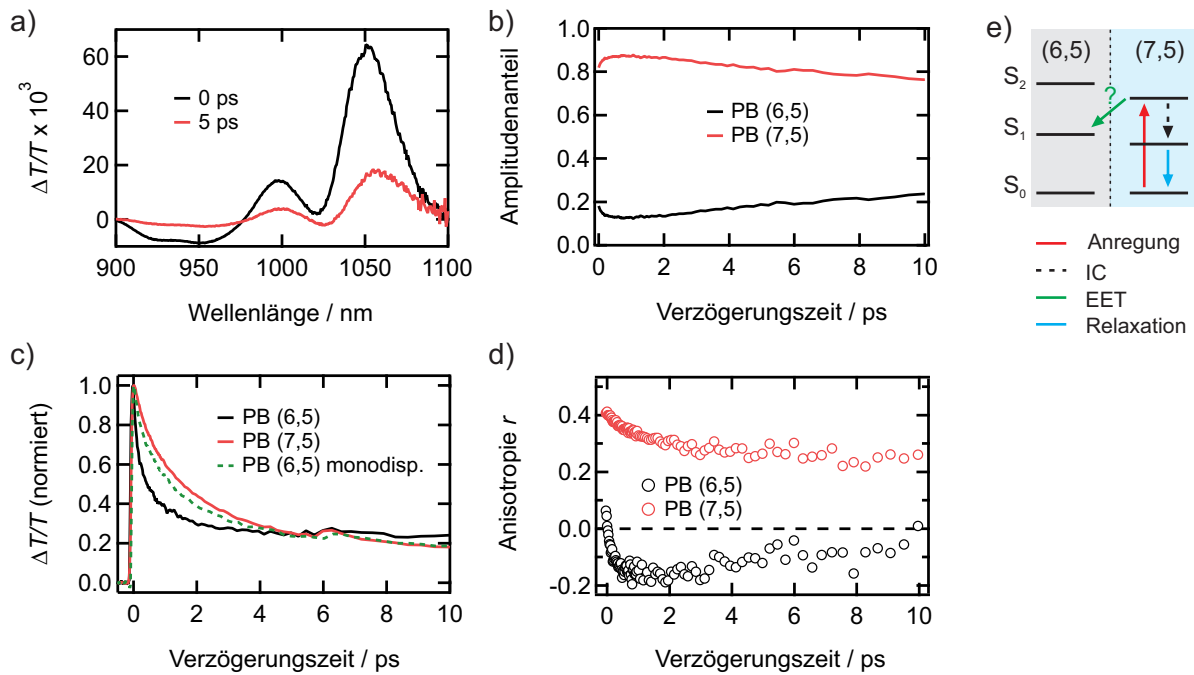


Abbildung 6.9: a) Transiente Absorptionsspektren eines Netzwerkfilms aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs nach S_2 -Anregung der (7,5)-Spezies bei 655 nm. b) Amplitudenverhältnisse. c) Normierte Transienten der S_1 -Bleichmerkmale. In grün ist zum Vergleich die entsprechende Transiente eines monodispersen (6,5)-Netzwerkfilms, angeregt über die Seitenbande bei 655 nm, dargestellt. d) Anisotropie der PB-Merkmale. e) Vereinfachtes Energieschema.

in den bisherigen Experimenten nicht beobachtet und zeigt, dass hier ein komplexerer Mechanismus vorliegt. In einer Referenzmessung mit dispergierten SWNTs in Chlorbenzol wurde dagegen ein konstantes Verhältnis von etwa 9:1 gefunden (Abbildung 6.10). Die Beobachtung *suggeriert* einen schnellen EET-Prozess der Art (6,5) \rightarrow (7,5) in den ersten 0,5 ps und einen anschließenden langsamen Transfer (7,5) \rightarrow (6,5). Auch die Betrachtung der Transienten in Abbildung 6.9c) zeigt, dass das $PB_{(6,5)}$ sowohl im Vergleich zum $PB_{(7,5)}$ als auch verglichen mit dem $PB_{(6,5)}$ aus einem Experiment, in dem ein monodisperser (6,5)-SWNT-Netzwerkfilm über die Seitenbande bei 655 nm angeregt wurde, eine schnellere Dynamik während der ersten Pikosekunden aufweist. In einer Referenzmessung mit einer bidispersen Suspension in Abbildung 6.10 weisen die Transienten dagegen nahezu identische Zerfallszeiten auf. Teilweise kann diese Diskrepanz mit der Überlagerung des $PB_{(6,5)}$ und $PA_{(7,5)}$ erklärt werden, die aufgrund der größeren Linienbreiten in den Netzwerkfilmen stärker ausgeprägt ist: In einer Vergleichsmessung, in der ein monodisperser Netzwerkfilm aus (7,5)-SWNTs am S_2 -Absorptionsmaximum angeregt wurde, konnte eine Abnahme des PB/PA -Verhältnisses von etwa 7,5 am Zeitnullpunkt auf 5,2 in den ersten 0,5 ps beobachtet werden. Aufgrund der Überlagerung von $PB_{(6,5)}$ und $PA_{(7,5)}$ führt die relative Zunahme des $PA_{(7,5)}$ zu einer Abnahme des $PB_{(6,5)}$ während dieses Zeitraums. Daher wird in Abbildung 6.9b) eine Abnahme des $PB_{(6,5)}$ -Anteils beobachtet. Die *langsame* Zunahme des $PB_{(6,5)}$ -Anteils kann dagegen weder mit dieser sub-Pikosekunden-Dynamik, noch mit einem EET-Prozess (7,5) \rightarrow (6,5) aus dem S_2 - in den S_1 -Zustand erklärt werden, da das S_2 -Exziton durch interne Konversion innerhalb von 40 fs relaxiert.^{60,61} Einen Ausschluss des Prozesses bestätigt auch eine kürzlich veröffentlichte Studie.³¹⁰

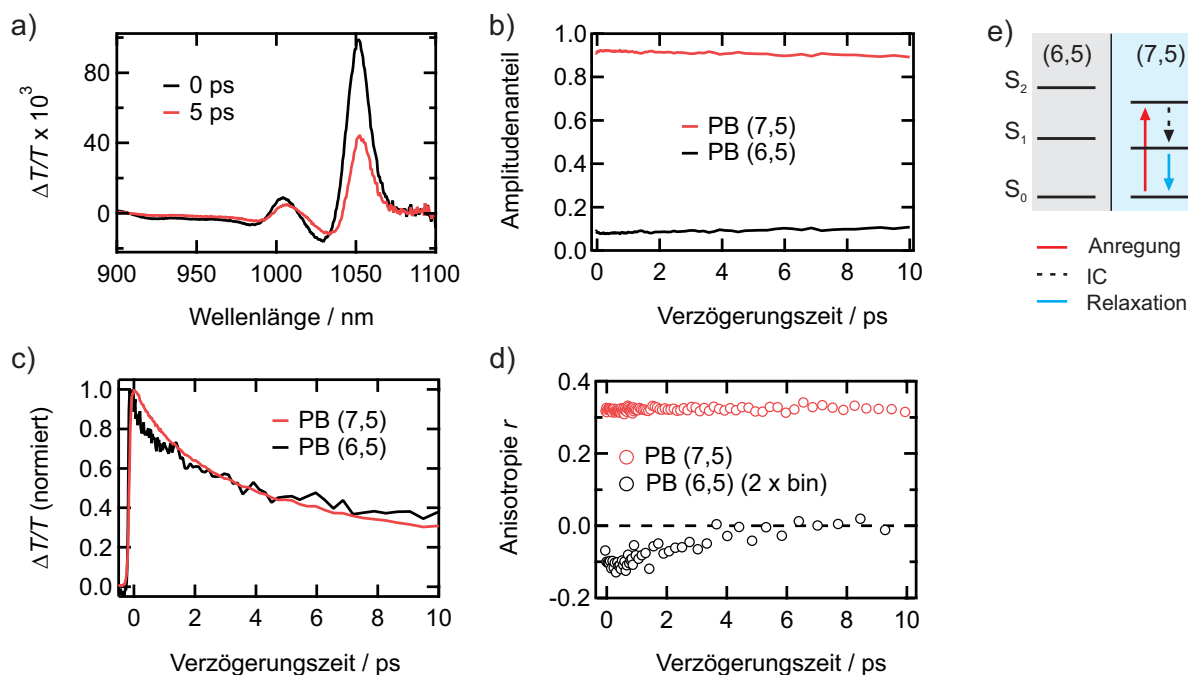


Abbildung 6.10: Referenzexperiment zu Abbildung 6.9 unter Verwendung einer bidispersen SWNT-Suspension. a) Transiente Absorptionsspektren, b) Amplitudenverhältnisse, c) normierte Transienten, d) Anisotropie der Bleichmerkmale und e) vereinfachtes Energieschema.

Die zeitaufgelöste Anisotropie in Abbildung 6.9d) zeigt ebenfalls ein komplexes Verhalten: Während $r_{(7,5)}$ von 0.41 am Zeitnullpunkt auf 0.26 in 5 ps abklingt, nimmt $r_{(6,5)}$ von 0 auf -0.15 innerhalb von 0.5 ps ab. Die vergleichsweise langsame Depolarisation des $PB_{(7,5)}$ kann durch einen intra-Spezies-Transfer zwischen (7,5)-SWNTs erklärt werden, wie in Kapitel 6.5 gezeigt wird. Die negative Anisotropie des $PB_{(6,5)}$ stellt ein zunächst unerwartetes Verhalten dar. Ein Vergleich mit einem analogen Experiment bei Verwendung einer Dispersion aus (6,5)- und (7,5)-SWNTs, worin das (6,5)-Bleichen ebenfalls eine negative Anisotropie aufweist (Abbildung 6.10d), verdeutlicht, dass dieses Verhalten nicht mit EET-Prozessen in Verbindung gebracht werden kann. Ein möglicher Beitrag zur Anisotropie stammt aus der Δ_{12} -Anregung der (6,5)-SWNTs: Da das Übergangsdipolmoment des Δ_{12} -Übergangs senkrecht zu dem des S_1 -Übergangs ist, würde eine Relaxation zu einer Winkeländerung zwischen angeregtem und abgefragtem Übergangsdipolmoment um 90° führen. Dies entspricht einer Anisotropie von -0.5 für ein 2D-System. Allerdings konnte die negative Anisotropie in einem Referenzexperiment mit einem monodispersen Netzwerkfilm aus (6,5)-SWNTs nach Anregung bei 655 nm nicht beobachtet werden. Die wahrscheinlichste Erklärung stellen daher Signalüberlagerungseffekte dar, die im Folgenden diskutiert werden.

Signalüberlagerungseffekte

In Kapitel 2.5.1 wurde angesprochen, dass im Fall einer Überlagerung von Messsignalen die Gesamtanisotropie als ein mit den Amplituden des jeweiligen Signals gewichteter Mittelwert der Einzelanisotropien erscheint und daher beliebige Werte annehmen kann. Dieses Verhalten wird

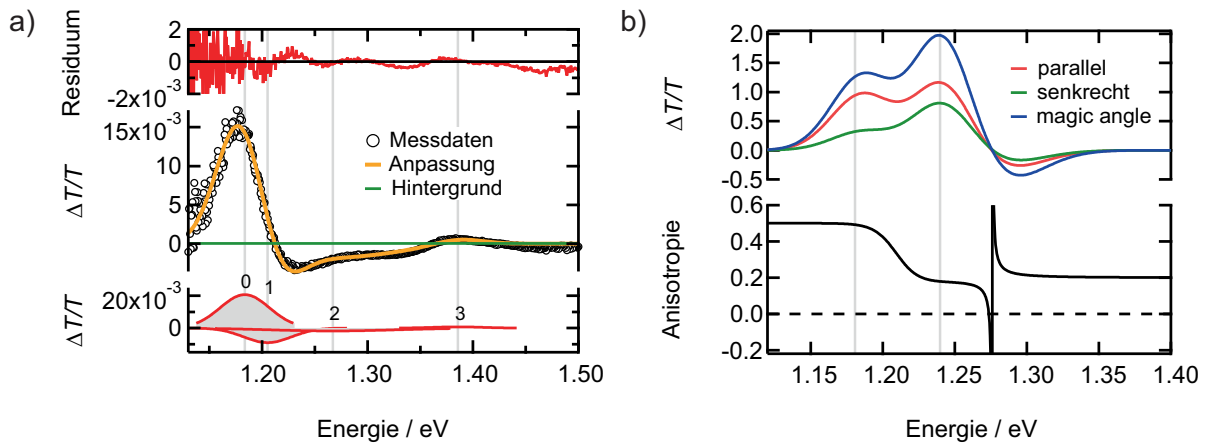


Abbildung 6.11: a) Anpassung eines transienten Absorptionsspektrums eines (7,5)-Netzwerkfilms bei 1 ps nach Anregung bei 655 nm (Anregungspolarisation \perp Abfragepolarisation) mit einer Linearkombination von Gauß-Funktionen zur Simulation der Polarisationsanisotropie bei Überlappung von transienten Absorptionssignalen. b) Überlagerung zweier jeweils aus einer PA- und PB-Komponente bestehenden transienten Absorptionssignale mit den Einzelanisotropien $r_{(7,5)} = 0.5$ und $r_{(6,5)} = 0.2$.

im Folgenden anhand von transienten Absorptionsdaten gezeigt und somit verdeutlicht, dass die Signalüberlagerung die beobachteten negativen Anisotropien erklären kann.

Um eine realistische Spektrenform für die folgenden Berechnungen zu erhalten, werden die transienten Absorptionsspektren bei 1 ps zweier Einzelmessungen – Anregung eines jeweils monodispersen (7,5)- sowie (6,5)-SWNT-Netzwerkfilms bei 655 nm – mit einer Linearkombination von Gauß-Komponenten angepasst, wie in Abbildung 6.11a) beispielhaft dargestellt. Aus den erhaltenen Anpassungsparametern können die transienten Absorptionsspektren rekonstruiert werden, wobei zur Vereinfachung nur jeweils das PA- und PB-Merkmal mit der größten Amplitude verwendet wird, d. h. das Maximum 0 und Minimum 1 in Abbildung 6.11a). Zudem werden identische Werte für die spektrale Position und Breite für parallele und senkrechte Polarisation gewählt, um eventuelle Verschiebungs- und Verbreiterungseffekte zu beseitigen, sodass sich beide Messungen nur in ihren Amplitudenverhältnissen unterscheiden. Die Amplituden der transienten Absorptionssignale bei parallelem und senkrechtem Polarisationsverhältnis des Anregungs- und Abfrageimpulses sind in Abbildung 6.11b) beispielhaft so gewählt, dass die Anisotropie der Einzelsignale bei 1.18 eV (1050 nm) und 1.24 eV (1000 nm) jeweils 0.5 und 0.2 sind. Im Anisotropiespektrum finden sich diese Werte für Bereiche, in denen die Überlappung der Signale vernachlässigbar ist, wieder. Im Überlappungsbereich um 1.21 eV findet dagegen ein nichtlinearer Übergang zwischen diesen beiden Werten statt. Allerdings kann die Überlappung von PA- und PB-Merkmalen auch zu negativen Anisotropien führen, wie Abbildung 6.12 zeigt. Im linken Teil sind die aus den entsprechenden Anpassungsparametern der PA- und PB-Merkmale rekonstruierten transienten Absorptionsspektren bei 1 ps nach Anregung für einen (6,5)-Netzwerkfilm gezeigt. Abgesehen von zwei Singularitäten ist die Anisotropie im relevanten spektralen Bereich zwischen 1000–1050 nm (1.18–1.24 eV) nahezu konstant bei $r_{(6,5)} = 0.13$. Die entsprechende spektrale Anisotropie eines (7,5)-Netzwerkfilms weist im selben Bereich einen Wert von $r_{(7,5)} = 0.26–0.3$ auf. Die gewichtete Kombination beider Spektren ist im rechten Teil der Ab-

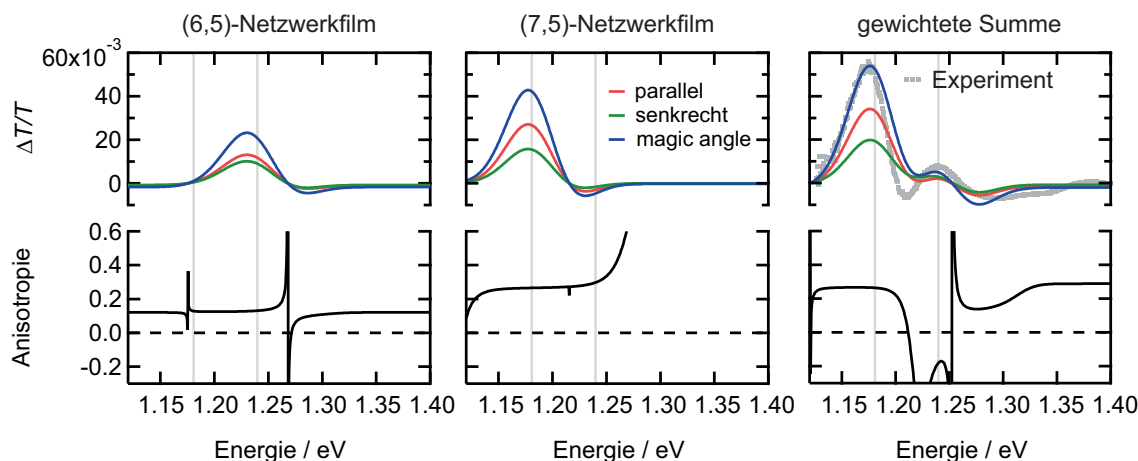


Abbildung 6.12: Simulation der Anisotropie bei Überlagerung von transienten Absorptionssignalen. Die gewichtete Summe der Spektren eines Netzwerkfilms aus (6,5)-SWNTs mit $r_{(6,5)} = 0.13$ (links) und (7,5)-SWNTs mit $r_{(7,5)} = 0.27$ (Mitte) führt zu einer negativen Anisotropie (rechts) für das $PB_{(6,5)}$.

Abbildung 6.12 dargestellt, wobei zur Näherung der experimentellen Spektren eine Anpassung der Amplituden der PA-Merkmale mit einem Faktor von 1.4 nötig ist. Während im spektralen Bereich des $PB_{(7,5)}$ die Anisotropie analog zum monodispersen (7,5)-Netzwerkfilm bei $r_{(7,5)} = 0.26$ liegt, wird an der spektralen Position des $PB_{(6,5)}$ eine negative Anisotropie von $r_{(6,5)} = -0.18$ gefunden. Dieser Wert hängt empfindlich von der Wahl der Amplitudenverhältnisse ab, deren Werte auch zur Verdeutlichung des Überlagerungseffekts gewählt wurden. In Bezug auf das experimentelle Anisotropiespektrum ist eine Aussage über die Amplitudenverhältnisse problematisch, da aufgrund der PA-PB-Überlagerung nicht quantifizierbar ist, wie sich diese in einem gemischtdispersen Netzwerkfilm im Vergleich zu den monodispersen Proben verhalten. Wird davon ausgegangen, dass ausschließlich der Überlagerungseffekt für die negativen Anisotropien verantwortlich ist, können diese nur erklärt werden, wenn es zu einer stärkeren Ausprägung des $PA_{(7,5)}$ im bidispersen Netzwerkfilm kommt.

Es wird deutlich, dass Aussagen über die Anisotropie bei Überlagerung mehrerer Messsignale mit Einschränkungen behaftet sind, da sie stark von den Amplitudenverhältnissen abhängt – insbesondere bei PA-PB-Überlappung mit ähnlichen Amplituden. Dies ist eine mögliche Erklärung der sowohl im Fall des bidispersen Netzwerkfilms (Abbildung 6.9d) als auch für die Referenz (Abbildung 6.10d) gefundenen negativen Anisotropien. Der damit einhergehende Informationsverlust ist aufgrund der Anwesenheit des PA-Merkmals sowohl in den hier vorgestellten als auch in den in der Literatur^{206,240} publizierten transienten Absorptionsexperimenten unvermeidbar.

6.5 Anregungsenergie transfer in monodispersen SWNT-Netzwerk-Filmen

Zur Erklärung des Anisotropiezerfalls bei Anregung der (7,5)-Spezies wurde unter Annahme eines vernachlässigbaren EET der Art (7,5) → (6,5) auf die Möglichkeit des intra-Spezies-Trans-

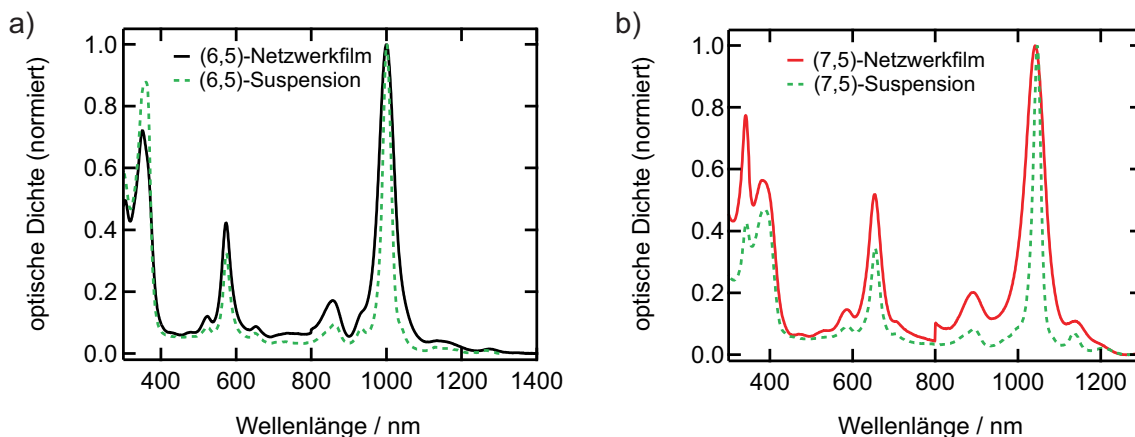


Abbildung 6.13: Absorptionsspektren von monodispersen SWNT-Netzwerkfilmen sowie der entsprechenden Nanorohrsuspensionen in Chlorbenzol nach Entfernen des jeweiligen Polymer-Überschusses bestehend aus a) (6,5)-SWNTs und b) (7,5)-SWNTs.

fers (7,5) \rightarrow (7,5) hingewiesen. Dieser Prozess wird im Folgenden anhand der Polarisationsanisotropie von transienten Absorptionsexperimenten mit monodispersen SWNT-Netzwerkfilmen untersucht.

Absorptionsspektren der monodispersen Netzwerkfilme und der entsprechenden SWNT-Suspensionen zu ihrer Herstellung zeigt Abbildung 6.13. Wie bereits in Kapitel 6.2 diskutiert, wird beim Übergang von der Suspension zum Netzwerkfilm eine Verbreiterung der S_1 -Absorptionsmerkmale etwa um den Faktor 2 (1.8 für (6,5)-SWNTs, 2.6 für (7,5)-SWNTs) beobachtet. Spektrale Verschiebungen der S_1 -Absorptionsmaxima liegen je nach Lösungsmittel im Bereich von 1 – 6 nm. Die spektrale Verbreiterung von 34 meV in der Dispersion auf 59 meV im Film ist wie in bidispersen Netzwerkfilmen die auffälligste Änderung der Absorptionsbanden und wird in der Literatur mit Aggregation in Verbindung gebracht.^{175,306}

Die Ergebnisse der Polarisationsanisotropie aus transienten Absorptionsexperimenten nach jeweiliger Anregung des S_1 - bzw. S_2 -Zustands für monodisperse (6,5)- und (7,5)-SWNT-Netzwerkfilme sind in Abbildung 6.14 zusammengefasst. In allen Experimenten wird ein Anisotropiezerfall der monodispersen Netzwerkfilme beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch zwischen verschiedenen ausgerichteten SWNTs derselben Nanorohr-Spezies ein Energietransfer möglich ist und daher eine energetisch abwärts gerichtete thermodynamische Triebkraft für den EET-Prozess nicht zwingend erforderlich ist. Im Hinblick auf die Förster-Theorie ist aufgrund der spektralen Überlappung zweier gleichartiger SWNTs und der möglichen dichteren Packung innerhalb eines SWNT-Stranges infolge gleicher Durchmesser ein effizienter Transfer zu erwarten. Insbesondere für den Rücktransfer wird erwartet, dass dieser innerhalb derselben Spezies effizienter ist als bei EET-Prozessen, die primär von SWNTs mit größerer zu solchen mit kleinerer Bandlücke erfolgen, da der sekundäre Rücktransfer dann energetisch aufwärts gerichtet wäre. Ein intra-Strang-Energietransfer führt dagegen in monodispersen SWNT-Netzwerken weder zu einem Anisotropiezerfall noch zu Signaturen im transienten Absorptionsspektrum und kann daher in diesen Experimenten nicht beurteilt werden. Die Zerfallszeiten im Beobachtungszeitraum

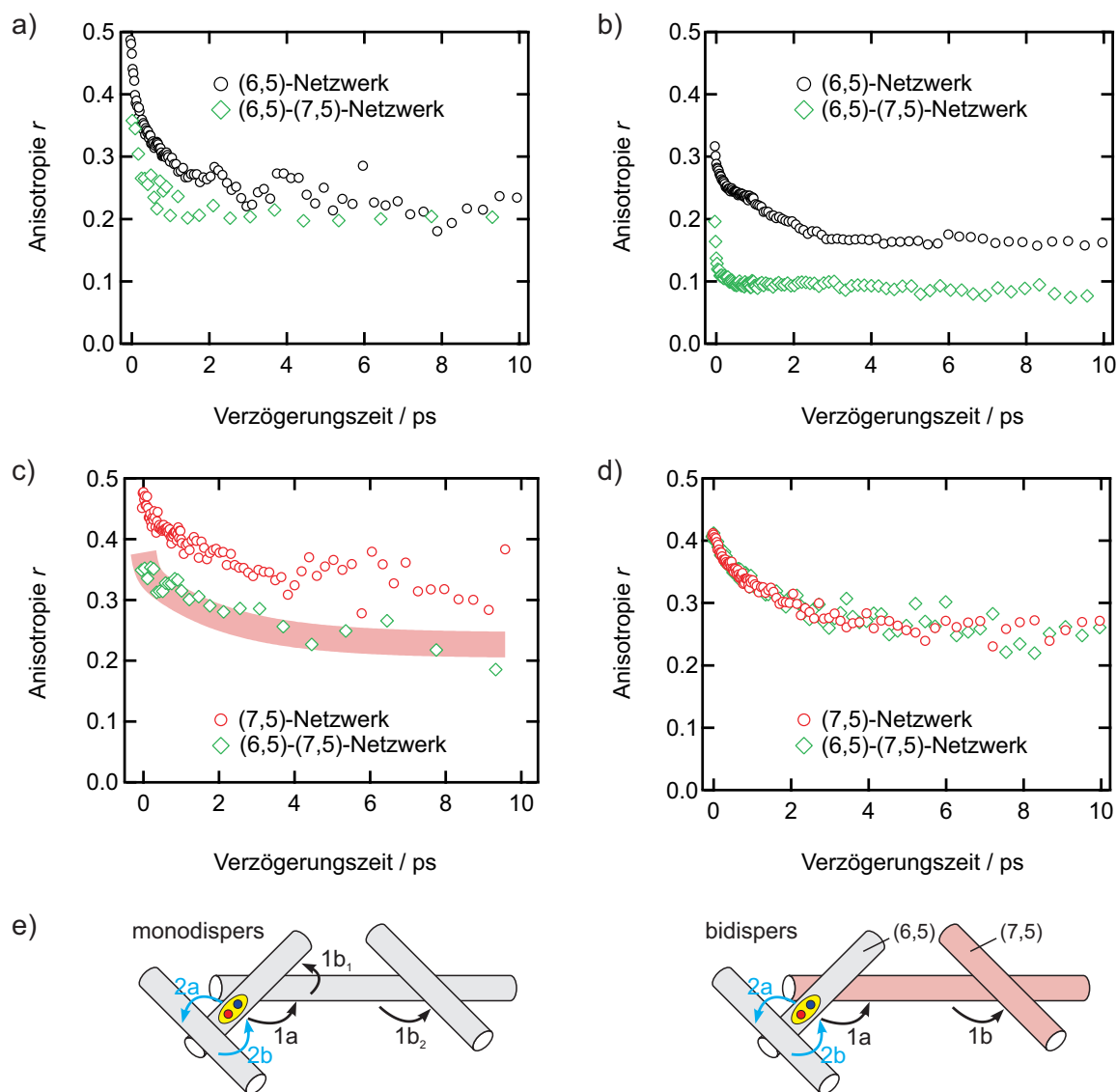


Abbildung 6.14: Polarisationsanisotropie von monodispersen Netzwerkfilmen nach S_1 - (linke Spalte) bzw. S_2 -Anregung (rechte Spalte) der (6,5)-Spezies (a) und (b) bzw. der (7,5)-Spezies (c) und (d). Zum Vergleich ist jeweils in grün die Anisotropie desselben PB-Signals aus den entsprechenden Experimenten mit bidispersen Netzwerkfilmen (Kapitel 6.4.2) dargestellt. Die rote Linie in c) stellt eine um -0.1 vertikal verschobene Anpassung einer biexponentiellen Funktion an die Anisotropiewerte für den (7,5)-Netzwerkfilm zur Verdeutlichung der Ähnlichkeit der Dynamik beider Messungen dar. e) Schematische Illustration der primären und sekundären EET-Prozesse in mono- und bidispersen SWNT-Netzwerkfilmen.

zwischen 0 ps und 10 ps, innerhalb der die Anisotropie auf $1/e$ des Wertes bei 0 ps abklingt, liegen für die Experimente im Bereich von etwa 1–2 ps. Darüber hinaus weisen alle Anisotropien lange Zerfallskomponenten außerhalb des detektierten Zeitfensters auf.

Im Fall der (6,5)-Netzwerkfilme wird jeweils eine schnellere Depolarisation im bidispersen verglichen mit dem monodispersen Netzwerkfilm beobachtet (Abbildung 6.14a) und b). Ein ähnliches Ergebnis lieferte in jüngster Vergangenheit auch die kinetische Modellierung der transienten Absorptionsdaten von Grechko *et al.*, wobei der intra-Spezies-Transfer um den Faktor zwei langsamer ist als der inter-Spezies-Transfer.²⁴⁰ Dies kann qualitativ mit der geringeren Anzahl von Freiheitsgraden aufgrund einer energetischen Vorzugsrichtung des EET im bidispersen Film ver-

standen werden (Abbildung 6.14e): Werden nur depolarisierende inter-Strang-Prozesse betrachtet, sind die primären EET-Schritte 1a und 2a in einem monodispersen Film aus energetischer Sicht äquivalent. Mit einem sekundären Rücktransfer 1b₁ und 2b ergibt sich keine Netto-Anisotropieänderung, während ein ebenfalls energetisch äquivalenter, depolarisierender EET-Schritt 1b₂ zu einer weiteren Änderung der Anisotropie führt. Im Fall eines bidispersen Netzwerks sind die Schritte 1a und 2a nicht äquivalent und aus energetischer Sicht ist 1a bevorzugt. Ein Rücktransfer re-1a ist nach den Experimenten unter Anregung der (7,5)-Spezies dagegen energetisch gehemmt. Zusätzlich ist der sekundäre Schritt 1b wiederum energetisch äquivalent. Daher wird in der Summe nach diesen qualitativen Überlegungen eine stärkere Anisotropieänderung für den bidispersen Netzwerkfilm erwartet. Die jeweils schnelle Depolarisation unter S₂- im Vergleich zur S₁-Anregung sowohl im mono- als auch bidispersen Film kann nach denselben Argumenten wie in Kapitel 6.4.2 mit der schwachen Beteiligung einer EET-Komponente innerhalb der ersten 40 fs aus dem S₂-Zustand erklärt werden.

Nach der bisherigen Argumentation müsste eine Anregung der (7,5)-SWNTs in mono- und bidispersen Netzwerkfilmen zu identischen Ergebnissen führen. Unter S₁-Anregung im NIR (Abbildung 6.14c) finden sich einerseits signifikante Abweichungen von dieser Vorhersage in Bezug auf die absolute Anisotropie. Als Ursache wurde dafür eine partielle nichtresonante Anregung der (6,5)-Spezies im bidispersen Film mit nachfolgendem EET innerhalb der Zeitauflösung des Experiments diskutiert. Andererseits ist die Dynamik der Depolarisation für beide Messungen sehr ähnlich, wie durch die vertikal verschobene phänomenologische Anpassung einer biexponentiellen Funktion an die Anisotropiewerte des monodispersen Films in Abbildung 6.14c) (rote Linie) veranschaulicht. Im Fall des äquivalenten Experiments nach Anregung im sichtbaren Spektralbereich (Abbildung 6.14d) wird eine Übereinstimmung sowohl der Dynamik als auch der absoluten Werte gefunden. Daraus kann direkt gefolgert werden, dass die Depolarisation des PB_(7,5) nach optischer Anregung der (7,5)-Spezies im mono- und bidispersen Netzwerkfilm jeweils dieselbe Ursache hat und daher unabhängig von der Anwesenheit der (6,5)-Spezies ist. Dies bestärkt auch noch einmal die Schlüsse aus Kapitel 6.4.2, wonach ein energetisch aufwärts gerichteter Energietransferprozess nach dem Schema (7,5) → (6,5) in diesen Proben einen vernachlässigbar kleinen Anteil besitzt. Kürzlich wurden bemerkenswert übereinstimmende Ergebnisse für den Anisotropiezerfall des PB_(7,5) nach Anregung des S₂-Zustands in einem monodispersen (7,5)-SWNT-Netzwerkfilm, der über eine Rakel-Methode hergestellt wurde, von Grechko *et al.* publiziert.²⁴⁰

Eine mögliche Depolarisation durch Exzitonendiffusion in gekrümmten SWNTs kann auch hier nicht ausgeschlossen werden, da die spektralen Signaturen eine Unterscheidung nicht zulassen.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Dynamik von Energietransferprozessen in Netzwerkfilmen von Kohlenstoffnanoröhren definierter Zusammensetzung wurde mittels zeitaufgelöster Polarisationsanisotropie der transienten

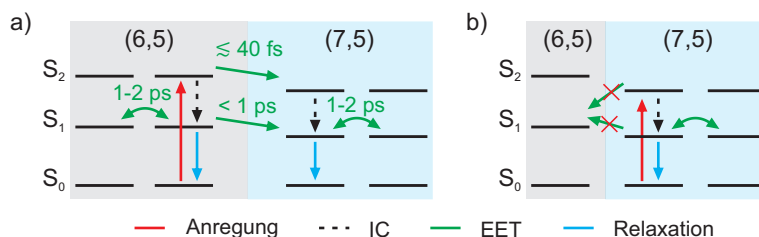


Abbildung 6.15: Zusammenfassung der Energietransferprozesse in Kohlenstoffnanoröhren nach Anregung der a) (6,5)- und b) (7,5)-SWNTs.

Absorption systematisch untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde eine sub-Pikosekunden-Zeitskala für den EET von SWNTs mit größerer zu solchen mit kleinerer Bandlücke gefunden (Abbildung 6.15). Durch Vergleich der Anregung des ersten und zweiten Subband-Exzitons konnte eine Beschleunigung der EET-Dynamik bei S_2 -Anregung aufgedeckt werden, die mit einem EET-Prozess aus dem S_2 -Zustand in Konkurrenz zur internen Konversion in $< 40\text{ fs}$ erklärt wird. Die Beteiligung eines möglichen energetisch aufwärts gerichteten Energietransferprozesses ist gering, da der Rücktransfer energetisch bevorzugt wäre. Ein entsprechender Anisotropiezerfall auf einer Pikosekunden-Zeitskala nach Anregung der (7,5)-Spezies stammt dagegen aus einem EET-Prozess, der zwischen SWNTs der gleichen Spezies stattfindet sowie möglicherweise einer Exzitonendiffusion an gekrümmten Röhrensegmenten. Dies konnte durch Referenzexperimente an monodispersen Netzwerkfilmen verifiziert werden, worin eine Anisotropieänderung zwischen SWNTs mit gleich großer Bandlücke gefunden wurde.

Für SWNT-Suspensionen und Gelfilme wurden dagegen keine Hinweise auf Energietransferprozesse gefunden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass zeitabhängige Anisotropieänderungen auch bei Abwesenheit von Energietransferprozessen durch Überlagerung von PA- und PB-Merkmalen in transienten Absorptionmessungen auftreten können. Um Signalüberlagerungseffekte zu minimieren, wäre im Optimalfall eine vollständige Separierung der transienten Absorptionsmerkmale nötig, was allerdings die spektrale Überlappung vermindert und somit die Transfereffizienz verringern könnte. Im Hinblick auf die Probenheterogenität hinsichtlich der SWNT-Ausrichtung und des Polymeranteils wäre eine weitere Optimierung der Filmherstellung beispielsweise durch Rakeln oder Rotationsbeschichtung wünschenswert. Allerdings sind diese Methoden teilweise mit massiven Verlusten des Ausgangsmaterials behaftet. Insgesamt finden sich komplexe Zusammenhänge zwischen den Einzelerperimenten, deren Aufklärung weiterer Experimente bedarf. Insbesondere sind nach Postupna *et al.* auch optisch nicht detektierbare Übergänge an Transferprozessen in SWNTs beteiligt, sodass transiente Absorptionsexperimente allein kein vollständiges Bild liefern können.³⁰⁹

In Bezug auf mögliche Anwendungen der SWNT-Netzwerkfilme unter Umgebungsbedingungen stellt sich die Frage nach ihrer Stabilität hinsichtlich der EET-Effizienz. Im Zuge der Reproduzierbarkeits-Überprüfung der Experimente aus Kapitel 6.4 wurde eine Diskrepanz der Ergebnisse insbesondere für Anregung der (6,5)-SWNT im bidispersen Netzwerkfilm bei 575 nm gefunden. Aus diesem Grund wurde das Experiment mit einem frisch hergestellten Film wiederholt. Abbil-

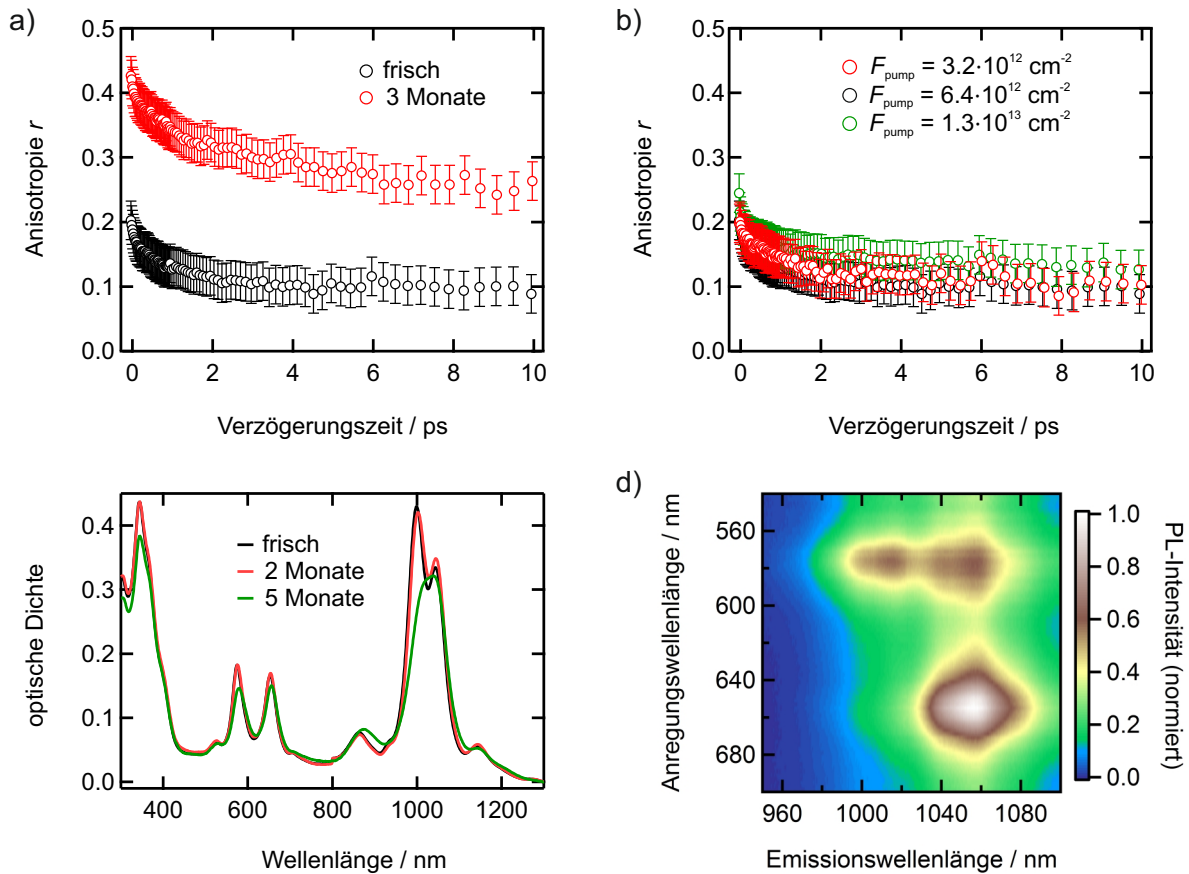


Abbildung 6.16: Auswirkung der Filmalterung auf die EET-Effizienz eines bidispersen Netzwerkfilms. a) Polarisationsanisotropie des $\text{PB}_{(6,5)}$ nach Anregung bei 575 nm. b) Leistungsabhängige Effekte werden nicht beobachtet. c) Absorptionsspektren eines gealterten Films. d) PLE-Spektrum des bidispersen Netzwerkfilms aus Abbildung 6.5 nach 2 Monaten.

Abbildung 6.16a) zeigt die Anisotropie des $\text{PB}_{(6,5)}$ nach S_2 -Anregung ($F_{\text{pump}} = 3.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) eines bidispersen Netzwerkfilms einige Stunden nach dessen Herstellung sowie nach 3 Monaten Lagerung bei Umgebungsbedingungen. Die Depolarisation ist im gealterten Film deutlich schwächer ausgeprägt, was darauf hinweist, dass der Energietransfer wesentlich ineffizienter ist. Um auszuschließen, dass es sich bei der Diskrepanz um leistungsabhängige Effekte handelt, ist in Abbildung 6.16b) $r_{(6,5)}$ eines frischen Netzwerkfilms für verschiedene Anregungsimpulsfluenzen dargestellt, wobei im Rahmen der Fehler keine wesentlichen Änderungen beobachtet werden. Obwohl deutliche Alterungseffekte in der Anisotropie auftreten, finden sich im Absorptionsspektrum in Abbildung 6.16c) nach 2 Monaten Lagerung bei 80°C nur kleine Änderungen der Absorptionsbanden. Nach weiteren 3 Monaten ist hingegen eine deutliche Degradierung zu erkennen. Reflektiert wird die alterungsbedingte Abnahme der EET-Effizienz auch im PLE-Spektrum, welches in Abbildung 6.16d) gezeigt ist: Im Vergleich zum frischen Film (mittlerer Teil von Abbildung 6.5) ändert sich das Intensitätsverhältnis der Emission von (6,5)- zu (7,5)-SWNTs eines um 2 Monate gealterten Films bei einer Anregungswellenlänge von 577 nm von 4:5 auf 1:1. Die relative Abnahme der (7,5)-Kreuzemissionsintensität im Vergleich zur (6,5)-Emission liefert ein weiteres Indiz für eine Alterung. Solche Effekte sind in der Literatur nicht hinreichend diskutiert und bedürfen quantifizierbarer Experimente sowie einer Aufklärung der Ursachen. Es ist

bekannt, dass Sauerstoff-Funktionalisierung von SWNTs zu einem defektinduzierten „Trapping“ von Exzitonen führt.^{285,286} Da nach dem von Grechko *et al.* vorgeschlagenen EET-Mechanismus eine Diffusion zu Überkreuzungspunkten der SWNT-Stränge erforderlich ist,²⁴⁰ könnte eine hohe Defektdichte eine Verringerung der Diffusionslänge des Exzitons und damit eine geringere EET-Effizienz zur Folge haben. Dies könnte durch gezieltes Einführen von Defekten überprüft werden.

7 Ausblick – Transiente

Absorptionsspektroskopie unter Potenzialkontrolle

Spektroelektrochemische Untersuchungen von Kohlenstoffnanoröhren liefern neue Einsichten in Änderungen der Bandstruktur von SWNTs bei chemischer Dotierung oder unter Potenzialeinfluss (*engl.*: gate doping^a) und die Mechanismen, wie Exzitonen mit Ladungsträgern wechselwirken. In früheren Experimenten wurde die Auswirkung von *Gate-Doping* auf die Photolumineszenz und die Absorption von Kohlenstoffnanoröhren untersucht.^{311,312} Beide zeigen im undotierten Bereich ein Plateau, in dem sich weder die PL-Intensität noch die Absorption ändert. Bei betragsmäßig höheren Potenzialwerten wird in beiden Fällen ein rapider Abfall des jeweiligen Signals beobachtet.^{311,312} Diese Effekte können im Wesentlichen auf eine veränderte Besetzung von Valenz- und Leitungsband durch die Dotierung zurückgeführt werden.^{313,314} Darüber hinaus wurden durch Berechnungen von Spataru und Léonard energetische Verschiebungen der Absorptionsbanden bei p-Dotierung vorausgesagt,³¹⁵ die in späteren Experimenten auch nachgewiesen wurden.^{311,316} Die p-Dotierung bewirkt demnach sowohl eine Verringerung der Bandlücke aufgrund einer geringeren Abschirmung als auch eine Abnahme der Exzitonenbindungsenergie. Als Gesamteffekt ergibt sich eine Blauverschiebung der S₁-Absorption.³¹⁵ Durch die Dotierung können darüber hinaus Trionen gebildet werden, die neue Absorptionsbanden, etwa 180–190 meV rotverschoben zur S₁-Absorption, verursachen.^{57,59} Bei genügend hohen Anregungsintensitäten können diese geladenen Exzitonen auch ohne externe Dotierung erzeugt werden.⁵³

Zeitaufgelöste spektroelektrochemische Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren wurden in der Vergangenheit mit chemisch dotierten SWNTs durchgeführt.^{57-59,314} Für p-dotierte (7,5)-SWNTs fanden Nishihara *et al.* eine Beschleunigung der transienten Bleichdynamik mit zunehmendem Dotierungsgrad aufgrund des wachsenden Gewichts von Zerfallskomponenten mit Zeitkonstanten im Bereich von 1 ps.³¹⁴ Dies wird auf die Öffnung eines zusätzlichen Zerfallskanals über das Trion zurückgeführt, wobei die Trion-Lebensdauer im Bereich von 1.5 ps liegt.⁵⁸

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Kooperation mit Hartleb³¹⁶ transiente Absorptionmessungen an (6,5)-SWNTs mit einer Zeitauflösung von etwa 70 fs unter *Gate-Doping* durchgeführt. Dazu wird ein (6,5)-SWNT-Netzwerkfilm auf eine Platin-Netzelektrode aufgebracht und in ei-

^aIm Folgenden ist mit Dotierung immer eine elektrochemische Dotierung bzw. *Gate-Doping* gemeint und sollte nicht mit einem Einbringen von Fremdatomen verwechselt werden.

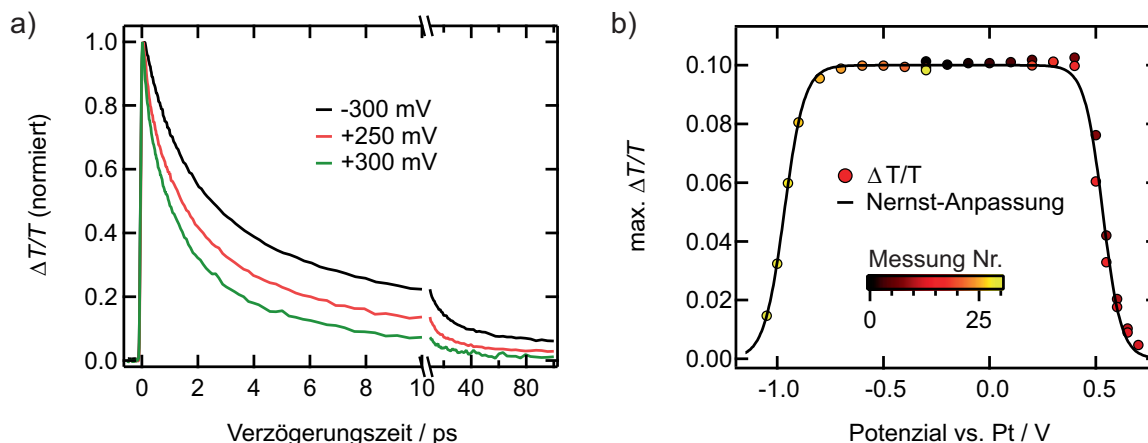


Abbildung 7.1: a) Transienten des S_1 -PB nach Anregung von (6,5)-SWNTs bei 570 nm unter Potenzialeinfluss. Ein Potenzial von -300 mV entspricht in etwa dem Fall undotierter SWNTs. b) Abhängigkeit des maximalen PB-Signals unter Potenzialänderung. Eine Anpassung nach Gleichung 7.1 ergibt eine Bandlücke von $\Delta E_{\text{redox}} = 1.50$ V.

ner elektrochemischen Zelle unter Wasser- und Sauerstoffausschluss in das transiente Absorptionsexperiment integriert. Diese Messzelle besteht aus einer Dreielektroden-Anordnung in einer Quartz-Küvette mit 0.5 mm Schichtdicke. Als Elektrolyt dient eine Lösung aus 0.1 mol L^{-1} Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in trockenem Tetrahydrofuran. Eine genaue Beschreibung der Messzelle, der Leitsalz-Behandlung sowie der verwendeten Potentiostaten findet sich in der Dissertation von Hartleb.³¹⁶ Abbildung 7.1a) zeigt normierte Transienten des S_1 -PB jeweils am Maximum des Differenzspektrums bei 0 ps nach Anregung der (6,5)-SWNTs bei 570 nm unter *Magic-Angle*-Bedingungen mit einer Impulsfluenz von $7.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ unter Potenzialkontrolle. Bei einem Potenzial von -300 mV befindet sich das SWNT-System in einem quasi-undotierten Bereich. Wird das Potenzial erhöht, ist eine deutliche Beschleunigung der PB-Dynamik zu beobachten, die mit größerem Potenzial noch zunimmt. Qualitativ entspricht dies den Ergebnissen für chemisch dotierte SWNTs von Nishihara *et al.*³¹⁴

Der Einfluss des angelegten Potenzials auf die Amplitude des S_1 -PB ist in Abbildung 7.1b) dargestellt und zeigt einen Verlauf, der auch in stationären PL- und Absorptionsexperimenten beobachtet wird.^{311,312,316} In einem Potenzialbereich von -0.7 V bis 0.4 V findet keine Änderung der Amplitude statt, während außerhalb dieses Plateaus eine schnelle Verringerung des PB-Signals zu verzeichnen ist. Da dieser Abfall jeweils das Potenzial definiert, ab dem es zu einer Ladungsübertragung auf die SWNTs kommt, definieren die beiden Flanken die elektrochemische Bandlücke der Kohlenstoffnanoröhren.³¹² Letztere kann durch eine Anpassung einer Nernst-Funktion an die potenzialabhängigen Daten erhalten werden:³¹²

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{a}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}v_{\pm}(E - E_{\text{ox/red}})\right]}, \quad (7.1)$$

worin a ein Skalierungsfaktor, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F und R die Faraday- und allgemeine Gaskonstante sowie T die Temperatur darstellt. $E_{\text{ox/red}}$ bezeichnet das Oxidations- bzw. Reduktionspotenzial und dient der Kontrolle des Vorzeichens der Exponentialfunkt-

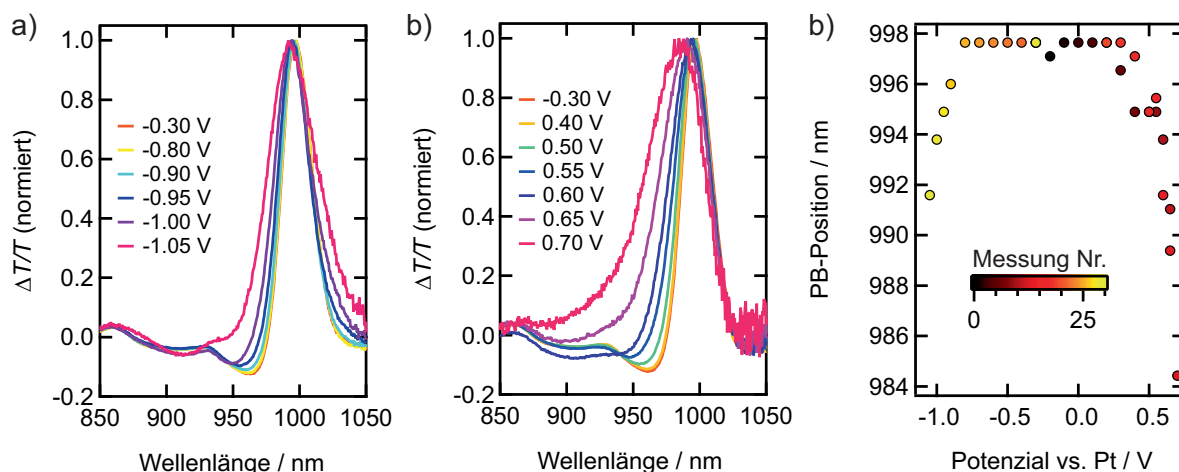


Abbildung 7.2: Ausgewählte normierte transiente Absorptionsspektren bei Änderung des Potentials zu a) negativen bzw. b) positiven Werten. c) Spektrale Verschiebung des PB-Maximums in Abhängigkeit des angelegten Potentials.

tion ($\nu_{\pm} = +1$ für die Bestimmung von E_{ox} bzw. $\nu_{\pm} = -1$ für die Bestimmung von E_{red}). Aus der in Abbildung 7.1b) gezeigten Anpassung wird eine elektrochemische Bandlücke von $\Delta E_{\text{redox}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} = 1.50 \text{ eV}$ erhalten. Der so erhaltene Wert stimmt mit der Bandlücke aus Messung der potenzialabhängigen stationären Absorption durch Hartleb³¹⁶ überein und ist deutlich größer als der aus potenzialabhängiger Photolumineszenzintensität erhaltene Wert.³¹⁶ Experimente von Eckstein³¹⁷ lassen dagegen auf eine kleinere elektrochemische Bandlücke von $\Delta E_{\text{redox}} = 1.4 \text{ eV}$ schließen. Darüber hinaus wurde eine Hysterese beobachtet, die hier nicht auftrat.

Die Form des transienten Absorptionssignals erfährt nach Abbildung 7.2a) und b) signifikante Änderungen bei Variation des angelegten Potentials. Neben einer Verbreiterung und einer reversiblen Blauverschiebung bei Verlassen des Plateau-Bereichs (Abbildung 7.2c) kann eine Reduktion der Amplitude des Photoabsorptionssignals beobachtet werden. Dies wirft erneut die Frage nach der Ursache des PA-Signals auf. Soavi *et al.* erklären das Auftreten eines rotverschobenen PA-Signals am S_2 -Übergang mit einem Stark-Effekt, der durch optisch erzeugte Ladungsträger hervorgerufen wird.²³⁶ Nguyen *et al.* brachten das in CW-Lochbrennexperimenten beobachtete PA-Merkmal dagegen mit einer Absorption von gebundenen S_2 - bzw. ungebundenen S_1 -Zuständen in Verbindung.¹⁸⁰ Die Erklärung mit einer S_2 -Absorption ignoriert dabei jedoch die Tatsache, dass das S_2 -Exziton in $< 40 \text{ fs}$ zerfällt,⁶⁰ während das PA-Signal sehr langlebig ist (vgl. Abbildung 4.2a) und Literatur^{43,60,318–320}). Zudem ist die energetische Separation von S_1 - und S_2 -Exziton kleiner als die Energie des PA – für eine S_1 - S_2 -Absorption wäre daher ein rotverschobenes PA zu erwarten. Die hier beobachtete Verringerung der PA-Amplitude außerhalb des Plateau-Bereichs lässt eine alternative Erklärung des PA als eine Absorption von dotierten SWNT-Spezies zu: Demnach werden durch den Anregungsimpuls freie Ladungsträger erzeugt,³²¹ deren Absorption in Übereinstimmung mit stationären Absorptionsexperimenten blauverschoben ist.³¹⁶ Der Abfrageimpuls detektiert somit neben der verringerten Grundzustandskonzentration eine neue, blauverschobene Absorption durch die dotierte Spezies. Wird nun ein Potential über einen ge-

wissen Schwellenwert hinaus angelegt, sodass es zum Ladungstransfer auf die SWNTs kommt, ist nicht mehr die neutrale SWNT der Grundzustand, sondern die dotierte SWNT. Nach Anregung bewirkt dies für den Abfrageimpuls einerseits eine Blauverschiebung des PB und andererseits ein Verschwinden des PA, da der Referenzzustand nun bereits der dotierte Zustand ist.

Die hier vorgestellten Experimente bilden die Basis für die transiente Absorptionsspektroskopie von (6,5)-SWNT-Netzwerkfilmen unter Potenzialkontrolle und werden in der Masterarbeit von Eckstein³¹⁷ weiter verfolgt.

8 Zusammenfassung

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren weisen aufgrund ihrer besonderen Struktur viele für ein rein kohlenstoffhaltiges Makromolekül ungewöhnliche Eigenschaften auf. Dies macht sie sowohl für die Erforschung grundlegender Phänomene in eindimensionalen Nanostrukturen als auch für potenzielle Anwendungen äußerst interessant. Da alle Atome einer SWNT Oberflächenatome sind, führt dies zu einer besonders ausgeprägten Empfindlichkeit ihrer elektronischen Eigenschaften auf Wechselwirkungen mit der Umgebung. Lokale zeitabhängige Änderungen in diesen Wechselwirkungen führen daher zu Phänomenen wie dem Photolumineszenz-Blinken und spektraler Diffusion. Die Erforschung und Kontrolle der Parameter, die für die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von SWNTs durch Umgebungseinflüsse entscheidend sind, wird neben der spezifischen Synthese eine maßgebliche Rolle dabei spielen, ob und in welcher Form SWNTs in optoelektronischen Bauteilen zukünftig Anwendung finden. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis dieser Wechselwirkungen, indem die Dynamik von Energietransferprozessen innerhalb von SWNTs und zwischen SWNTs untersucht wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden homogene und inhomogene Beiträge zur Linienverbreiterung von in einer Matrix eingebetteten SWNTs bestimmt. Dabei wurde erstmals beobachtet, dass die spektrale Diffusion sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 17 K auf einer ultraschnellen Zeitskala, d. h. innerhalb von weniger als 1 ps abläuft. Mittels transients Lochbrennspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die homogene Linienbreite von (6,5)-SWNTs mit 3.6 meV nur den geringsten Beitrag zur Absorptionslinienbreite liefert, während die größte Verbreiterung mit mehr als 99 % inhomogen ist. Die inhomogene Linienbreite wurde aus inkohärenten 2D-Spektren, welche durch spektrale Lochbrennexperimente bei Variation der Anregungswellenlänge erhalten werden konnten, zu (54 ± 5) meV bestimmt. Die Dynamik der spektralen Diffusion wird mit einer Exzitonendiffusion in einer durch lokale Umgebungswechselwirkungen verursachten inhomogenen Energielandschaft entlang der Nanorohrachse erklärt. Durch zeitaufgelöste Lochbrennexperimente unter nichtresonanter Anregung konnte gezeigt werden, dass die Populationsumverteilung innerhalb dieser Energielandschaft für eine energetisch abwärts gerichtete Relaxation ein spontaner Prozess ist. Im umgekehrten Fall ist sie dagegen thermisch aktiviert. Mögliche Einflüsse von Artefakten wurden anhand von Referenzmessungen diskutiert und die Bestimmung der homogenen Linienbreite durch komplementäre CW-Lochbrennexperimente ergänzt.

Durch Monte-Carlo-Simulationen konnten erstmals Informationen über die Form der Potenzienergieweglandschaft entlang einer SWNT erhalten und die Größenordnung der Plateaubreite mit nahezu konstanter Energie innerhalb der Potenziellandschaft zu 5.8 – 18.2 nm ermittelt werden.

Dies gelang durch eine Kalibrierung der Simulationszeit anhand experimenteller transienter Absorptionsspektren. Im Rahmen dieses Modells wurde darüber hinaus die Zeit für einen Sprung zu einem benachbarten Gitterplatz der Energielandschaft zu 0.1 ps bestimmt.

Inter- und intraband-Relaxationsprozesse von SWNTs wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse deuten auf eine temperaturunabhängige Effizienz der internen Konversion und die photostimulierte Generierung von Löschzentren hin. Anhand temperaturabhängiger PL-Messungen, die erstmals bei Anregung des S_1 -Zustands durchgeführt wurden, konnte die Energiedifferenz zwischen dem hellen und dunklen Exziton für (6,5)-SWNTs im Rahmen des Modells eines Dreiniveausystems zu $\delta = (3.7 \pm 0.1)$ meV bestimmt werden. Aus der guten Übereinstimmung des temperaturabhängigen Trends der PL-Intensität unter S_1 -Anregung mit in früheren Studien erhaltenen Ergebnissen unter S_2 -Anregung konnte geschlossen werden, dass die Effizienz der internen Konversion nicht ausgeprägt temperaturabhängig ist. Für SWNT-Gelfilme wurde unter S_2 -Anregung eine deutliche Abweichung zur S_1 -Anregung in Form eines Bleichens der Photolumineszenz beobachtet. Dieses Phänomen ist in der Literatur wenig diskutiert und wurde daher in leistungsabhängigen PL-Experimenten weiter untersucht. Dabei wurde für die S_2 - im Vergleich zur S_1 -Anregung eine stärker ausgeprägte sublineare Leistungsabhängigkeit gefunden. Die Abweichung vom linearen Zusammenhang der PL-Intensität mit der Leistung trat hier schon bei um eine Größenordnung geringeren Leistungsdichten auf als in früheren Studien und kann mit einer Exziton-Exziton-Annihilation allein nicht erklärt werden. Möglicherweise ist die Öffnung zusätzlicher Zerfallskanäle durch metastabile Löschzentren für dieses Verhalten verantwortlich. Die PL-Experimente zeigten zudem ein zeitabhängiges irreversibles Bleichen unter S_2 -Anregung, welches bei 30 K stärker ausgeprägt war als bei Raumtemperatur. Dessen Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenzahl lässt auf eine Akkumulation von Löschzentren schließen. Daher wird eine mögliche Redoxreaktion mit Wasser, ausgelöst durch die intrinsische p-Dotierung der SWNTs, als Quelle der Löschzentren diskutiert.

Das Verzweigungsverhältnis für die Relaxation nach S_2 -Anregung von SWNTs wurde in Form der relativen Quantenausbeute bestimmt und eine nahezu quantitative interne Konversion des S_2 -Exzitons gefunden. Dieses Ergebnis hat eine wichtige Bedeutung für potenzielle Anwendungen von SWNTs in der Photovoltaik, da die Verluste durch die interband-Relaxation bei einer Anregung des zweiten Subband-Exzitons $< 3\%$ zu sein scheinen. Die Herausforderung des Experiments wird hier durch die geringe Stokes-Verschiebung von SWNTs verursacht, die eine quantitative Trennung von PL- und Streulicht unmöglich macht. Daher wurde ein Aufbau realisiert, in dem ein großer Teil des Streulichts bereits räumlich entfernt wird und die PL unter S_1 - bzw. S_2 -Anregung quantifizierbar und ohne eine Annahme über Streulicht-Anteile direkt vergleichbar ist. Sowohl für SDS- als auch für Polymer-stabilisierte SWNTs wurde eine relative Quantenausbeute von $\xi \approx 1$ erhalten, was eine nahezu quantitative interne Konversion von S_2 - zu S_1 -Exzitonen innerhalb der PL-Lebensdauer nahelegt.

Anregungsenergietransferprozesse zwischen Kohlenstoffnanoröhren in mono- und bidispersen SWNT-Netzwerkfilmen definierter Zusammensetzung wurden mittels zeitaufgelöster Polarisati-

onsanisotropie untersucht. Dabei wurden neben einem ultraschnellen Energietransfer in weniger als 1 ps auch Hinweise auf Beiträge des S_2 -Exzitons an diesem Prozess gefunden. Die Ergebnisse der Experimente mit bidispersen SWNT-Netzwerkfilmen bestätigen den auch in PLE-Spektren beobachteten energetisch abwärts gerichteten Energietransfer von SWNTs mit großer zu solchen mit kleiner Bandlücke und liefern darüber hinaus eine Zeitskala von weniger als 1 ps für diesen Prozess. Die umgekehrte Transferrichtung konnte weder aus dem S_1 - noch aus dem S_2 -Exziton beobachtet werden. Eine Beschleunigung der Anisotropiedynamik bei S_2 - im Vergleich zu S_1 -Anregung deutet auf einen Beitrag des S_2 -Exzitons am Energietransferprozess in Konkurrenz zur internen Konversion hin. Durch Referenzexperimente mit monodispersen Netzwerkfilmen konnte eine Beteiligung von Energietransferprozessen zwischen SWNTs der gleichen Chiralität auf einer Zeitskala von 1–2 ps nachgewiesen werden. Dadurch konnten Beobachtungen von zeitabhängigen Anisotropieänderungen, die einen energetisch aufwärts gerichteten Energietransfer suggerieren, mit einem intra-Spezies-Transfer erklärt werden – Hinweise auf energetisch aufwärts gerichtete EET-Prozesse wurden nicht gefunden. Eine wichtige Erkenntnis aus diesen Experimenten ist die Tatsache, dass die Überlappung von Signalbeiträgen zu einer Verfälschung der Anisotropie und damit zu fehlerhaften Interpretationen führen kann. Darüber hinaus wurde auf den Einfluss der Probenheterogenität und der Alterung von SWNT-Netzwerkfilmen hingewiesen. Diese Untersuchungen legen nahe, dass ein effizienter Exzitonentransfer in SWNT-Netzwerkfilmen auch zwischen den einzelnen Röhrensträngen erfolgen kann und es somit möglich ist, die Effizienz entsprechender Solarzellen zu verbessern.

Im letzten Teil der Arbeit wurden erstmals transiente Absorptionsexperimente im Femtosekundenbereich mit SWNTs unter *Gate-Doping* durchgeführt. In ersten Experimenten konnte gezeigt werden, dass analog zur chemischen Dotierung von SWNTs die Dynamik des S_1 -Bleichens eines (6,5)-SWNT-Netzwerkfilms nach S_2 -Anregung unter *Gate-Doping* eine Beschleunigung durch zusätzliche Zerfallskanäle erfährt. Die elektrochemische Bandlücke wurde für (6,5)-Nanoröhren zu 1.50 eV bestimmt. Eine Verringerung der Photoabsorptionsamplitude mit zunehmendem Potenzial lässt Vermutungen über die Natur dieses in transienten Absorptionsexperimenten beobachteten PA-Merkmal in Form der Absorption einer dotierten SWNT-Spezies zu. Diese Untersuchungen liefern erste Einblicke in die Art und Weise, wie eine elektrochemische Modifizierung von SWNTs die elektronische Bandstruktur und Ladungsträgerdynamik verändert.

9 Summary

Due to their unique structure single wall carbon nanotubes exhibit many exceptional properties compared to other carbon based macromolecules. Their striking properties make SWNTs ideal candidates for the investigation of fundamental phenomena in one-dimensional nanostructures as well as for potential applications. Since all carbon atoms are at the SWNT surface their electronic properties are strongly sensitive towards local environmental interactions. Time-dependent local modifications of these interactions result in phenomena like photoluminescence blinking and spectral diffusion. In addition to specific synthesis, the investigation as well as the proper control of the parameters that affect the environmental influence on the electronic properties of SWNTs will be key factors for the question if and how SWNTs will be used in future optoelectronic devices. This thesis contributes to the understanding of these environmental interactions by means of an investigation of energy transfer dynamics within and between SWNTs.

Within the scope of this work, homogeneous and inhomogeneous contributions to the line broadening of matrix embedded SWNTs were determined. It was observed for the first time that spectral diffusion takes place on an ultrafast time scale within less than 1 ps both, at room temperature and at 17 K. Transient hole-burning spectroscopy was used to show, that the homogeneous linewidth of (6,5)-SWNTs is 3.6 meV and thus contributes only a small fraction to the absorption linewidth, whereas inhomogeneous broadening represents the largest contribution with more than 99%. The inhomogeneous linewidth was deduced from incoherent 2D-spectra which were obtained by excitation wavelength dependent hole-burning spectroscopy. The dynamics of spectral diffusion is consistent with an exciton diffusion in an inhomogeneous energy landscape along the SWNT axis, caused by local environmental interactions. Off-resonant spectral hole-burning experiments revealed that a bathochromic spectral diffusion is a spontaneous process, whereas its hypsochromic equivalent is thermally activated. Control experiments were performed to show possible influences of artifacts on the determination of the homogeneous linewidth. The latter was accompanied by means of complementary CW hole-burning spectroscopy experiments.

From Monte-Carlo simulations information about the granularity of the potential energy landscape along the SWNT axis was obtained. The width of plateau regions with nearly constant energy was found to be in the range of 5.8–18.2 nm. This was accomplished by calibration of the simulation time on the basis of experimental transient absorption spectra. Within this model the time interval for a population hop to adjacent lattice sites was deduced to be on the order of 0.1 ps.

Inter- and intraband relaxation processes of SWNTs were investigated by means of photoluminescence spectroscopy. The results suggest that the efficiency of internal conversion is temperature-independent and that quenching centers are generated by irradiation of SWNTs with light. From the PL temperature dependence, which was carried out under S_1 excitation for the first time, the energy splitting δ between the bright and dark exciton states for (6,5)-SWNTs was determined. Within the model of a three level system a value of $\delta = (3.7 \pm 0.1)$ meV was deduced. The good agreement of the temperature dependence of PL intensity under S_1 excitation with previously published studies under S_2 excitation suggests, that the efficiency of internal conversion exhibits no pronounced temperature dependence. A strong PL bleaching was observed for SWNT gelatin films under S_2 excitation, which has not been found in case of S_1 excitation. Since this discrepancy is only little discussed in literature, power dependent PL experiments were performed for further investigation. For S_2 excitation the sublinear power dependence was found to be more pronounced compared to S_1 excitation. The deviation of PL intensity from a linear trend with increasing excitation power occurred at excitation densities which are one order of magnitude lower as compared to earlier studies and cannot be explained by pure exciton-exciton annihilation. Instead, additional relaxation channels seem to be opened, possibly by the formation of metastable quenching species. The PL experiments also revealed an irreversible time-dependent bleaching under S_2 excitation which was found to be more pronounced at 30 K compared to room temperature. The bleaching dependence on the photon number suggests an accumulation of quenching sites. A possible candidate might be a quenching SWNT species formed by a redox reaction with water in presence of intrinsic p-doping.

The branching ratio for relaxation after S_2 excitation was determined as the relative PL quantum yield of the second and first subband exciton for which an almost quantitative internal conversion was deduced. This result is important for potential applications of SWNTs in photovoltaic devices since the loss due to interband relaxation of the S_2 exciton seems to be $< 3\%$. The small Stokes shift in SWNTs hampers the quantitative separation of PL and excitation intensity. In order to avoid contributions from scattered excitation light, a setup was implemented that allows spatial removal of a large fraction of excitation intensity. Furthermore, the PL intensity for both excitation pathways can be quantified at the same time within the same setup and without assumptions about stray light contributions. For SDS- as well as polymer-stabilized SWNT dispersions a relative quantum yield of $\xi \approx 1$ was determined which suggests, that internal conversion of S_2 excitons has a quantum yield of almost unity within the PL lifetime.

Excitation energy transfer processes between carbon nanotubes in mono- and bidisperse SWNT network films of predefined composition were investigated by means of time-resolved polarization anisotropy. An ultrafast energy transfer within less than 1 ps as well as contributions of the S_2 exciton to EET were found. The results confirm observations of downhill energy transfer in bidisperse network films from larger to smaller bandgap SWNTs as observed in PLE spectra. The transfer occurs in less than one picosecond. An uphill energy transfer from small to large bandgap tubes has been observed neither for S_1 nor for S_2 excitation. An increase of anisotropy

decay rate for S_2 excitation suggests a contribution of energy transfer from the S_2 state as a competing pathway. From reference experiments with monodisperse SWNT network films evidence for a contribution of energy transfer between the same SWNT species within 1–2 ps was provided. This explains consistently the observation of an anisotropy decay after excitation of small band gap tubes in bidisperse networks which could be misinterpreted as an uphill energy transfer. One of the key findings in this work is the fact that anisotropy values might be corrupted due to signal overlap in the transient absorption spectra. Furthermore, it was pointed out that effects of sample heterogeneity and film aging might be important in the context of applications of SWNT thin films under ambient conditions. The results suggest that efficient exciton transfer in SWNT network films is possible between individual SWNT fibers, which can help to improve the efficiency of corresponding photovoltaic devices.

In the last part of this work transient absorption experiments on the femtosecond time-scale were performed with SWNTs in the presence of gate doping for the first time. The experiments show that analogous to the case of chemical doping the dynamics of the S_1 bleach recovery of a (6,5)-SWNT network film accelerate in the presence of gate doping. This demonstrates that doping opens an additional relaxation channel. The electrochemical band gap was determined for (6,5)-SWNTs from transient absorption spectroscopy to be 1.50 eV. The observation of a decrease in photoabsorption amplitude with increasing potential leads to speculations about the nature of the PA as an absorption of a doped SWNT species. The investigation provides first insight into the way how electrochemical modification of SWNTs alters their electronic band structure and charge carrier dynamics.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
- [2] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* **2013**, *501*, 395–398.
- [3] M. A. Green, Silicon photovoltaic modules: a brief history of the first 50 years, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2005**, *13*, 447–455.
- [4] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- [5] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [6] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature* **1998**, *393*, 49–52.
- [7] A. D. Franklin, M. Luisier, S.-J. Han, G. Tulevski, C. M. Breslin, L. Gignac, M. S. Lundstrom, W. Haensch, Sub-10 nm Carbon Nanotube Transistor, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 758–762.
- [8] N. M. Gabor, Z. Zhong, K. Bosnick, J. Park, P. L. McEuen, Extremely Efficient Multiple Electron-Hole Pair Generation in Carbon Nanotube Photodiodes, *Science* **2009**, *325*, 1367–1371.
- [9] F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, K. Matsuda, Considerably improved photovoltaic performance of carbon nanotube-based solar cells using metal oxide layers, *Nature Communications* **2015**, *6*, 6305.
- [10] S. Wang, Q. Zeng, L. Yang, Z. Zhang, Z. Wang, T. Pei, L. Ding, X. Liang, M. Gao, Y. Li, L.-M. Peng, High-Performance Carbon Nanotube Light-Emitting Diodes with Asymmetric Contacts, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 23–29.
- [11] N. Fakhri, A. D. Wessel, C. Willms, M. Pasquali, D. R. Klopfenstein, F. C. MacKintosh, C. F. Schmidt, High-resolution mapping of intracellular fluctuations using carbon nanotubes, *Science* **2014**, *344*, 1031–1035.

- [12] M. S. Arnold, J. L. Blackburn, J. J. Crochet, S. K. Doorn, J. G. Duque, A. Mohite, H. Telg, Recent developments in the photophysics of single-walled carbon nanotubes for their use as active and passive material elements in thin film photovoltaics, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 14896–14918.
- [13] Y. Jung, X. Li, N. K. Rajan, A. D. Taylor, M. A. Reed, Record High Efficiency Single-Walled Carbon Nanotube/Silicon p-n Junction Solar Cells, *Nano Letters* **2012**, *13*, 95–99.
- [14] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Band 111. **2008**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [15] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes, P. Avouris, Intersubband Decay of 1-D Exciton Resonances in Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2008**, *8*, 87–91.
- [16] D. J. Bindl, M. S. Arnold, Efficient Exciton Relaxation and Charge Generation in Nearly Monochiral (7,5) Carbon Nanotube/C60 Thin-Film Photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 2390–2395.
- [17] D. Stich, *Zur Exziton- und Ladungsträgerdynamik in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- [18] S. Lebedkin, F. Hennrich, O. Kiowski, M. M. Kappes, Photophysics of carbon nanotubes in organic polymer-toluene dispersions: Emission and excitation satellites and relaxation pathways, *Physical Review B* **2008**, *77*, 165429.
- [19] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. **1998**, Imperial College Press, London.
- [20] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47–99.
- [21] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204–2206.
- [22] A. Kleiner, S. Eggert, Band gaps of primary metallic carbon nanotubes, *Physical Review B* **2001**, *63*, 073408.
- [23] H. Ajiki, T. Ando, Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes, *Physica B: Condensed Matter* **1994**, *201*, 349–352.
- [24] T. Hertel, *Photophysics*, Erschienen in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, D. Guldi, N. Martín (Hrsg.), 77–101. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2010**.
- [25] Y. Miyauchi, H. Ajiki, S. Maruyama, Electron-hole asymmetry in single-walled carbon nanotubes probed by direct observation of transverse quasidark excitons, *Physical Review B* **2010**, *81*, 121415.

- [26] C. L. Kane, E. J. Mele, Ratio Problem in Single Carbon Nanotube Fluorescence Spectroscopy, *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 207401.
- [27] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **2002**, *298*, 2361–2366.
- [28] T. Ando, Excitons in carbon nanotubes, *Journal of the Physical Society of Japan* **1997**, *66*, 1066–1073.
- [29] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons, *Science* **2005**, *308*, 838–841.
- [30] T. Ando, Environment Effects on Excitons in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Journal of the Physical Society of Japan* **2010**, *79*, 024706.
- [31] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes, *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 719–747.
- [32] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence, *Physical Review B* **2005**, *72*, 241402.
- [33] Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, S. Maruyama, Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials, *Chemical Physics Letters* **2007**, *442*, 394–399.
- [34] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, T. Mizutani, Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **2006**, *73*, 235427.
- [35] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 257402.
- [36] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, Excitons and Peierls Distortion in Conjugated Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2007**, *7*, 86–92.
- [37] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes, *Nature Physics* **2009**, *5*, 54–58.
- [38] D. T. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, G. Cassabois, Elastic Exciton-Exciton Scattering in Photoexcited Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 127401.
- [39] H. Haug, S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. 5. Auflage **2009**, World Scientific, New Jersey (u.a.).

- [40] E. B. Barros, R. B. Capaz, A. Jorio, G. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes, *Physical Review B* **2006**, 73, 241406.
- [41] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes, *Physics Reports* **2006**, 431, 261–302.
- [42] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, S. G. Louie, Theory and *Ab Initio* Calculation of Radiative Lifetime of Excitons in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2005**, 95, 247402.
- [43] H. Zhao, S. Mazumdar, C.-X. Sheng, M. Tong, Z. V. Vardeny, Photophysics of excitons in quasi-one-dimensional organic semiconductors: Single-walled carbon nanotubes and π -conjugated polymers, *Physical Review B* **2006**, 73, 075403.
- [44] W. Zhou, T. Sasaki, D. Nakamura, H. Liu, H. Kataura, S. Takeyama, Band-edge exciton states in a single-walled carbon nanotube revealed by magneto-optical spectroscopy in ultrahigh magnetic fields, *Physical Review B* **2013**, 87, 241406.
- [45] I. B. Mortimer, R. J. Nicholas, Role of Bright and Dark Excitons in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2007**, 98, 027404.
- [46] Y. Murakami, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo, S. Maruyama, Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels, *Physical Review B* **2009**, 79, 195407.
- [47] T. Ando, Effects of Valley Mixing and Exchange on Excitons in Carbon Nanotubes with Aharonov-Bohm Flux, *Journal of the Physical Society of Japan* **2006**, 75, 024707.
- [48] K. Aryanpour, S. Mazumdar, H. Zhao, Triplet excitations in carbon nanostructures, *Physical Review B* **2012**, 85, 085438.
- [49] D. Stich, F. Späth, H. Kraus, A. Sperlich, V. Dyakonov, T. Hertel, Triplet-triplet exciton dynamics in single-walled carbon nanotubes, *Nature Photonics* **2013**, 8, 139–144.
- [50] B. Yuma, S. Berciaud, J. Besbas, J. Shaver, S. Santos, S. Ghosh, R. B. Weisman, L. Cognet, M. Gallart, M. Ziegler, B. Hönerlage, B. Lounis, P. Gilliot, Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **2013**, 87, 205412.
- [51] T. F. Ronnow, T. G. Pedersen, B. Partoens, Biexciton binding energy in fractional dimensional semiconductors, *Physical Review B* **2012**, 85, 045412.

- [52] L. Colombier, J. Selles, E. Rousseau, J. S. Lauret, F. Vialla, C. Voisin, G. Cassabois, Detection of a Biexciton in Semiconducting Carbon Nanotubes Using Nonlinear Optical Spectroscopy, *Physical Review Letters* **2012**, *109*, 197402.
- [53] S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, B. Lounis, All-Optical Trion Generation in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 187401.
- [54] A. H. Brozena, J. D. Leeds, Y. Zhang, J. T. Fourkas, Y. Wang, Controlled Defects in Semiconducting Carbon Nanotubes Promote Efficient Generation and Luminescence of Trions, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4239–4247.
- [55] J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, K. Matsuda, Observation of Negative and Positive Trions in the Electrochemically Carrier-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14461–14466.
- [56] Y. Kanemitsu, Excitons in semiconducting carbon nanotubes: diameter-dependent photoluminescence spectra, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 14879–14888.
- [57] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Observation of Charged Excitons in Hole-Doped Carbon Nanotubes Using Photoluminescence and Absorption Spectroscopy, *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 037404.
- [58] T. Nishihara, Y. Yamada, M. Okano, Y. Kanemitsu, Trion formation and recombination dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 023101.
- [59] T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, Ultrafast formation and decay dynamics of trions in p-doped single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **2013**, *87*, 165430.
- [60] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, G. Cerullo, Intersubband Exciton Relaxation Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 207401.
- [61] J. J. Crochet, S. Hoseinkhani, L. L uer, T. Hertel, S. K. Doorn, G. Lanzani, Free-Carrier Generation in Aggregates of Single-Wall Carbon Nanotubes by Photoexcitation in the Ultraviolet Regime, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 257402.
- [62] F. Vialla, C. Roquelet, B. Langlois, G. Delport, S. M. Santos, E. Deleporte, P. Roussignol, C. Delalande, C. Voisin, J.-S. Lauret, Chirality Dependence of the Absorption Cross Section of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2013**, *111*, 137402.
- [63] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8058–8059.

- [64] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers, *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 640–646.
- [65] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz, Y. Wang, Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp^3 defects, *Nature Chemistry* **2013**, 5, 840–845.
- [66] S.-Y. Ju, W. P. Kopcha, F. Papadimitrakopoulos, Brightly Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-Excluding Surfactant Organization, *Science* **2009**, 323, 1319–1323.
- [67] S. G. Chou, M. F. DeCamp, J. Jiang, G. G. Samsonidze, E. B. Barros, F. Plentz, A. Jorio, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, A. Tokmakoff, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phonon-assisted exciton relaxation dynamics for a (6,5)-enriched DNA-wrapped single-walled carbon nanotube sample, *Physical Review B* **2005**, 72, 195415.
- [68] J. G. Duque, M. Pasquali, L. Cognet, B. Lounis, Environmental and Synthesis-Dependent Luminescence Properties of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2009**, 3, 2153–2156.
- [69] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis, Luminescence Decay and the Absorption Cross Section of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2008**, 101, 077402.
- [70] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, Time-Resolved Fluorescence of Carbon Nanotubes and Its Implication for Radiative Lifetimes, *Physical Review Letters* **2004**, 92, 177401.
- [71] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2005**, 5, 2495–2499.
- [72] M. S. Hofmann, J. T. Gluckert, J. Noe, C. Bourjau, R. Dehmel, A. Hoge, Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots, *Nature Nanotechnology* **2013**, 8, 502–505.
- [73] V. Perebeinos, P. Avouris, Phonon and Electronic Nonradiative Decay Mechanisms of Excitons in Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2008**, 101, 057401.
- [74] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, T. F. Heinz, Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes, *Physical Review B* **2004**, 70, 241403.
- [75] D. M. Harrah, J. R. Schneck, A. A. Green, M. C. Hersam, L. D. Ziegler, A. K. Swan, Intensity-Dependent Exciton Dynamics of (6,5) Single-Walled Carbon Nanotubes: Momentum Selection Rules, Diffusion, and Nonlinear Interactions, *ACS Nano* **2011**, 5, 9898–9906.

- [76] L. Huang, T. D. Krauss, Quantized Bimolecular Auger Recombination of Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2006**, 96, 057407.
- [77] L. Cagnet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions, *Science* **2007**, 316, 1465–1468.
- [78] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors: Single-Wall Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2010**, 4, 7161–7168.
- [79] T. Liu, Z. Xiao, Exact and Closed Form Solutions for the Quantum Yield, Exciton Diffusion Length, and Lifetime To Reveal the Universal Behaviors of the Photoluminescence of Defective Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 16920–16927.
- [80] J. Xie, T. Inaba, R. Sugiyama, Y. Homma, Intrinsic diffusion length of excitons in long single-walled carbon nanotubes from photoluminescence spectra, *Physical Review B* **2012**, 85, 085434.
- [81] A. J. Siitonen, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, Surfactant-Dependent Exciton Mobility in Single-Walled Carbon Nanotubes Studied by Single-Molecule Reactions, *Nano Letters* **2010**, 10, 1595–1599.
- [82] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, B. Lounis, L. Cagnet, S. K. Doorn, Disorder Limited Exciton Transport in Colloidal Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2012**, 12, 5091–5096.
- [83] B. A. Ruzicka, R. Wang, J. Lohrman, S. Ren, H. Zhao, Exciton diffusion in semiconducting single-walled carbon nanotubes studied by transient absorption microscopy, *Physical Review B* **2012**, 86, 205417.
- [84] C. Georgi, A. A. Green, M. C. Hersam, A. Hartschuh, Probing Exciton Localization in Single-Walled Carbon Nanotubes Using High-Resolution Near-Field Microscopy, *ACS Nano* **2010**, 4, 5914–5920.
- [85] S. Moritubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, Exciton Diffusion in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2010**, 104, 247402.
- [86] W. Demtröder, *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. 5. Auflage **2007**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [87] P. Meystre, M. Sargent III, *Elements of Quantum Optics*. 4. Auflage **2007**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

- [88] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 2*. **2010**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [89] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. **2008**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [90] I. Bloch, Licht-Atom Wechselwirkung im Zwei-Niveau System.
http://www.quantum.physik.uni-mainz.de/Dateien/___lectures__2004__ws0405__atomphysik__download__Licht_AtomWW_14.pdf (aufgerufen am 29.01.2015), **2004**.
- [91] E. Whiting, An empirical approximation to the Voigt profile, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **1968**, 8, 1379–1384.
- [92] M. W. Graham, Y.-Z. Ma, A. A. Green, M. C. Hersam, G. R. Fleming, Pure optical dephasing dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 134, 034504.
- [93] R. Kubo, A Stochastic Theory of Line Shape, *Advances in Chemical Physics* **1969**, 15, 101–127.
- [94] T. Joo, Y. Jia, J.-Y. Yu, M. J. Lang, G. R. Fleming, Third-order nonlinear time domain probes of solvation dynamics, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, 6089–6108.
- [95] S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots, *Science* **1997**, 278, 2114–2117.
- [96] N. Ai, W. Walden-Newman, Q. Song, S. Kalliakos, S. Strauf, Suppression of Blinking and Enhanced Exciton Emission from Individual Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2011**, 5, 2664–2670.
- [97] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira, J. M. Gerard, Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot, *Nature Physics* **2006**, 2, 759–764.
- [98] J. Müller, H. Maier, G. Hannig, O. V. Khodykin, D. Haarer, B. M. Kharlamov, Long-time scale spectral diffusion in polymer glass, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113, 876–882.
- [99] J. Friedrich, D. Haarer, Photochemical hole burning: a spectroscopic study of relaxation processes in polymers and glasses, *Angewandte Chemie International Edition* **1984**, 23, 113–140.
- [100] F. den Hartog, M. Bakker, R. Silbey, S. Völker, Long-time spectral diffusion induced by short-time energy transfer in doped glasses: concentration-, wavelength- and temperature dependence of spectral holes, *Chemical Physics Letters* **1998**, 297, 314–320.

- [101] F. Fennel, S. Lochbrunner, Förster-mediated spectral diffusion in disordered organic materials, *Physical Review B* **2012**, *85*, 094203.
- [102] D. E. Rosenfeld, Z. Gengeliczki, B. J. Smith, T. D. P. Stack, M. D. Fayer, Structural Dynamics of a Catalytic Monolayer Probed by Ultrafast 2D IR Vibrational Echoes, *Science* **2011**, *334*, 634–639.
- [103] D. E. Rosenfeld, M. D. Fayer, Excitation transfer induced spectral diffusion and the influence of structural spectral diffusion, *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 064109.
- [104] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, V. Sundström, Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 6303–6321.
- [105] W. Barford, Excitons in Conjugated Polymers: A Tale of Two Particles, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 2665–2671.
- [106] O. Mirzov, T. Pullerits, F. Cichos, C. von Borczyskowski, I. Scheblykin, Large spectral diffusion of conjugated polymer single molecule fluorescence at low temperature, *Chemical Physics Letters* **2005**, *408*, 317–321.
- [107] T. Pullerits, O. Mirzov, I. G. Scheblykin, Conformational Fluctuations and Large Fluorescence Spectral Diffusion in Conjugated Polymer Single Chains at Low Temperatures, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 19099–19107.
- [108] I. Hwang, G. D. Scholes, Electronic Energy Transfer and Quantum-Coherence in π -Conjugated Polymers, *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 610–620.
- [109] S. T. Hoffmann, H. Bässler, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohriegl, A. Köhler, Spectral diffusion in poly(*para*-phenylene)-type polymers with different energetic disorder, *Physical Review B* **2010**, *81*, 115103.
- [110] C. P. Lawrence, J. L. Skinner, Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D₂O. III. Spectral diffusion, and hydrogen-bonding and rotational dynamics, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 264–272.
- [111] A. D. Stein, M. D. Fayer, Spectral diffusion in liquids, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2948–2962.
- [112] M. Fukuda, *Optical Semiconductor Devices*. **1999**, Wiley, New York.
- [113] W. Walden-Newman, I. Sarpkaya, S. Strauf, Quantum Light Signatures and Nanosecond Spectral Diffusion from Cavity-Embedded Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2012**, *12*, 1934–1941.

- [114] X. Ma, O. Roslyak, F. Wang, J. G. Duque, A. Piryatinski, S. K. Doorn, H. Htoon, Influence of Exciton Dimensionality on Spectral Diffusion of Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10613–10620.
- [115] Y.-Z. Ma, M. W. Graham, G. R. Fleming, A. A. Green, M. C. Hersam, Ultrafast Exciton Dephasing in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 217402.
- [116] M. H. J. Oh, M. R. Salvador, C. Y. Wong, G. D. Scholes, Three-Pulse Photon-Echo Peak Shift Spectroscopy and Its Application for the Study of Solvation and Nanoscale Excitons, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2011**, *12*, 88–100.
- [117] R. Jimenez, F. van Mourik, J. Y. Yu, G. R. Fleming, Three-Pulse Photon Echo Measurements on LH1 and LH2 Complexes of Rhodospirillum rubrum: A Nonlinear Spectroscopic Probe of Energy Transfer, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 7350–7359.
- [118] T. Joo, A. Albrecht, Electronic dephasing studies of molecules in solution at room temperature by femtosecond degenerate four wave mixing, *Chemical Physics* **1993**, *176*, 233–247.
- [119] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, Ultrafast Solvation Dynamics Explored by Femtosecond Photon Echo Spectroscopies, *Annual Review of Physical Chemistry* **1998**, *49*, 99–123.
- [120] L. J. McKimmie, C. N. Lincoln, J. Jasieniak, T. A. Smith, Three-Pulse Photon Echo Peak Shift Measurements of Capped CdSe Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *114*, 82–88.
- [121] M. R. Salvador, M. A. Hines, G. D. Scholes, Exciton–bath coupling and inhomogeneous broadening in the optical spectroscopy of semiconductor quantum dots, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 9380–9388.
- [122] X. Yang, T. E. Dykstra, G. D. Scholes, Photon-echo studies of collective absorption and dynamic localization of excitation in conjugated polymers and oligomers, *Physical Review B* **2005**, *71*, 045203.
- [123] H. Graener, G. Seifert, Infrared transient hole-burning in liquids, *Chemical Physics Letters* **1991**, *185*, 68–74.
- [124] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. **2003**, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [125] S. D. T. Kruger, *Homogeneous Linewidth and Spectral Diffusion in Semiconductor Nanocrystals*, Dissertation, University of Oregon, **2006**.
- [126] M. A. Berg, K. D. Rector, M. D. Fayer, Two-pulse echo experiments in the spectral diffusion regime, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 3233–3242.

- [127] M. Bonn, M. J. P. Brugmans, A. W. Kleyn, R. A. van Santen, H. J. Bakker, Infrared picosecond transient hole-burning studies of the effect of hydrogen bonds on the vibrational line shape, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 3431–3442.
- [128] M. D. Edington, R. E. Riter, W. F. Beck, Femtosecond Transient Hole-Burning Detection of Interexciton-State Radiationless Decay in Allophycocyanin Trimers, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4473–4477.
- [129] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, Transient Hole Burning in the Infrared in an Ethanol Solution, *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 3201–3206.
- [130] Z. Wang, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, D. Hofstetter, E. Baumann, F. R. Giorgetta, H. Wu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, Ultrafast hole burning in intersubband absorption lines of GaN/AlN superlattices, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 151103.
- [131] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. 2. Auflage **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [132] P. Ceroni, V. Balzani, *Photoinduced Energy and Electron Transfer Processes*, Erschienen in *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*, P. Ceroni (Hrsg.), Kapitel 2, 21–38. Springer Netherlands **2011**.
- [133] G. D. Scholes, Long-range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems, *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54*, 57–87.
- [134] M. Wollenhaupt, A. Assion, T. Baumert, *Femtosecond Laser Pulses: Linear Properties, Manipulation, Generation and Measurement*, Erschienen in *Springer Handbook of Lasers and Optics*, F. Träger (Hrsg.), Kapitel 12, 937–983. Springer, New York **2007**.
- [135] C. Hirlimann, *Pulsed Optics*, Erschienen in *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, C. Rullière (Hrsg.), Kapitel 2, 25–52. Springer, Berlin **1998**.
- [136] G. D. Reid, K. Wynne, *Ultrafast Laser Technology and Spectroscopy*, Erschienen in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. Meyers (Hrsg.), 13644–13670. John Wiley & Sons, Ltd **2006**.
- [137] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. 1. Auflage **1996**, Academic Press, San Diego.
- [138] A. Zheltikov, A. L’Huillier, F. Krausz, *Nonlinear Optics*, Erschienen in *Springer Handbook of Lasers and Optics*, F. Träger (Hrsg.), Kapitel 4, 157–248. Springer, New York **2007**.
- [139] J. M. Dudley, G. Genty, Supercontinuum Light, *Physics Today* **2013**, *66*, 29–34.

- [140] W. Demtröder, S. Svanberg, *Optical and Spectroscopic Techniques*, Erschienen in *Springer Handbook of Lasers and Optics*, F. Träger (Hrsg.), Kapitel 13, 987–1052. Springer, New York **2007**.
- [141] J. Feng, H. J. Shin, J. R. Nasiatka, W. Wan, A. T. Young, G. Huang, A. Comin, J. Byrd, H. A. Padmore, An x-ray streak camera with high spatio-temporal resolution, *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 134102.
- [142] J. Fabiańska, G. Kassier, T. Feurer, Split ring resonator based THz-driven electron streak camera featuring femtosecond resolution, *Scientific Reports* **2014**, *4*, 5645.
- [143] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2002**, *74*, 19–27.
- [144] T. J. Kang, J. Yu, M. Berg, Limitations on measuring solvent motion with ultrafast transient hole burning, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 2413–2424.
- [145] R. W. Boyd, S. Mukamel, Origin of spectral holes in pump-probe studies of homogeneously broadened lines, *Physical Review A* **1984**, *29*, 1973–1983.
- [146] S. Woutersen, *Femtosecond vibrational dynamics in hydrogen-bonded systems*, Dissertation, FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, **1999**.
- [147] S. L. Palfrey, T. F. Heinz, Coherent interactions in pump-probe absorption measurements: the effect of phase gratings, *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* **1985**, *2*, 674–679.
- [148] F. Keilmann, Tunable-laser-induced grating dip for measuring sub-picosecond relaxation, *Applied Physics* **1977**, *14*, 29–33.
- [149] S. E. Schwarz, T. Y. Tan, Wave Interactions in Saturable Absorbers, *Applied Physics Letters* **1967**, *10*, 4–7.
- [150] H. A. Ferwerda, J. Terpstra, D. A. Wiersma, Discussion of a “coherent artifact“ in four-wave mixing experiments, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *91*, 3296–3305.
- [151] A. von Jena, H. Lessing, Coherent coupling effects in picosecond absorption experiments, *Applied Physics* **1979**, *19*, 131–144.
- [152] Z. Vardeny, J. Tauc, Picosecond coherence coupling in the pump and probe technique, *Optics Communications* **1981**, *39*, 396–400.
- [153] C. H. Brito Cruz, J. Gordon, P. Becker, R. L. Fork, C. V. Shank, Dynamics of Spectral Hole Burning, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1988**, *24*, 261–265.

- [154] R. Laenen, C. Rauscher, Numerical study of induced polarization dynamics in ultrafast spectral hole-burning experiments, *Chemical Physics* **1998**, 230, 223–236.
- [155] W. Pollard, R. Mathies, Analysis of femtosecond dynamic absorption spectra of nonstationary states, *Annual Review of Physical Chemistry* **1992**, 43, 497–523.
- [156] R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau, Local Substructures of Water Studied by Transient Hole-Burning Spectroscopy in the Infrared: Dynamics and Temperature Dependence, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 9304–9311.
- [157] P. Hamm, Coherent effects in femtosecond infrared spectroscopy, *Chemical Physics* **1995**, 200, 415–429.
- [158] M. Joffre, C. Benoit à la Guillaume, N. Peyghambarian, M. Lindberg, D. Hulin, A. Migus, S. W. Koch, A. Antonetti, Coherent effects in pump-probe spectroscopy of excitons, *Optics Letters* **1988**, 13, 276–278.
- [159] D. Polli, L. Luer, G. Cerullo, High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics, *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78, 103108–9.
- [160] L. Lepetit, G. Chériaux, M. Joffre, Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy, *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* **1995**, 12, 2467–2474.
- [161] C. T. Middleton, A. M. Woys, S. S. Mukherjee, M. T. Zanni, Residue-specific structural kinetics of proteins through the union of isotope labeling, mid-IR pulse shaping, and coherent 2D IR spectroscopy, *Methods* **2010**, 52, 12–22.
- [162] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. Auflage **2006**, Springer, New York.
- [163] O. Schalk, A. N. Unterreiner, The influence of rotational diffusion on transient anisotropy in ultrafast experiments, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 655–666.
- [164] S. Schott, A. Steinbacher, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, Generalized magic angle for time-resolved spectroscopy with laser pulses of arbitrary ellipticity, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2014**, 47, 124014.
- [165] A. F. Voter, *Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method*, Erschienen in *Radiation Effects in Solids*, K. Sickafus, E. Kotomin, B. Uberuaga (Hrsg.), Band 235, 1–23. Springer Netherlands **2007**.
- [166] D. M. Ceperley, Metropolis Methods for Quantum Monte Carlo Simulations, *AIP Conference Proceedings* **2003**, 690, 85–98.

- [167] D. P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. 3. Auflage **2009**, Cambridge University Press, Cambridge.
- [168] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [169] K. A. Fichthorn, W. H. Weinberg, Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1090–1096.
- [170] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. Auflage **2007**, de Gruyter, Berlin.
- [171] E. Joselevich, H. Dai, J. Liu, K. Hata, A. H. Windle, *Carbon Nanotube Synthesis and Organization*, Erschienen in *Topics in Applied Physics*, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus (Hrsg.), Band 111, 101–165. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [172] H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny, A. Hartschuh, Exciton Energy Transfer in Pairs of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2008**, *8*, 1363–1367.
- [173] V. A. Karachevtsev, A. M. Plokhotnichenko, A. Y. Glamazda, V. S. Leontiev, I. A. Levitsky, Excitonic energy transfer in polymer wrapped carbon nanotubes in gradually grown nanoassemblies, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 10914–10922.
- [174] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water, *Nano Letters* **2003**, *3*, 269–273.
- [175] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **2002**, *297*, 593–596.
- [176] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes, *Nature Materials* **2003**, *2*, 338–342.
- [177] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, L.-J. Li, Toward the Extraction of Single Species of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Fluorene-Based Polymers, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3013–3017.
- [178] K. Lu, R. Lago, Y. Chen, M. Green, P. Harris, S. Tsang, Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, *Carbon* **1996**, *34*, 814–816.

- [179] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. A. Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel, M. M. Kappes, The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 1932–1937.
- [180] D. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. Lauret, G. Cassabois, Excitonic homogeneous broadening in single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics* **2013**, *413*, 102–111.
- [181] A. V. Naumov, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, Length-dependent optical properties of single-walled carbon nanotube samples, *Chemical Physics* **2013**, *422*, 255–263.
- [182] Y. Y. Huang, E. M. Terentjev, Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties, *Polymers* **2012**, *4*, 275–295.
- [183] T. Hefner, *Einfluss von Dispergierungsmethode und Rohmaterialaufreinigung auf die Beschaffenheit einwandiger Kohlenstoffnanorohrsuspensionen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [184] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients, *Nano Letters* **2005**, *5*, 713–718.
- [185] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation, *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 60–65.
- [186] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography, *Nature Communications* **2011**, *2*, 309.
- [187] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly, *Science* **2003**, *302*, 1545–1548.
- [188] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, One-pot Separation of Highly Enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer, *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 239–241.
- [189] C. Mann, *Exzitonengröße und -dynamik in (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren – Transiente Absorptions- und Photolumineszenzmessungen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [190] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, *Properties of Sapphire*. **2009**, Springer, New York.

- [191] K. S. Mistry, B. A. Larsen, J. L. Blackburn, High-Yield Dispersions of Large-Diameter Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Tunable Narrow Chirality Distributions, *ACS Nano* **2013**, 7, 2231–2239.
- [192] J.-Y. Hwang, A. Nish, J. Doig, S. Douven, C.-W. Chen, L.-C. Chen, R. J. Nicholas, Polymer Structure and Solvent Effects on the Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 3543–3553.
- [193] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, R. B. Weisman, Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 11186–11187.
- [194] F. Späth, (*Titel noch nicht bekannt gegeben*), Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [195] Y. Miyauchi, S. Maruyama, Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes, *Physical Review B* **2006**, 74, 035415.
- [196] Y. Miyauchi, M. Oba, S. Maruyama, Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy, *Physical Review B* **2006**, 74, 205440.
- [197] A. R. Hind, L. Chomette, The determination of thin film thickness using reflectance spectroscopy, *Anwendungsvorschrift*, Agilent Technologies, Inc., **2011**.
- [198] T. C. Hain, *Entwicklung eines experimentellen Aufbaus zur Charakterisierung nanoskaliger Systeme mittels Fluoreszenzspektroskopie und -mikroskopie*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [199] S. Akturk, X. Gu, M. Kimmel, R. Trebino, Extremely simple single-prism ultrashort-pulse compressor, *Optics Express* **2006**, 14, 10101–10108.
- [200] R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon, Negative dispersion using pairs of prisms, *Optics Letters* **1984**, 9, 150–152.
- [201] H. Lessing, A. von Jena, Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy, *Chemical Physics Letters* **1976**, 42, 213–217.
- [202] G. B. Dutt, V. J. P. Srivatsavoy, A. V. Sapre, Rotational dynamics of pyrrolopyrrole derivatives in alcohols: Does solute–solvent hydrogen bonding really hinder molecular rotation?, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 9623–9629.
- [203] H. Graener, G. Seifert, A. Laubereau, Direct observation of rotational relaxation times by time-resolved infrared spectroscopy, *Chemical Physics Letters* **1990**, 172, 435–439.

- [204] M.-H. Chang, M. Hoffmann, H. L. Anderson, L. M. Herz, Dynamics of Excited-State Conformational Relaxation and Electronic Delocalization in Conjugated Porphyrin Oligomers, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10171–10178.
- [205] M. M.-L. Grage, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Chachisvilis, V. Sundström, T. Pullerits, Ultrafast excitation transfer and trapping in a thin polymer film, *Physical Review B* **2003**, *67*, 205207.
- [206] R. D. Mehlenbacher, M.-Y. Wu, M. Grechko, J. E. Laaser, M. S. Arnold, M. T. Zanni, Photoexcitation Dynamics of Coupled Semiconducting Carbon Nanotube Thin Films, *Nano Letters* **2013**, *13*, 1495–1501.
- [207] D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, A. B. Kolomeisky, R. B. Weisman, Translational and Rotational Dynamics of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1770–1776.
- [208] R. Duggal, M. Pasquali, Dynamics of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in Water by Real-Time Visualization, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 246104.
- [209] J. Eichler, L. Dünkel, B. Eppich, Die Strahlqualität von Lasern - Wie bestimmt man Beugungsmaßzahl und Strahldurchmesser in der Praxis?, *Laser Technik Journal* **2004**, *1*, 63–66.
- [210] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*. 3. Auflage **2008**, Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2008.
- [211] R. Paschotta, *Encyclopedia of laser physics and technology*. **2008**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [212] K. S. Repasky, J. K. Brasseur, J. G. Wessel, J. L. Carlsten, Correcting an astigmatic, non-Gaussian beam, *Applied Optics* **1997**, *36*, 1536–1539.
- [213] L. Sarger, J. Oberlé, *How to Measure the Characteristics of Laser Pulses*, Erschienen in *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, C. Rullière (Hrsg.), Kapitel 7, 177–201. Springer, Berlin **1998**.
- [214] M. Ziólek, M. Lorenc, R. Naskrecki, Determination of the temporal response function in femtosecond pump-probe systems, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2001**, *72*, 843–847.
- [215] M. Ziólek, R. Naskrecki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, The influence of the excitation geometry on the temporal resolution in femtosecond pump-probe experiments, *Optics Communications* **2001**, *197*, 467–473.
- [216] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieber, C. Sailer, E. Riedle, Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2009**, *96*, 215–231.

- [217] W. P. Ambrose, T. Basché, W. E. Moerner, Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a *p*-terphenyl crystal by means of fluorescence excitation, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 7150–7163.
- [218] T. Ando, Effects of environmental dielectric screening on optical absorption in carbon nanotubes, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2011**, *43*, 798–803.
- [219] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, T. Mizutani, Excitonic transition energies in single-walled carbon nanotubes: Dependence on environmental dielectric constant, *Physica Status Solidi (b)* **2007**, *244*, 4002–4005.
- [220] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rösner, K. Arnold, C. Sürgers, M. M. Kappes, Photoluminescence microscopy of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition: Influence of external dielectric screening on optical transition energies, *Physical Review B* **2007**, *75*, 075421.
- [221] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, T. D. Krauss, Simultaneous Fluorescence and Raman Scattering from Single Carbon Nanotubes, *Science* **2003**, *301*, 1354–1356.
- [222] H. Htoon, M. J. O’Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, V. I. Klimov, Low Temperature Emission Spectra of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes: Multiplicity of Subspecies within Single-Species Nanotube Ensembles, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 027401.
- [223] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, Y. Kanemitsu, Exciton fine structure in a single carbon nanotube revealed through spectral diffusion, *Physical Review B* **2008**, *77*, 193405.
- [224] M. W. Graham, Y.-Z. Ma, G. R. Fleming, Femtosecond Photon Echo Spectroscopy of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2008**, *8*, 3936–3941.
- [225] P. Finnie, J. Lefebvre, Photoinduced Band Gap Shift and Deep Levels in Luminescent Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1702–1714.
- [226] I. Sarpkaya, Z. Zhang, W. Walden-Newman, X. Wang, J. Hone, C. W. Wong, S. Strauf, Prolonged spontaneous emission and dephasing of localized excitons in air-bridged carbon nanotubes, *Nature Communications* **2013**, *4*, 2152.
- [227] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, M. M. Kappes, Single-walled carbon nanotubes show stable emission and simple photoluminescence spectra with weak excitation sidebands at cryogenic temperatures, *Physical Review B* **2007**, *76*, 075422.
- [228] D. T. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, G. Cassabois, Phonon-induced dephasing in single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B* **2011**, *84*, 115463.

- [229] D. T. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, G. Cassabois, Excitonic nonlinearities in single-wall carbon nanotubes, *Physica Status Solidi (b)* **2012**, *249*, 907–913.
- [230] M. Ichida, Y. Kiyohara, S. Saito, Y. Miyata, H. Kataura, H. Ando, Phase-relaxation processes of excitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Physica Status Solidi (b)* **2008**, *245*, 2712–2715.
- [231] M. Ichida, S. Saito, Y. Kiyohara, T. Nakano, Y. Miyata, H. Kataura, H. Ando, Diameter dependence of phase relaxation time and third-order nonlinear susceptibilities in semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*, 113508.
- [232] S. Rudin, T. L. Reinecke, B. Segall, Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors, *Physical Review B* **1990**, *42*, 11218–11231.
- [233] S. Völker, Hole-burning spectroscopy, *Annual Review of Physical Chemistry* **1989**, *40*, 499–530.
- [234] H. Riesen, A. Szabo, Revisiting the temperature dependence of the homogeneous R1 linewidth in ruby, *Chemical Physics Letters* **2010**, *484*, 181–184.
- [235] C. Sciascia, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, Long lived photo excitations in (6, 5) carbon nanotubes, *European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **2010**, *75*, 115–120.
- [236] G. Soavi, F. Scotognella, D. Brida, T. Hefner, F. Späth, M. R. Antognazza, T. Hertel, G. Lanzani, G. Cerullo, Ultrafast Charge Photogeneration in Semiconducting Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 10849–10855.
- [237] S. Cambré, S. M. Santos, W. Wenseleers, A. R. T. Nugraha, R. Saito, L. Cognet, B. Lounis, Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2649–2655.
- [238] F. Schöppler, C. Mann, T. C. Hain, F. M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A. C. Ferrari, T. Hertel, Molar Extinction Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 14682–14686.
- [239] T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, H. Kataura, A. Nakamura, Bright Luminescence and Exciton Energy Transfer in Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Bundles, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3243–3248.
- [240] M. Grechko, Y. Ye, R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M.-Y. Wu, R. M. Jacobberger, M. S. Arnold, M. T. Zanni, Diffusion-Assisted Photoexcitation Transfer in Coupled Semiconducting Carbon Nanotube Thin Films, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5383–5394.

- [241] G. M. Akselrod, F. Prins, L. V. Poulikakos, E. M. Y. Lee, M. C. Weidman, A. J. Mork, A. P. Willard, V. Bulović, W. A. Tisdale, Subdiffusive Exciton Transport in Quantum Dot Solids, *Nano Letters* **2014**, *14*, 3556–3562.
- [242] R. Zwanzig, Diffusion in a rough potential, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1988**, *85*, 2029–2030.
- [243] S. Banerjee, R. Biswas, K. Seki, B. Bagchi, Diffusion on a rugged energy landscape with spatial correlations, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 124105.
- [244] H. Riesen, Hole-burning spectroscopy of coordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 1737–1754.
- [245] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 027402.
- [246] S. Berciaud, C. Voisin, H. Yan, B. Chandra, R. Caldwell, Y. Shan, L. E. Brus, J. Hone, T. F. Heinz, Excitons and high-order optical transitions in individual carbon nanotubes: A Rayleigh scattering spectroscopy study, *Physical Review B* **2010**, *81*, 041414.
- [247] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, Y. Kanemitsu, Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube, *Physical Review B* **2008**, *77*, 033406.
- [248] K. Yoshikawa, R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Mechanism of exciton dephasing in a single carbon nanotube studied by photoluminescence spectroscopy, *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 093109.
- [249] D. Karaiskaj, A. Mascarenhas, J. H. Choi, R. Graff, M. S. Strano, Temperature behavior of the photoluminescence decay of semiconducting carbon nanotubes: The effective lifetime, *Physical Review B* **2007**, *75*, 113409.
- [250] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, X. Marie, Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2007**, *7*, 398–402.
- [251] J. P. Ogilvie, K. J. Kubarych, *Multidimensional Electronic and Vibrational Spectroscopy: An Ultrafast Probe of Molecular Relaxation and Reaction Dynamics*, Erschienen in *Advances in Atomic Molecular and Optical Physics*, P. R. B. E. Arimondo, C. C. Lin (Hrsg.), Band 57, Kapitel 5, 249–321. Academic Press **2009**.
- [252] D. M. Jonas, Two-dimensional Femtosecond Spectroscopy, *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54*, 425–463.

- [253] Z. Ganim, H. S. Chung, A. W. Smith, L. P. DeFlores, K. C. Jones, A. Tokmakoff, Amide I Two-Dimensional Infrared Spectroscopy of Proteins, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 432–441.
- [254] N. Demirdöven, M. Khalil, A. Tokmakoff, Correlated Vibrational Dynamics Revealed by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy, *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 237401.
- [255] D. T. Nguyen, W. Wuster, P. Roussignol, C. Voisin, G. Cassabois, M. Tchernycheva, F. H. Julien, F. Guillot, E. Monroy, Homogeneous linewidth of the intraband transition at 1.55 μm in GaN/AlN quantum dots, *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 061903–3.
- [256] T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, A. Nakamura, Photophysics in Single-Walled Carbon Nanotubes with (6,4) Chirality at High Excitation Densities: Bimolecular Auger Recombination and Phase-Space Filling of Excitons, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 1974–1981.
- [257] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, M. M. Kappes, Near-Infrared Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared by the Laser Vaporization Method, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1949–1956.
- [258] Y.-f. Xiao, M. D. Anderson, J. M. Fraser, Photoluminescence saturation independent of excitation pathway in air-suspended single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **2014**, *89*, 235440.
- [259] J. Lefebvre, P. Finnie, Y. Homma, Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **2004**, *70*, 045419.
- [260] W. K. Metzger, T. J. McDonald, C. Engtrakul, J. L. Blackburn, G. D. Scholes, G. Rumbles, M. J. Heben, Temperature-Dependent Excitonic Decay and Multiple States in Single-Wall Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3601–3606.
- [261] S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, K. Matsuda, Temperature dependence of photoluminescence spectra in hole-doped single-walled carbon nanotubes: Implications of trion localization, *Physical Review B* **2013**, *87*, 045408.
- [262] R. Matsunaga, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Symmetry-induced nonequilibrium distributions of bright and dark exciton states in single carbon nanotubes, *Physical Review B* **2009**, *80*, 115436.
- [263] J. Shaver, J. Kono, Temperature-dependent magneto-photoluminescence spectroscopy of carbon nanotubes: evidence for dark excitons, *Laser & Photonics Reviews* **2007**, *1*, 260–274.
- [264] D. S. Citrin, Long intrinsic radiative lifetimes of excitons in quantum wires, *Physical Review Letters* **1992**, *69*, 3393–3396.

- [265] H. Akiyama, S. Koshiya, T. Someya, K. Wada, H. Noge, Y. Nakamura, T. Inoshita, A. Shimizu, H. Sakaki, Thermalization effect on radiative decay of excitons in quantum wires, *Physical Review Letters* **1994**, 72, 924–927.
- [266] S. Takeyama, H. Suzuki, H. Yokoi, Y. Murakami, S. Maruyama, Aharonov-Bohm exciton splitting in the optical absorption of chiral-specific single-walled carbon nanotubes in magnetic fields up to 78 T, *Physical Review B* **2011**, 83, 235405.
- [267] J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, V. Krstić, G. L. J. A. Rikken, Y. Miyauchi, S. Maruyama, V. Perebeinos, Magnetic Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through Symmetry Breaking, *Nano Letters* **2007**, 7, 1851–1855.
- [268] J. A. Alexander-Webber, C. Faugeras, P. Kossacki, M. Potemski, X. Wang, H. D. Kim, S. D. Stranks, R. A. Taylor, R. J. Nicholas, Hyperspectral Imaging of Exciton Photoluminescence in Individual Carbon Nanotubes Controlled by High Magnetic Fields, *Nano Letters* **2014**, 14, 5194–5200.
- [269] A. Srivastava, H. Htoon, V. I. Klimov, J. Kono, Direct Observation of Dark Excitons in Individual Carbon Nanotubes: Inhomogeneity in the Exchange Splitting, *Physical Review Letters* **2008**, 101, 087402.
- [270] T. Gokus, L. Cognet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, Mono- and Biexponential Luminescence Decays of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 14025–14028.
- [271] H. Harutyunyan, T. Gokus, A. A. Green, M. C. Hersam, M. Allegrini, A. Hartschuh, Defect-Induced Photoluminescence from Dark Excitonic States in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2009**, 9, 2010–2014.
- [272] J. Allam, M. T. Sajjad, R. Sutton, K. Litvinenko, Z. Wang, S. Siddique, Q.-H. Yang, W. H. Loh, T. Brown, Measurement of a Reaction-Diffusion Crossover in Exciton-Exciton Recombination inside Carbon Nanotubes Using Femtosecond Optical Absorption, *Physical Review Letters* **2013**, 111, 197401.
- [273] A. Rajan, M. S. Strano, D. A. Heller, T. Hertel, K. Schulten, Length-Dependent Optical Effects in Single Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 6211–6213.
- [274] S. Berger, F. Iglesias, P. Bonnet, C. Voisin, G. Cassabois, J.-S. Lauret, C. Delalande, P. Roussignol, Optical properties of carbon nanotubes in a composite material: The role of dielectric screening and thermal expansion, *Journal of Applied Physics* **2009**, 105, 094323.

- [275] D. Karaiskaj, C. Engtrakul, T. McDonald, M. J. Heben, A. Mascarenhas, Intrinsic and Extrinsic Effects in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Semiconducting Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 106805.
- [276] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes, *Physica Status Solidi (b)* **2004**, *241*, 3352–3359.
- [277] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, Temperature Dependence of the Band Gap of Semiconducting Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 036801.
- [278] K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, Matrix-Imposed Stress-Induced Shifts in the Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes at Low Temperatures, *Nano Letters* **2004**, *4*, 2349–2354.
- [279] A. J. Siitonen, S. M. Bachilo, D. A. Tsyboulski, R. B. Weisman, Evidence for Long-lived, Optically Generated Quenchers of Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2012**, *12*, 33–38.
- [280] Y.-F. Xiao, T. Q. Nhan, M. W. B. Wilson, J. M. Fraser, Saturation of the Photoluminescence at Few-Exciton Levels in a Single-Walled Carbon Nanotube under Ultrafast Excitation, *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 017401.
- [281] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, A. Hartschuh, Exponential Decay Lifetimes of Excitons in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 197401.
- [282] A. Högele, C. Galland, M. Winger, A. Imamoglu, Photon Antibunching in the Photoluminescence Spectra of a Single Carbon Nanotube, *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 217401.
- [283] Y. Murakami, J. Kono, Nonlinear Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Carbon Nanotubes: Exploring the Upper Density Limit of One-Dimensional Excitons, *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 037401.
- [284] Y. Murakami, J. Kono, Existence of an upper limit on the density of excitons in carbon nanotubes by diffusion-limited exciton-exciton annihilation: Experiment and theory, *Physical Review B* **2009**, *80*, 035432.
- [285] X. Ma, L. Adamska, H. Yamaguchi, S. E. Yalcin, S. Tretiak, S. K. Doorn, H. Htoon, Electronic Structure and Chemical Nature of Oxygen Dopant States in Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10782–10789.

- [286] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham, R. B. Weisman, Oxygen Doping Modifies Near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **2010**, *330*, 1656–1659.
- [287] N. Rühl, *Spektroelektrochemie an einzelnen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [288] J. L. Blackburn, T. J. McDonald, W. K. Metzger, C. Engtrakul, G. Rumbles, M. J. Heben, Protonation Effects on the Branching Ratio in Photoexcited Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions, *Nano Letters* **2008**, *8*, 1047–1054.
- [289] J. L. Blackburn, J. M. Holt, V. M. Irurzun, D. E. Resasco, G. Rumbles, Confirmation of K-Momentum Dark Exciton Vibronic Sidebands Using ^{13}C -labeled, Highly Enriched (6,5) Single-walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2012**, *12*, 1398–1403.
- [290] M. Freitag, V. Perebeinos, J. Chen, A. Stein, J. C. Tsang, J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, Hot Carrier Electroluminescence from a Single Carbon Nanotube, *Nano Letters* **2004**, *4*, 1063–1066.
- [291] R. Hildner, D. Brinks, J. B. Nieder, R. J. Cogdell, N. F. van Hulst, Quantum Coherent Energy Transfer over Varying Pathways in Single Light-Harvesting Complexes, *Science* **2013**, *340*, 1448–1451.
- [292] R. Purchase, S. Völker, Spectral hole burning: examples from photosynthesis, *Photosynthesis Research* **2009**, *101*, 245–266.
- [293] D. J. Bindl, M.-Y. Wu, F. C. Prehn, M. S. Arnold, Efficiently Harvesting Excitons from Electronic Type-Controlled Semiconducting Carbon Nanotube Films, *Nano Letters* **2011**, *11*, 455–460.
- [294] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, S. K. Doorn, Photoluminescence imaging of electronic-impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes, *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 126–132.
- [295] D. J. Bindl, M. J. Shea, M. S. Arnold, Enhancing extraction of photogenerated excitons from semiconducting carbon nanotube films as photocurrent, *Chemical Physics* **2013**, *413*, 29–34.
- [296] M.-Y. Wu, R. M. Jacobberger, M. S. Arnold, Design length scales for carbon nanotube photoabsorber based photovoltaic materials and devices, *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 204504.
- [297] J. Lefebvre, P. Finnie, Photoluminescence and Förster Resonance Energy Transfer in Elemental Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7536–7540.

- [298] J. Yang, N. Yang, D. Zhang, X. Wang, Y. Li, Y. Li, Photoluminescence from Exciton Energy Transfer of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles Dispersed in Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 22028–22035.
- [299] P. H. Tan, A. G. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W. I. Milne, A. C. Ferrari, Photoluminescence Spectroscopy of Carbon Nanotube Bundles: Evidence for Exciton Energy Transfer, *Physical Review Letters* **2007**, *99*, 137402.
- [300] O. N. Torrens, D. E. Milkie, M. Zheng, J. M. Kikkawa, Photoluminescence from Intertube Carrier Migration in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles, *Nano Letters* **2006**, *6*, 2864–2867.
- [301] L. Lüer, J. Crochet, T. Hertel, G. Cerullo, G. Lanzani, Ultrafast Excitation Energy Transfer in Small Semiconducting Carbon Nanotube Aggregates, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4265–4273.
- [302] F. Chen, J. Ye, M. Y. Teo, Y. Zhao, L. P. Tan, Y. Chen, M. B. Chan-Park, L.-J. Li, Species-Dependent Energy Transfer of Surfactant-Dispersed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 20061–20065.
- [303] T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, A. Nakamura, Ultrafast Exciton Energy Transfer in Bundles of Single-Walled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 127–132.
- [304] C. Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak, G. D. Scholes, Ideal dipole approximation fails to predict electronic coupling and energy transfer between semiconducting single-wall carbon nanotubes, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 081104.
- [305] J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, S. K. Doorn, M. L. Cohen, Electrodynamic and Excitonic Intertube Interactions in Semiconducting Carbon Nanotube Aggregates, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2611–2618.
- [306] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, Analyzing Absorption Backgrounds in Single-Walled Carbon Nanotube Spectra, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1639–1648.
- [307] J. Baumann, M. D. Fayer, Excitation transfer in disordered two-dimensional and anisotropic three-dimensional systems: Effects of spatial geometry on time-resolved observables, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 4087–4107.
- [308] J. Yang, R. S. Roller, M. A. Winnik, Energy Migration Study of Random Immobile Anthracene Derivatives by Time-Resolved Fluorescence Anisotropy Decays, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11739–11745.
- [309] O. Postupna, H. M. Jaeger, O. V. Prezhdo, Photoinduced Dynamics in Carbon Nanotube Aggregates Steered by Dark Excitons, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 3872–3877.

- [310] R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M. Grechko, M.-Y. Wu, M. S. Arnold, M. T. Zanni, Energy transfer pathways in semiconducting carbon nanotubes revealed using two-dimensional white-light spectroscopy, *Nature Communications* **2015**, *6*, 6732.
- [311] O. Frank, L. Kavan, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Dunsch, In-situ Vis/NIR spectroelectrochemistry of single-walled carbon nanotubes enriched with (6,5) tubes, *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics* **2008**, *245*, 2239–2242.
- [312] Y. Tanaka, Y. Hirana, Y. Niidome, K. Kato, S. Saito, N. Nakashima, Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n,m) Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 7655–7659.
- [313] G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, L. E. Brus, Reversible Surface Oxidation and Efficient Luminescence Quenching in Semiconductor Single-Wall Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15269–15276.
- [314] T. Nishihara, Y. Yamada, Y. Kanemitsu, Dynamics of exciton-hole recombination in hole-doped single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **2012**, *86*, 075449.
- [315] C. D. Spataru, F. Léonard, Tunable Band Gaps and Excitons in Doped Semiconducting Carbon Nanotubes Made Possible by Acoustic Plasmons, *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 177402.
- [316] H. Hartleb, *Spektroelektrochemische Untersuchung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [317] K. Eckstein, *Zeitaufgelöste Spektroskopie an dotierten Kohlenstoffnanoröhren*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [318] Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco, T. Hertel, Pump-Probe Spectroscopy of Exciton Dynamics in (6,5) Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3831–3835.
- [319] T. Hertel, Z. Zhu, J. Crochet, C. McPheeters, H. Ulbricht, D. Resasco, Exciton dynamics probed in carbon nanotube suspensions with narrow diameter distribution, *Physica Status Solidi (b)* **2006**, *243*, 3186–3191.
- [320] Y.-Z. Ma, T. Hertel, Z. Vardeny, G. Fleming, L. Valkunas, *Ultrafast Spectroscopy of Carbon Nanotubes: Carbon Nanotubes*, Erschienen in *Topics in Applied Physics*, Band 111, 321–352. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [321] M. C. Beard, J. L. Blackburn, M. J. Heben, Photogenerated Free Carrier Dynamics in Metal and Semiconductor Single-Walled Carbon Nanotube Films, *Nano Letters* **2008**, *8*, 4238–4242.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konstruktion von SWNTs durch formales Aufrollen einer Graphenschicht	6
2.2	Bandstruktur von Graphen und einer (5,5)-SWNT	7
2.3	Elektronische Übergänge in Kohlenstoffnanoröhren	8
2.4	Elektronische Übergänge in einer chiralen (6,5)-SWNT	9
2.5	Rabi-Oszillationen	15
2.6	Veranschaulichung der homogenen Linienbreite	16
2.7	Veranschaulichung der Sättigung von Spektrallinien	17
2.8	Unterscheidung von homogener und inhomogener Linienverbreiterung sowie spektraler Diffusion	21
2.9	Relaxation durch spektrale Diffusion mit frustrierter SD und quanteneingegter Stark-Effekt	24
2.10	Impulsabfolge im Drei-Impulse-Photonenecho-Experiment	25
2.11	Spektrale Lochbreite in Abhängigkeit der Inhomogenen Linienbreite	28
2.12	Schematische Darstellung von Ladungs- und Energietransfermechanismen	30
2.13	Veranschaulichung der Dispersionen höherer Ordnung für BK7-Glas	34
2.14	Kompensation von positiver Gruppengeschwindigkeitsdispersion mittels eines Prismenkompressors	36
2.15	Übersicht über einige wichtige Frequenzkonversionsprozesse	39
2.16	Schematischer Aufbau einer Messanordnung zur transienten Absorptionsspektroskopie und detektierbare Signalbeiträge	40
2.17	Gestörter freier Induktionszerfall	45
2.18	Simulation der spektralen Interferenz	46
2.19	Definition des Koordinatensystems zur Herleitung der Polarisationsanisotropie	48
2.20	Prinzip der Monte-Carlo-Simulation anhand eines Modells zur Populationsumverteilung in einem Potenzialgitter	52
3.1	Absorptionsspektren von einzelnen SWNT-Fractionen nach der Dichtegradientenultrazentrifugation	58
3.2	Absorptionsspektren von SWNT-Probelösungen im UV-Bereich zur Beurteilung des Iodixanolgehalts	59
3.3	Strukturen von PFO und PFO-BPy	61

3.4	Absorptionsspektren von SWNT-Suspensionen zur Beurteilung des Polymer-Überschusses	62
3.5	Bestimmung der Schichtdicke aus Interferenzen	64
3.6	Schematischer Aufbau des verwendeten Lasersystems	65
3.7	Vereinfachter Aufbau des Messsystems	66
3.8	Räumliche Ausbreitung eines Gauß-Strahls	70
3.9	Weißlichtspektrum für die transiente Absorption mit Transmission des RG1000-Filters und Detektor-Effizienz	71
3.10	Illustration des Zustandekommens eines transienten Absorptionsspektrums	72
3.11	Empfindlichkeit des transienten Absorptionsexperiments	74
3.12	Autokorrelation verschiedener Anregungsimpulse	76
3.13	Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperiments	77
3.14	Transversale Intensitätsprofile von Anregungs- und Abfragefokus	78
3.15	Bestimmung des Zeitnullpunktes durch spektrale Interferenzen	80
3.16	Korrektur des Weißlichtchirps	81
3.17	Aufbau zur Photolumineszenzmessung	82
3.18	Änderung der Anregungsleistung bei PL-Messungen und Abschätzung der Überlappungszuverlässigkeit zweier Laserfokusse im PL-Aufbau	83
4.1	Absorption eines SWNT-Gelatinefilms	89
4.2	Transiente Absorptionsspektren und Zeitentwicklung der spektralen Lochbreite eines SWNT-Gelatinefilms unter schmalbandiger Anregung	90
4.3	Spektrale Lochbreite am Zeitnullpunkt und deren Reproduzierbarkeit sowie zeitabhängige Parameter aus der Anpassung mit drei Lorentz-Komponenten	92
4.4	Nichtresonantes transientes spektrales Lochbrennen	94
4.5	Spektrale Positionen des PB bei nichtresonanter Anregung und Energievariation in SWNTs durch die Umgebung	95
4.6	Vergleich eines unkorrelierten und korrelierten Gitterpotenzials für die Monte-Carlo-Simulationen	98
4.7	Vergleich von Monte-Carlo-Simulationen für ein unkorreliertes und korreliertes Gitterpotenzials	99
4.8	Monte-Carlo-Simulation von resonant und nichtresonant angeregten SWNTs	100
4.9	Korrelation der Monte-Carlo-Zeit mit der experimentellen Zeit und Bestimmung der Gitterplatzbreite	102
4.10	Grundzustandsabsorption und transiente Absorptionsspektren eines Cyanin-Farbstoffes	103
4.11	Ergebnisse des zeitaufgelösten spektralen Lochbrennens mit einem Cyanin-Farbstoff	105
4.12	Anregungsleistungsabhängigkeit der Lochbreite und des transienten Absorptionssignals eines SWNT-Gelfilms	107

4.13	Polarisationsabhängigkeit von Lochbrennsignal und Artefakten	108
4.14	Temperaturabhängiges transientes Lochbrennen	110
4.15	Schematische Darstellung des 2D-Spektrums eines homogen, inhomogen und durch SD verbreiterten Übergangs eines Zweiniveausystems	112
4.16	Inkohärente 2D-Spektren eines SWNT-Gelfilms und inhomogene Linienbreite . .	113
4.17	Temperaturabhängigkeit der Lochbrennspektren unter CW-Anregung	115
4.18	Bestimmung der homogenen Linienbreite eines SWNT-Gelfilms mittel stationärem spektralem Lochbrennen bei 25 K	116
5.1	Grundlagen der Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität	124
5.2	Temperaturabhängigkeit der stationären PL unter S_2 -Anregung	126
5.3	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz unter S_1 -Anregung	128
5.4	Abhängigkeit der Photolumineszenz eines SWNT-Gelfilms von der Anregungsleistung	129
5.5	Nichtlinearität der Photolumineszenz eines SWNT-Gelfilms in Abhängigkeit von der Photonenflussdichte	130
5.6	Zeitabhängiges Bleichen der PL-Intensität unter S_2 -Anregung	132
5.7	Absorptionsspektren der Suspensionen für die Bestimmung der relativen PL-Quantenausbeuten	134
5.8	Bestimmung der relativen PL-Quantenausbeute für eine wässrige SWNT-Probe .	135
5.9	Relative PL-Quantenausbeute von polymerstabilisierten SWNTs	136
5.10	Änderungen des PL-Profiles bei erster und zweiter Subband-Anregung	138
6.1	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen und Absorptionsspektrum eines (6,5)-(7,5)-SWNT-Netzwerkfilms	145
6.2	Polarisationsanisotropie einer bidispersen SWNT-Suspension nach S_1 -Anregung der (6,5)-Spezies	146
6.3	Polarisationsanisotropie einer bidispersen SWNT-Suspension nach S_2 -Anregung der (6,5)-Spezies	147
6.4	Anisotropie eines SWNT-Gelatinefilms	148
6.5	PL-Anregungsspektren einer bidispersen SWNT-Suspension und eines Netzwerkfilms	150
6.6	Polarisationsanisotropie eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms nach S_1 -Anregung der (6,5)-SWNTs	151
6.7	Anisotropie eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms nach Anregung bei 575 nm .	153
6.8	Polarisationsanisotropie eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms nach S_1 -Anregung der (7,5)-Spezies	156
6.9	Polarisationsanisotropie eines bidispersen SWNT-Netzwerkfilms nach S_2 -Anregung der (7,5)-Spezies	157
6.10	Anisotropie einer bidispersen SWNT-Suspension nach Anregung bei 655 nm . .	158
6.11	Polarisationsanisotropie bei Überlappung von transienten Absorptionssignalen . .	159

6.12	Simulation der negativen Anisotropie durch Überlappung von transienten Absorptionssignalen	160
6.13	Absorptionsspektren von monodispersen SWNT-Netzwerkfilmen	161
6.14	Polarisationsanisotropie von monodispersen Netzwerkfilmen	162
6.15	Zusammenfassung der EET-Prozesse in SWNT-Netzwerkfilmen	164
6.16	Auswirkung der Filmalterung auf die EET-Effizienz eines bidispersen Netzwerkfilms	165
7.1	Einfluss des angelegten Potentials auf die transiente Absorptionsdynamik und PB-Amplitude	168
7.2	Transiente Absorptionsspektren unter Potenzialkontrolle	169

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung des Stufengradienten für die Dichtegradientenultrazentrifugation	57
3.2	Verwendete Filter im Messaufbau zur transienten Absorption	67

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen herzlichen Dank all jenen Menschen aussprechen, die mich während der Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Ich danke im Besonderen meinem Doktorvater **Prof. Dr. Tobias Hertel** für die Gelegenheit, mich im Bereich der Ultrakurzzeitspektroskopie an Nanosystemen weiterzuentwickeln und diese Dissertation anzufertigen. Für die finanzielle Ausstattung und gestalterische Freiheit bei der Forschung danke ich ihm sehr. Die vielen Diskussionen, Ratschläge und Hinweise waren für eine erfolgreiche Arbeit ebenso wichtig wie die Weiterbildung auf Fachtagungen wie z. B. das APS March Meeting 2013 in Baltimore und die WONTON 2013 in Santa Fe.

Einen herzlichen Dank möchte ich auch an **Florian Späth** richten: Sowohl die zahlreichen Fachdiskussionen als auch die nicht weniger wichtigen Plaudereien haben nicht nur einen Beitrag zur Arbeit selbst, sondern auch zu einer tollen Arbeitsatmosphäre geleistet. Darüber hinaus danke ich ihm für die Erstellung eines LabView-VIs zur einfachen Kamera-Ansteuerung und für Tipps zur Probenpräparation.

Meinem Laborkollegen **Christoph Mann** danke ich für die gute Zusammenarbeit im Laserlabor. Auch wenn wir in einigen Details nicht immer einer Meinung waren, hat die Arbeitseinteilung im Labor stets reibungslos funktioniert und wir wussten uns gegenseitig gut zu helfen. Ich danke Christoph auch für die fachlichen Diskussionen und die unkomplizierte Hilfestellung bei vielen kleinen und größeren Problemen.

Tilman Hain gebührt Dank für die PLE-Messungen. Durch seine große Fachkompetenz konnte er stets bei Fragen zu Igor und anderen Problemen helfen. **Han Li** danke ich für die SEM-Messungen.

Für die Kooperation bei den elektrochemischen Experimenten und die hilfreichen Diskussionen zu diesem Projekt danke ich **Holger Hartleb**.

Einen großen Dank möchte ich an **Sabine Stahl** für ihre Hilfe bei der Probenherstellung, Bestellungen und unzähligen, nicht weniger wichtigen Kleinigkeiten richten. In diesem Zusammenhang danke ich auch **Belinda Böhm** und **Sabine Fuchs** für die sichtbare und unsichtbare Unterstützung.

Durch ihre immerwährende Hilfe bei verwaltungstechnischen Anliegen zeichnete sich insbesondere **Sabine Walter** aus, wofür ich ihr an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Allen bisher noch nicht erwähnten aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Hertel dan-

ke ich für die vielen Fachdiskussionen, den Spaß auf Fachtagungen und die kollegiale Arbeitsatmosphäre, insbesondere **Felix Bergler, Dr. Frank Brunecker, Dr. Timo Hefner, Matthias Kastner, Imge Namal, Dr. Nicolas Rühl** und **Dr. Friedrich Schöppler**.

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt sowie der Feinmechanikwerkstatt **Gerhard Bömmel, Reiner Eck, Ralf Kohrmann, Peter Lang, Wolfgang Liebler, Katharina Schreckling** und **Jürgen Zimmermann** danke ich für die unkomplizierte Hilfe bei technischen Anliegen. Im Besonderen Reiner Eck hat durch seinen großartigen Einsatz das eine oder andere Gerät retten können.

Für die unkomplizierte Leihgabe von Lasern danke ich Prof. Dr. Dyakonov, **Dr. Hannes Kraus** und Dr. Andreas Sperlich sowie Felix Bergler und Dr. Nicolas Rühl.

Für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich **Klaus Eckstein**, Christoph Mann, Dr. Nicolas Rühl und **Anne-Kristin Schilling** meinen herzlichen Dank aussprechen. Einen dankenswerten Teil dazu haben auch Tilman Hain und Holger Hartleb beigetragen.

Zu Teilen dieser Arbeit haben **Matthias Klein, Kerstin Müller** und **Domenik Schleier** im Rahmen von Bachelorarbeiten und Orientierungspraktika beigetragen, wofür ich ihnen an dieser Stelle danken möchte.

Allen aktuellen und zukünftigen Mitarbeitern des AK Hertel wünsche ich alles Gute für ihre Forschung und ihre persönliche Zukunft. Klaus – möge der RegA mit dir sein.

Für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen in mich während meiner Zeit an der Universität Würzburg schulde ich meinen Eltern **Marlies Schilling** und **Frank Schilling** sowie meinem Bruder **Christian Schilling** großen Dank. Es ist viel Zeit vergangen seit meinem ersten Semester als Chemiestudent und nie habt ihr den Glauben daran verloren, dass ich diese Herausforderung bewältigen kann. Umso mehr gilt dies für meine Frau **Anne-Kristin Schilling**, die so manchem Wehklagen mit positiver Aufmunterung begegnete. Anne, ich kann dir für deine Liebe und dafür, dass du in den Jahren des Studiums und der Promotion immer zu mir gehalten hast, gar nicht genug danken.