

Präparation und Charakterisierung
einwandiger Kohlenstoffnanorohr-Polyfluoren-
Komplexe



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

vorgelegt von
Florian Späth
aus Ulm

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	IV
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren	5
2.2 Sterisch stabilisierte Dispersionen	8
2.2.1 Löslichkeit von Polymeren	8
2.2.2 Adsorption und Kolloidstabilisierung	10
2.3 Diffusionslimitierte Kinetik in 1D-Systemen	12
2.3.1 Teilchen-Teilchen-Reaktionen	14
2.3.2 Teilchen-Antiteilchen-Reaktionen	17
2.3.3 Stationäre Löschzentren	18
2.3.4 Verzögerte Fluoreszenz	19
2.4 Polarisationsabhängige Spektroskopie	20
2.5 Optisch detektierte Magnetresonanzspektroskopie	25
2.6 Globale Datenanalyse	27
2.6.1 Abgrenzung zur multivariaten Datenanalyse	27
2.6.2 Grundlagen der globalen Analyse	29
2.6.3 Anwendung in der Spektroskopie	30
3 Allgemeiner Experimentalteil	33
3.1 Selektive Dispergierung von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren	33
3.2 SWNT-Filtration und -Redispergierung	35
3.3 Filmabscheidung durch Rotationsbeschichtung	36
3.3.1 Beschichter und Substrate	37
3.3.2 SWNT-Netzwerke	37
3.3.3 SWNTs in PFO-BPy-Matrix	38

3.4	Proben in Polystyrol	38
3.5	UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie	40
3.6	Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie	40
3.7	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	42
4	Präparation von Nanorohr-Polyfluoren-Dispersionen und -Filmen	45
4.1	Einführung und Motivation	45
4.2	Hochskalierung der Ansätze	47
4.2.1	Allgemeines zur Dispergierung mit Ultraschall	47
4.2.2	Diskussion einer Referenzprobe	48
4.2.3	Dispergierung von 200 mL-Ansätzen	49
4.2.4	Beschädigungen während der Dispergierung	52
4.3	Filmabscheidung durch Rotationsbeschichtung	57
4.3.1	Das Prinzip der Rotationsbeschichtung	57
4.3.2	Präparation von Nanorohrfilmen	58
4.3.3	Charakterisierung der Filme	61
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	67
5	Exzitonendynamik in polyfluorenstabilisierten Nanoröhren	69
5.1	Stand der Forschung	69
5.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente	70
5.2.1	Direkte Fluoreszenz	70
5.2.2	Verzögerte Fluoreszenz	76
5.3	Optisch detektierte Magnetresonanzspektroskopie	80
5.4	Gesamtdiskussion zur Exzitonendynamik	87
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	91
6	Die Struktur supramolekularer Nanorohr-Polyfluoren-Komplexe	93
6.1	Motivation und Aufgabenstellung	93
6.2	Anisotrope Nanorohrprobe und Referenz	94
6.3	Algorithmus der globalen Analyse	97
6.4	Auswertung der Spektren	100
6.5	Vergleich mit Fluoreszenzmessungen	106
6.6	Zusammenfassung und Ausblick zur Strukturaufklärung	110
6.7	Ausblick zur globalen Analyse von Nanorohrspektren	111

7 Zusammenfassung	115
8 Summary	117
Anhang zur globalen Analyse	119
A.1 Globale Analyse polarisationswinkelabhängiger Spektren	119
A.2 Unspezifische globale Analyse	126
Literaturverzeichnis	131
Abbildungsverzeichnis	159
Danksagung	162

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
APD	Lawinenphotodiode (<i>engl.</i> avalanche photodiode)
DF	verzögerte Fluoreszenz (<i>engl.</i> delayed fluorescence)
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
ESR	Elektronenspinresonanz
FWHM	Halbwertsbreite (<i>engl.</i> full width at half maximum)
IRF	Geräteantwortfunktion (<i>engl.</i> instrument response function)
ISC	Interkombination (<i>engl.</i> intersystem crossing)
ITO	Indiumzinnoxid (<i>engl.</i> indium tin oxide)
NIR	nahinfraroter Spektralbereich
OD	optische Dichte
ODMR	optisch detektierte Magnetresonanz
OPA	optisch-parametrischer Verstärker (<i>engl.</i> optical parametric amplifier)
PF	Polyfluoren
PFO	Poly(9,9-di- <i>n</i> -octylfluorenyl-2,7-diyl)

PFO-BPy	Poly[(9,9-di- <i>n</i> -octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-{2,2'-bipyridin})]
PL	Photolumineszenz
PS	Polystyrol
Py-F-Py	Pyridin-Fluoren-Pyridin
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> single-wall carbon nanotube)
TCSPC	zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (<i>engl.</i> time-correlated single photon counting)
TDM	Übergangsdipolmoment (<i>engl.</i> transition dipole moment)
TTA	Triplet-Triplet-Annihilation
UV	ultravioletter Spektralbereich
VHS	van-Hove-Singularität
Vis	sichtbarer Spektralbereich

1 Einleitung

Der Fortschritt in der organischen Halbleitertechnik wird von dem Wunsch getrieben, kostengünstige Elektronikbauteile auf Basis ungiftiger und ausreichend verfügbarer Elemente mit möglichst umweltfreundlichen Prozessen marktfähig zu machen.¹⁻⁵ Zwar sind erste Produkte aus diesem Bereich bereits kommerziell erhältlich,⁵ dennoch gilt es, die verwendeten Materialien weiter zu optimieren, vor allem im Hinblick auf die Lebensdauer sowie die Ladungsträgermobilität.²⁻⁷ Hier hat die Verwendung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (*engl.* single-wall carbon nanotubes, SWNTs) großes Potenzial, da diese eine vergleichsweise hohe chemische und thermische Stabilität sowie herausragende Ladungstransporteigenschaften besitzen.⁷⁻¹¹

Bereits vor ihrer Beschreibung 1993 durch Iijima und Ichihashi¹² wurde der Einsatz von SWNTs als eindimensionale (1D) Leiter und Halbleiter diskutiert.¹³⁻¹⁵ Allerdings verstrich beinahe ein Jahrzehnt, bis 2002 erstmals Fluoreszenz von halbleitenden SWNTs beobachtet wurde¹⁶ und es dauerte etwa noch einmal so lange, bis 2013 von der ersten SWNT-basierten Solarzelle mit 1 % Gesamteffizienz unter realistischen Bedingungen berichtet wurde.¹⁷

Sowohl der experimentelle Nachweis der SWNT-Fluoreszenz als auch die Fortschritte bei der Herstellung SWNT-basierter (opto-)elektronischer Bauteile lassen sich auf signifikante Verbesserungen der Methoden zur Präparation, Aufreinigung und Verarbeitung von SWNTs zurückführen.^{10,11,18,19} Jedoch zeigen die oben erwähnten Zeiträume, wie anspruchsvoll es sein kann, trotz vieler in angrenzenden Bereichen etablierter, chemischer und physikalischer Methoden, den adäquaten Umgang mit einer neuartigen Materialklasse zu erlernen. Die Ursache dafür liegt in der Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften der SWNTs sowohl von deren Durchmesser^{20,21} als auch von deren Aggregationszustand^{16,22-24} und dielektrischer Umgebung.²⁵⁻²⁷ Zum einen ist die Herstellung der Nanoröhren nur bedingt kontrollierbar und führt zu verunreinigtem und polydisperssem Rohma-

terial. Zum anderen sind sie in reinen Lösemitteln kaum löslich und haben die Tendenz, stark gebundene Aggregate zu bilden. Daraus ergeben sich besondere Herausforderungen an die Aufarbeitung, Untersuchung und Weiterverarbeitung von SWNTs.^{11,18,19,28}

Ein eleganter Zugang zu halbleitenden SWNTs mit definierter Zusammensetzung ist die selektive Dispergierung mit Polyfluorenen (PFs).^{18,19} So ist es möglich, nahezu monodisperse SWNT-Proben in organischen Lösemitteln herzustellen^{29–31} oder die Zusammensetzung polydisperser Proben über die Wahl des Rohmaterials³² bzw. des verwendeten Polymers³³ zu steuern. Solche supramolekularen SWNT-PF-Komplexe sind die Grundlage einiger der bis heute besten SWNT-basierten Transistoren^{34–36} und Solarzellen.^{17,37–41} Außerdem eignen sie sich aufgrund ihrer hohen Reinheit exzellent zur Charakterisierung photophysikalischer Eigenschaften isolierter SWNTs^{42–49} sowie halbleitender SWNT-Bündel⁵⁰ und -Netzwerke^{51,52}. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen chemischer Struktur der PFs und deren Selektivität im Hinblick auf die Entbündelung bestimmter SWNT-Chiralitäten kaum verstanden, was die weitere Entwicklung maßgeschneiderter SWNT-Proben behindert. Besonders für die Optimierung SWNT-basierter Solarzellen und Photodetektoren ist zudem ein tieferes Verständnis der grundlegenden photophysikalischen Prozesse in SWNTs sowie die Verfügbarkeit ausreichender Mengen an aufgereinigtem Probenmaterial essenziell. Schlussendlich bedarf es auch verlässlicher Verfahren, um SWNT-PF-Dispersionen reproduzierbar zu makroskopischen Filmen weiterverarbeiten zu können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf die eben genannten Herausforderungen eingegangen, indem mit Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-{2,2'-bipyridin})] (PFO-BPy) dispergierte (6,5)-SWNTs als Modellsystem für SWNT-PF-Komplexe verwendet wurden. Anhand dieser Proben konnten bekannte Präparationsverfahren erweitert, die lichtinduzierte Dynamik in diesen Systemen näher untersucht sowie eine Methode zur experimentellen Aufklärung der supramolekularen Anordnung von PFs auf SWNTs entwickelt werden.

Zuerst wird in Kapitel 2 die elektronische Struktur halbleitender SWNTs und die sterische Stabilisierung von Dispersionen diskutiert. Anschließend wird das grundlegende Verhalten von Exzitonen in 1D-Halbleitern erläutert und auf die Techniken der polarisationsabhängigen optischen sowie der optisch detektierten

Magnetresonanz (ODMR)-Spektroskopie und auf globale Datenanalyse eingegangen. In Kapitel 3 werden für die Arbeit allgemein verwendete experimentelle Vorgehensweisen und Messaufbauten beschrieben. Kapitel 4 widmet sich der Weiterentwicklung der Präparation und Verarbeitung von SWNT-PF-Komplexen. Dabei steht nach einer kurzen Einführung in diese Hybridstrukturen besonders die Hochskalierung der Probenansätze sowie die Abscheidung von SWNT-Netzwerkfilmen durch Rotationsbeschichtung im Vordergrund. In Kapitel 5 wird auf photophysikalische Untersuchungen isolierter SWNT-PF-Strukturen eingegangen. Hier liegt der Fokus auf der verzögerten Fluoreszenz (*engl.* delayed fluorescence, DF) und der Dynamik von Triplett-Exzitonen. Kapitel 6 stellt eine auf polarisationsabhängiger Spektroskopie und globaler Analyse beruhende Methode zur Charakterisierung der supramolekularen Struktur von SWNT-Polymer-Komplexen vor. Eine abschließende Zusammenfassung der dargestellten Ergebnisse findet sich in den Kapiteln 7 und 8.

2 Grundlagen

2.1 Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

SWNTs lassen sich gedanklich als aufgerollte Graphenschichten beschreiben. Ihr Aufbau kann eindeutig über eine Linearkombination der Graphengittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 bestimmt werden, indem an einem Kohlenstoffatom der zugrunde liegenden Graphenebene n -mal \vec{a}_1 und m -mal \vec{a}_2 angelegt wird, um das Kohlenstoffatom zu bestimmen, welches beim imaginären Aufrollen mit dem Ausgangsatom zusammenfällt. Mit der Verwendung der Konvention $n \geq m$ lässt sich jede so konstruierte (n,m) -SWNT durch genau dieses eine (n,m) -Wertepaar darstellen.^{15,53} In Abbildung 2.1 ist dieses Vorgehen am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten $(6,5)$ -SWNT illustriert.

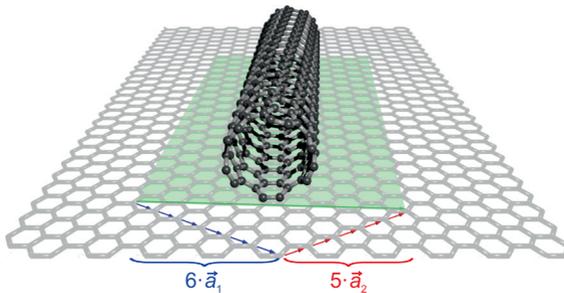


Abbildung 2.1: Gedankliche Konstruktion der $(6,5)$ -SWNT durch entsprechendes Aneinanderreihen der Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .

Auch die grundlegende elektronische Struktur der SWNTs lässt sich von Graphen ableiten. Durch das fiktive Aufrollen wird jedoch eine Quantisierung eingeführt, durch die sich aus den zweidimensionalen (2D) und sich stellenweise berührenden Valenz- und Leitungsbändern des Graphens 1D-Subbänder in

SWNTs ergeben. Sie verlaufen entlang des Wellenvektors \vec{k}_{\parallel} , welcher zur Richtung der SWNT-Achse gehört. Für den senkrecht dazu stehenden Vektor \vec{k}_{\perp} , welcher dem SWNT-Umfang zugerechnet wird, sind nur diskrete Werte erlaubt. Abbildung 2.2a zeigt diese Quantisierung schematisch für einen Ausschnitt der Graphen-Energiedispersion um das Fermi-Niveau E_F . Ob eine SWNT halbleitend ist oder metallische Leitfähigkeit zeigt, hängt davon ab, ob sich Valenz- und Leitungssubbänder berühren oder nicht.^{14,15,53}

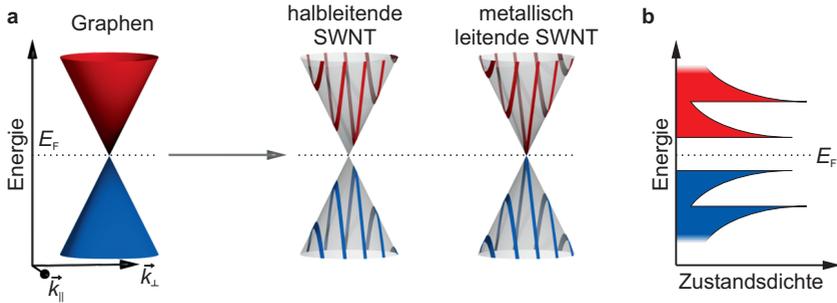


Abbildung 2.2: **a** Ausschnitt der Energiedispersion des Graphens um das Fermi-Niveau E_F und Entstehung der SWNT-Subbänder durch die Quantisierung des Wellenvektors k entlang des SWNT-Umfangs. **b** Schematische Zustandsdichte halbleitender SWNTs.

Für eine (n,m) -SWNT gilt, dass sie metallisch leitet, wenn $(n - m)/3$ eine ganze Zahl ist. Andernfalls ist sie halbleitend.^{15,53} Da in dieser Arbeit der Fokus auf letzteren liegt, wird im Weiteren nicht näher auf erstere eingegangen.

Aus den Subbändern resultiert eine für 1D-Systeme typische, von van-Hove-Singularitäten (VHS) geprägte Zustandsdichte, wie sie in Abbildung 2.2b sinnbildlich gezeigt ist.^{25–27,54} Ebenfalls typisch für eindimensionale kohlenstoffbasierte Halbleiterstrukturen ist, dass die optische Anregung freier Ladungsträger nur eine untergeordnete Rolle spielt und stattdessen Exzitonen die nach Lichtabsorption dominierende Spezies sind.^{25–27,55,56} Für chirale SWNTs, also solche (n,m) -SWNTs, für die $n \neq m$ sowie $m \neq 0$ gilt, tragen je zwei entartete Subbänder maßgeblich zu einer VHS bei. Daraus ergeben sich für jedes Singularitätenpaar vier mögliche Übergänge, von denen allerdings nur jeweils einer symmetrieerlaubt ist. Im Fall der Singulett-Exzitonen, welche sich aus den dem Fermi-Niveau

nächsten Subbändern ergeben (im weiteren Verlauf als S_1 -Exzitonen bezeichnet), ist der energetisch niedrigste Zustand dunkel, d. h. eine direkte optische Anregung aus dem Grundzustand S_0 ist verboten. Erst der Übergang in das zweitniedrigste Niveau ist symmetrieerlaubt. Darüber liegen noch zwei entartete, ebenfalls optisch inaktive Singulett-Exzitonen.^{57–61} Zu dieser Gruppe von S_1 -Exzitonen existiert eine entsprechende Gruppe Triplett (T_1)-Exzitonen, deren direkte Anregung allerdings spinverboten ist.⁵⁷ Abbildung 2.3 zeigt hierzu ein vereinfachtes Energieniveauschema, wobei optisch erlaubte Übergänge vom Grundzustand mit Pfeilen gekennzeichnet sind.

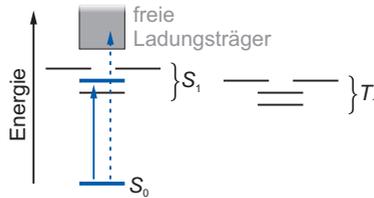


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm halbleitender SWNTs. Optisch erlaubte Übergänge sind durch blaue Pfeile gekennzeichnet, wobei die Erzeugung freier Ladungsträger im Vergleich zu Exzitonen deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Prinzipiell sind optische Anregungen unter Beteiligung der Subbänder jeder n -ten VHS des Valenz- und n -ten sowie $(n \pm 1)$ -ten VHS des Leitungsbands symmetrieerlaubt, wobei jeweils vom Fermi-Niveau ab- bzw. aufwärts gezählt wird. In SWNT-Spektren dominieren jedoch überwiegend Singulett-Exzitonenbanden, die zu Übergängen zwischen gleichzahligen Singularitäten gehören. Die Übergangsdipolmomente (*engl.* transition dipole moments, TDMs) hierfür sind parallel zur SWNT-Achse orientiert.^{58–63}

Die TDMs der Übergänge zwischen um ± 1 verschiedenen VHS liegen senkrecht zur SWNT-Achse. Beim Einstrahlen entsprechend polarisierten Lichts kommt es aufgrund der kleinen Ausdehnung der SWNTs in diese Richtung zum Aufbau eines elektrischen Feldes, welches dem des eingestrahelten Lichts entgegenwirkt. Dieser sogenannte Depolarisationseffekt führt zur starken Unterdrückung dieser Übergänge.^{62–66}

2.2 Sterisch stabilisierte Dispersionen

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass sich SWNTs durch selektive Dispergierung mit PFs aufreinigen lassen und sich diese Arbeit der Untersuchung solcher SWNT-PF-Komplexe widmet. Hierbei werden durch Ultraschall einzelne SWNTs aus dem stark aggregiert vorliegenden SWNT-Rohmaterial gelöst und deren Reaggregation durch die Adsorption von Polymeren verhindert.^{18,19,67}

Damit die durch van-der-Waals-Kräfte induzierte Aggregation von Kolloiden unterbunden werden kann, muss das Polymer einerseits in dem umgebenden Medium löslich sein, andererseits muss eine Triebkraft für dessen Adsorption an die Kolloidoberfläche vorhanden sein.^{68,69} Auf die entsprechenden Bedingungen wird im Folgenden eingegangen.

2.2.1 Löslichkeit von Polymeren

Die Löslichkeit von Polymeren kann im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie^{70,71} betrachtet werden. Sie ist gegeben, wenn die freie Mischungsenergie ΔF_{mix} negativ ist. Gedanklich kann das Gemisch in ein Gitter aus gleichgroßen Bereichen unterteilt werden, welche entweder mit Polymer oder Solvens besetzt sind. Für die freie Mischungsenergie pro Gitterplatz $\Delta \bar{F}_{\text{mix}} = \Delta F_{\text{mix}} \cdot n^{-1}$, mit n als Anzahl der Gitterplätze, gilt:⁷²

$$\Delta \bar{F}_{\text{mix}} = \Delta \bar{U}_{\text{mix}} - T \Delta \bar{S}_{\text{mix}} \quad (2.1)$$

$\Delta \bar{U}_{\text{mix}}$ ist die Mischungsenergie pro Gitterplatz, T die Temperatur und $\Delta \bar{S}_{\text{mix}}$ die generell positive Mischungsentropie pro Gitterplatz. Aus einer statistischen Betrachtung gilt für $\Delta \bar{S}_{\text{mix}}$:

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = -k_{\text{B}} \left(\frac{\phi_{\text{p}}}{N_{\text{p}}} \ln \phi_{\text{p}} + \phi_{\text{l}} \ln \phi_{\text{l}} \right) \quad (2.2)$$

wobei k_{B} die Boltzmann-Konstante und ϕ_{p} sowie ϕ_{l} die Volumenanteile der Polymer- bzw. Lösemittelteilchen sind. N_{p} ist die Anzahl der Gitterplätze, die von einer Polymerkette besetzt werden, wobei davon ausgegangen wird, dass ein Lösemittelmolekül genau die Größe eines Gitterplatzes hat.⁷²

$\Delta\bar{U}_{\text{mix}}$ kann über den Flory-Huggins-Parameter χ ausgedrückt werden:

$$\Delta\bar{U}_{\text{mix}} = \chi\phi_p\phi_l k_B T \quad (2.3)$$

χ hängt von den Wechselwirkungsenergien u_{pp} , u_{ll} und u_{pl} ab, welche die Interaktionen benachbarter Gitterplätze beschreiben, die beide mit Polymeren, beide mit Lösemittelteilchen oder einmal mit Polymer und einmal von Solvens besetzt sind.^{72,73}

$$\chi = z \cdot \frac{u_{pl} - \frac{1}{2}(u_{pp} + u_{ll})}{k_B T} \quad (2.4)$$

z ist die Anzahl nächster Nachbarn eines Gitterplatzes. Somit folgt für $\Delta\bar{F}_{\text{mix}}$ aus den Gleichungen (2.2) und (2.3) die Flory-Huggins-Gleichung für Polymerlösungen:⁷²

$$\Delta\bar{F}_{\text{mix}} = k_B T \left(\frac{\phi_p}{N_p} \ln \phi_p + \phi_l \ln \phi_l + \chi\phi_p\phi_l \right) \quad (2.5)$$

Die ersten beiden Terme in der Klammer von Gleichung (2.5) sind entropische Beiträge und generell negativ, d. h. sie begünstigen die Mischung von Polymer und Lösemittel. Der dritte Term ist energetisch bedingt und es hängt von χ ab, ob dieser ebenfalls negativ oder positiv ist, wobei sein Beitrag im zweiten Fall der Löslichkeit entgegenwirkt.⁷² In Abbildung 2.4 sind positive und negative Bereiche von $\Delta\bar{F}_{\text{mix}}$ nach Gleichung (2.5) für $\chi = (k_B T/\text{willk. E.})^{-1}$ und unterschiedliche Werte von N_p gezeigt. Der Übersicht halber ist die thermische Energie $k_B T$ in willkürlichen Einheiten (willk. E.) angegeben.

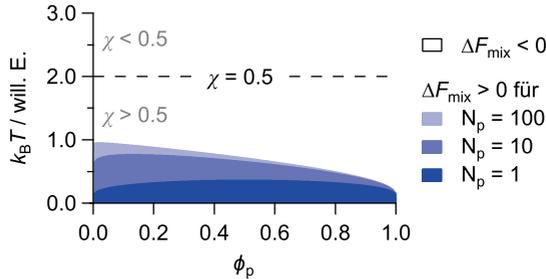


Abbildung 2.4: Allgemeines Verhalten der Mischungsenthalpie $\Delta\bar{F}_{\text{mix}}$ nach Gleichung (2.5) für $\chi = (k_B T/\text{willk. E.})^{-1}$ in willkürlichen Einheiten.

Im Bereich $\chi < 0.5$ wird die Löslichkeit entweder durch die entropischen Anteile dominiert oder χ ist negativ und trägt selbst unterstützend zu ihr bei. In diesem Fall wird ein Solvens als gutes Lösungsmittel bezeichnet. Bei $\chi > 0.5$ ist die Mischung energetisch sehr ungünstig und es wird von einem schlechten Lösungsmittel gesprochen. Die Grenze der beiden Bereiche liegt bei $\chi = 0.5$. Hier verhält sich das Polymer ideal, d. h. die Polymerketten spüren weder eine Anziehung noch eine Abstoßung untereinander. Die Temperatur t_θ , bei der χ den Wert 0.5 annimmt, wird als θ -Temperatur bezeichnet und das entsprechende Lösungsmittel als θ -Solvens.^{69,72} Die Bedeutung dieser Abgrenzung zeigt sich besonders bei der Betrachtung des osmotischen Drucks Π , der sich durch das Mischen von Polymer und Lösemittel ergibt. Dieser kann für kleine ϕ_p in Form einer Virialgleichung ausgedrückt werden:⁷²

$$\Pi = \frac{k_B T}{b^3} \left[\frac{\phi_p}{N_p} + (1 - 2\chi) \frac{\phi_p^2}{2} + \frac{\phi_p^3}{3} + \dots \right] \quad (2.6)$$

b ist die Kuhn-Länge, die die mittlere Größe frei beweglicher Untereinheiten einer idealen Kette angibt. Sie kann die Länge mehrerer chemischer Monomereinheiten besitzen. Hier führt ein $\chi < 0.5$ zur Erhöhung von Π durch repulsive Kräfte zwischen den Polymerketten, während es bei $\chi > 0.5$ durch attraktive Wechselwirkungen zwischen ihnen zur Verringerung von Π kommt.^{69,72,73}

2.2.2 Adsorption und Kolloidstabilisierung

Für die Adsorption eines Polymersegments an einer festen Oberfläche müssen die Oberfläche-Lösungsmittel-, Polymer-Lösungsmittel- und Polymer-Oberfläche-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Sie steht dabei in Konkurrenz zur Benetzung der Oberfläche sowie zur Solvatisierung des Polymers (siehe Abbildung 2.5a). Generell handelt es sich um einen entropisch ungünstigen Prozess, da das Polymer durch den Oberflächenkontakt an Konformationsfreiheit verliert. Somit muss die durch Adsorption insgesamt frei werdende Energie den Entropieverlust mindestens kompensieren.^{68,69}

Um eine gute Abschirmung der van-der-Waals-Kräfte der Kolloide gewährleisten zu können, dürfen nicht alle Teile des Polymers adsorbiert werden, sodass Schleifen oder Endsegmente mit einer mittleren Länge δ solvatisiert bleiben (siehe

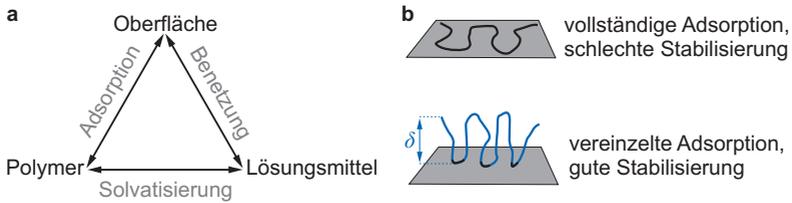


Abbildung 2.5: **a** Zu berücksichtigende Wechselwirkungen zwischen Oberfläche, Lösungsmittel und Polymer bei der Adsorption. **b** Vollständig und teilweise adsorbierte Polymerketten.

Abbildung 2.5b). Kommen sich nun zwei Partikel näher als 2δ , werden die zuvor flexibel in der Lösung befindlichen Polymerabschnitte in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt, was zu einem Entropieverlust führt. In guten Lösungsmitteln kommen zudem noch repulsive Kräfte zwischen den Polymeren hinzu, die für eine weitere Stabilisierung sorgen. Befinden sich in diesem Fall zwei Polymersegmente entsprechend nahe, steigt durch die Verdrängung von Solvensmolekülen der osmotische Druck, was die Kolloide wiederum auseinander streben lässt. Das Zusammenspiel der attraktiven van-der-Waals- sowie der repulsiven entropischen und osmotischen Kräfte als Funktion des Partikelabstands ist schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt. Ob eine entsprechende Dispersion als thermodynamisch stabil oder instabil betrachtet werden kann, hängt davon ab, ob das Energieminimum E_{\min} in der Abstandsabhängigkeit größer oder kleiner als $-k_B T$ ist. Dabei steigen die attraktiven Wechselwirkungen mit der Partikelgröße und die

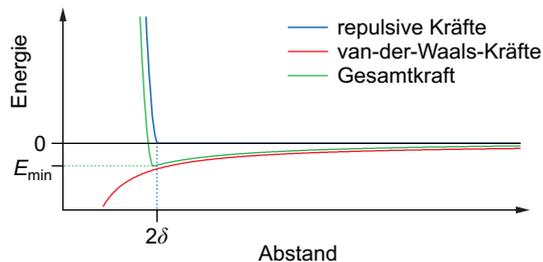


Abbildung 2.6: Die für sterisch stabilisierte Dispersionen relevanten Kräfte in Abhängigkeit des Partikelabstands.

repulsiven Kräfte mit δ an.^{68,69}

Einerseits sollte für eine energetisch günstige Polymer-Solvens-Wechselwirkung die Polymerlöslichkeit hoch sein, andererseits aber nicht zu hoch, damit genügend Triebkraft für die Adsorption von Teilen des Polymers an die Oberfläche bestehen bleibt. Hier bieten sich besonders Pfpfropfcopolymere an, die aus einem schlecht löslichen Rückgrat und gut löslichen Seitenketten bestehen, sodass sich die Hauptkette nahezu komplett an die Partikeloberfläche anlagert und die Seitenketten möglichst vollständig in Kontakt mit dem Solvens stehen.^{68,69} Abbildung 2.7 zeigt am Beispiel von Poly(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO), dass π -konjugierte Polymere mit aliphatischen Seitenketten eben diesem Strukturprinzip folgen, was somit deren Fähigkeit zur Stabilisierung von SWNT-Dispersionen erklärt.

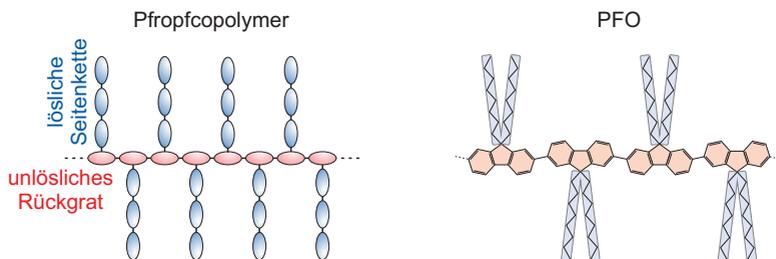


Abbildung 2.7: Allgemeines Motiv von Pfpfropfcopolymeren im Vergleich zur chemischen Struktur von PFO.

2.3 Diffusionslimitierte Kinetik in 1D-Systemen

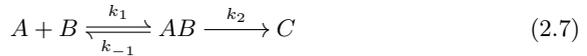
Da es sich bei SWNTs nicht um einzelne, isolierte Moleküle, sondern um stark gekoppelte 1D-Systeme mit typischerweise einigen 100 nm Länge^{74–78} handelt, muss berücksichtigt werden, dass sich nach Anregung mit Licht mehrere Exzitonen sowie freie Ladungsträger zur selben Zeit auf ein und derselben SWNT befinden können. Im Allgemeinen sind diese (Quasi-)Teilchen entlang der SWNT-Achse mobil und können miteinander wechselwirken.

Diverse Experimente deuten auf eine gegenüber der SWNT-Länge geringe Ausdehnung der S_1 -Exzitonen von ca. 1 – 10 nm^{44,79,80} hin. Zudem lässt ein Vergleich zwischen ihrem Diffusionskoeffizienten D , welcher im Bereich von 0.1 – 10 cm² s⁻¹

liegt,^{79–85} und ihrer reinen Dephasierungszeit von < 300 fs bei Raumtemperatur⁸⁶ darauf schließen, dass die Wechselwirkung der Exzitonen mit der Umgebung oder mit Gitterschwingungen schnell im Verhältnis zur ihrer Bewegung ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Teilchentransport entlang einer SWNT im Allgemeinen nicht kohärent und damit diffusiv stattfindet.^{87–89}

Demnach bietet es sich hier an, bimolekulare Exzitonen- und Ladungsträgerreaktionen im Rahmen der klassischen statistischen Mechanik zu beschreiben.^{80,88,89} Aufgrund der räumlichen Einschränkung auf eine Dimension gelten allerdings spezielle Ratengleichungen, welche sich deutlich von den für drei Dimensionen gültigen Gesetzen der herkömmlichen chemischen Kinetik unterscheiden.^{89,90}

Gedanklich lässt sich eine bimolekulare Reaktion als zweigeteilter Prozess auffassen. Dieser ist in Gleichung (2.7) gezeigt und besteht aus einem ersten Schritt, in welchem die beiden Reaktionspartner A und B mit der Ratenkonstante k_1 aufeinander treffen und einen Komplex AB bilden und einem zweiten, in welchem AB mit der Konstante k_2 zu einem Produkt C reagiert oder sich mit k_{-1} wieder zu den Edukten A und B trennt.



Für den Grenzfall $k_2 \ll k_{-1}$ ergibt sich eine aktivierungskontrollierte Reaktion bzw. ein reaktionslimitierter Prozess, in welchem A und B häufig aufeinandertreffen müssen, um schließlich C zu bilden. Die Gesamtgeschwindigkeit wird dann von k_2 dominiert. Wenn $k_2 \gg k_{-1}$ ist und somit nahezu jeder Stoß zwischen A und B zu C führt, handelt es sich um eine diffusionskontrollierte bzw. -limitierte Reaktion, deren Geschwindigkeit davon abhängt, wie schnell sich A und B durch das entsprechende Medium bewegen. Letzteres schlägt sich in k_1 nieder.⁹¹

Während die Beschreibung sämtlicher reaktionslimitierter Prozesse sowie diffusionslimitierter Reaktionen in dreidimensionalen (3D) Strukturen mit einer zeitunabhängigen Ratenkonstante k möglich ist, muss für diffusionskontrollierte 1D- und 2D-Systeme ein zeitabhängiger Koeffizient $k(t)$ verwendet werden. Das liegt in der Tatsache begründet, dass in niederdimensionalen Gefügen für etwaige Reaktanten nicht genügend Bewegungsraum zur Verfügung steht, um über einen entsprechend langen Zeitraum t eine gleichmäßige Verteilung aufrecht zu erhalten. Dies führt unter anderem zu ungleichmäßig verteilten Partikelabständen oder

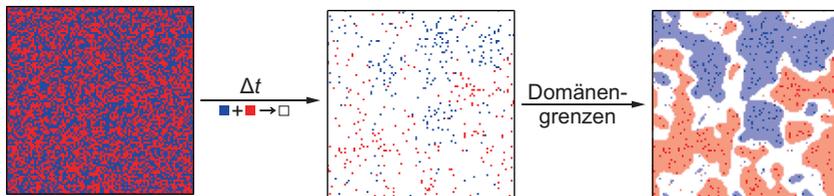


Abbildung 2.8: Ausgehend von einem zufällig mit roten und blauen Teilchen besetzten 2D-Gitter kommt es bei einer diffusionskontrollierten Annihilationsreaktion nach einiger Zeit zur Bildung ausgedehnter, leerer oder hauptsächlich mit einer Spezies besetzter Domänen.

bei Teilchen-Antiteilchen-Reaktionen zur Ausbildung von Domänen, in denen jeweils nur eine Spezies zu finden ist.^{90,92,93} In Abbildung 2.8 sind diese Effekte anhand einer einfachen Simulation mit zwei sich statistisch bewegend und sich gegenseitig auslöschenden Teilchensorten gezeigt.

Für die Ratengleichungen vieler diffusionslimitierter Modelle existieren analytisch exakte oder zumindest genäherte bzw. asymptotische Lösungen, jedoch sind im Vergleich zu reaktionslimitierten Prozessen die Herleitungen deutlich komplexer. Im Folgenden werden die wichtigsten Zusammenhänge einfacher Reaktionen in einer Dimension erläutert. Maßgeblich für die zeitliche Entwicklung ist der Diffusionskoeffizient D eines Partikels, z. B. gilt für $\langle x^2(t) \rangle$, den mittleren quadratischen Abstand eines Teilchens zu seinem Ursprungsort zur Zeit t :^{91,92}

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad (2.8)$$

Dabei steigt die Wahrscheinlichkeit, innerhalb einer Zeit Δt auf ein zweites Teilchen zu treffen und zu reagieren, je größer der Bereich ist, über den sich das Teilchen während Δt bewegt.

2.3.1 Teilchen-Teilchen-Reaktionen

Der einfachste Fall einer bimolekularen Reaktion ist eine Teilchen-Teilchen-Annihilation der Form $A + A \rightarrow \emptyset$, wobei \emptyset entweder für die tatsächliche Auslöschung der Teilchen A oder für ein inertes Produkt steht, welches nicht mit A wechselwirkt. Hiermit verwandt ist die Reaktion $A + A \rightarrow A + \emptyset$, welche

in Abgrenzung zu oben häufig als Koaleszenz bezeichnet wird. In beiden Fällen kann zur Berechnung der Teilchendichte $[A]$ zum Zeitpunkt t mit einer typischen Ratengleichung begonnen werden:^{90–93}

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \quad (2.9)$$

Wie in Abbildung 2.9 gezeigt, steigt aber mit fortschreitender Reaktion der mittlere Abstand zwischen den Partikeln, was wiederum dazu führt, dass k zeitabhängig mit $k(t) \propto \sqrt{D} t^{-1}$ wird.⁹³ Wird nun der zeitabhängige Koeffizient $k(t)$ durch den Ausdruck $\gamma_0 \cdot t^{-\frac{1}{2}}$ ersetzt, wobei $\gamma_0 \propto D^{\frac{1}{2}}$ eine zeitunabhängige Ratenkonstante ist, ergibt sich mit der Anfangsdichte $[A]_0$ als Lösung für Gleichung (2.9):^{89,94–98}

$$[A] = \left(\frac{1}{[A]_0} + 2\gamma_0\sqrt{t} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

Und es folgt für lange Zeiten:^{92,93,99}

$$[A] \propto \frac{1}{\sqrt{Dt}} \quad (2.11)$$

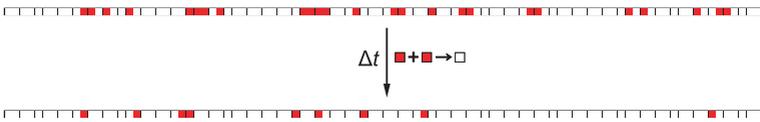
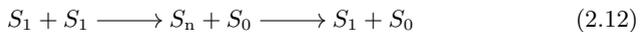


Abbildung 2.9: Eine numerische Simulation zur Annihilation zwischen Teilchen (rot) zeigt die mit der Zeit größer werdenden Partikelabstände.

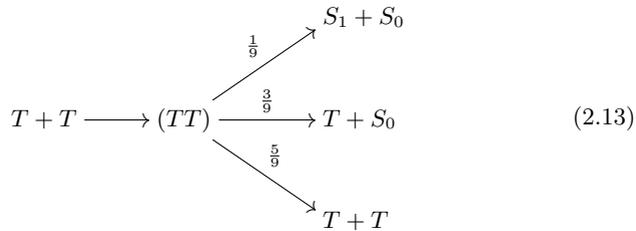
Wenn in transienten Absorptionsexperimenten an 1D-Systemen ein Signal mit einem $t^{-\frac{1}{2}}$ -Verlauf beobachtet wird, wird dieses häufig einer stattfindenden Exziton-Exziton-Annihilation zugeschrieben. Im Fall von Singulett-Zuständen wird davon ausgegangen, dass sich aus zwei benachbarten S_1 -Exzitonen unter Zerfall eines der beiden Teilchen ein höherenergetisches Exziton bildet, welches wiederum sehr schnell zurück zum S_1 -Zustand relaxiert:^{80,96–98,100}



Da es sich hier um eine Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln mit einem

Spin von 0 handelt, ist dieses Bild plausibel und die Gesamtreaktion kann als Koaleszenz betrachtet werden.

Bei einer Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) ist die Situation komplexer. Im gängigen Modell wird aus zwei T -Exzitonen, deren Spinmultiplizität jeweils 3 ist, ein reaktiver (TT)-Komplex mit insgesamt neun möglichen Spinzuständen gebildet.^{101–103} Vereinfacht gesehen besitzen von diesen einer Singulett-, drei Triplett- und fünf Quintett-Charakter. Je nachdem, welcher Zustand besetzt wird, wird ein S_1 - oder eine T -Exziton gebildet oder es kommt im Fall der Quintett-Niveaus zur Dissoziation zurück zu zwei T -Exzitonen. Rein statistisch betrachtet treten die unterschiedlichen (TT)-Zerfallskanäle im Verhältnis 1:3:5 auf:^{104–107}



In 1D-Systemen ist Diffusion rekurrent, d. h. ein einzelner Partikel wird bei entsprechend langer Zeit eine bestimmte Gitterposition immer wieder besetzen und zwei inerte Partikel werden wiederholt aufeinandertreffen.^{92,93} Somit wird es bei den allgemein langen T -Lebensdauern genügend Kollisionen zwischen T -Exzitonen geben, um den Quintett-Zerfallskanal von der weiteren Diskussion der Annihilationskinetik auszunehmen.¹⁰¹ Die Reaktion des (TT)-Komplexes zu einem S_1 -Exziton kann als Annihilation betrachtet werden, wohingegen es sich bei der Bildung eines T -Exzitons um eine Koaleszenz handelt. Es konnte gezeigt werden, dass der Zusammenhang aus Gleichung (2.11) nicht nur für das Vorliegen eines der beiden Reaktionstypen gilt, sondern auch bestehen bleibt, wenn beide Mechanismen gleichzeitig möglich sind.¹⁰⁸ Somit ist auch für eine T - T -Annihilation in 1D-Systemen ein Zerfall der T -Population mit $t^{-\frac{1}{2}}$ zu erwarten, was experimentell bestätigt werden konnte.^{89,95,109}

2.3.2 Teilchen-Antiteilchen-Reaktionen

Eine Rekombination freier Ladungsträger der Form $e^- + h^+ \rightarrow S_0$ mit e^- für Elektronen und h^+ für Löcher (*engl.* holes) in einem 1D-System ist klar von einer Exziton-Exziton-Annihilation zu unterscheiden. In diesem Fall handelt es sich um eine Teilchen-Antiteilchen-Reaktion, welche ganz allgemein als $A + B \rightarrow \emptyset$ dargestellt werden kann. Wie bereits erwähnt, spielt hier die Ausbildung von Domänen, in denen jeweils nur A oder nur B zu finden ist, eine entscheidende Rolle. Für den Fall gleicher Ausgangsdichten $[A]_0$ und $[B]_0$ sowie gleicher Diffusionskoeffizienten D der Partikel skaliert die mittlere Ausdehnung l der Domänen mit \sqrt{Dt} und es kann gezeigt werden, dass die Anzahl der Teilchen n_A in einer A -reichen Domäne proportional zu $\sqrt{[A]_0 l}$ ist.^{89,92} Mit dem oben erwähnten Zusammenhang $l \propto \sqrt{Dt}$ folgt:

$$n_A \propto \sqrt{[A]_0} (Dt)^{\frac{1}{4}} \quad (2.14)$$

und wegen $n_A = [A] \cdot l$ ergibt sich für die Gesamtteilchendichte $[A]$:^{89,92,99}

$$[A] \propto \sqrt{[A]_0} (Dt)^{-\frac{1}{4}} \quad (2.15)$$

Somit verläuft die Abnahme der Partikeldichte bei einer Teilchen-Antiteilchen-Annihilation langsamer als bei einer Teilchen-Teilchen-Reaktion, was in Abbildung 2.10 veranschaulicht wird.

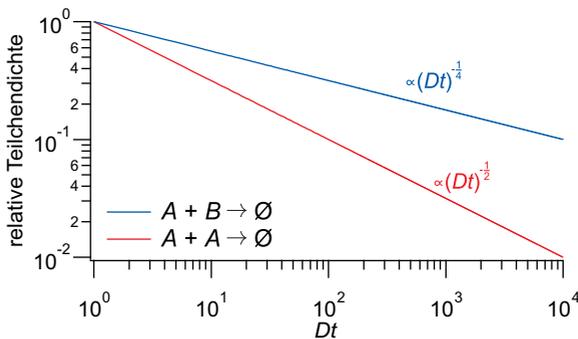


Abbildung 2.10: Vergleich der Abnahme der Teilchendichte für eine $A+A$ - und eine $A+B$ -Reaktion in 1D-Systemen.

2.3.3 Stationäre Löschtzentren

Ein weiterer diffusionslimitierter Prozess für Exzitonen ist der Zerfall an Gitterdefekten oder sonstigen Löschtzentren.^{81–83,95,110} Dieser Prozess wird allgemein mit $A + Tr \rightarrow Tr$ beschrieben, wobei Tr eine stationäre Falle (*engl.* trap) auf dem Gitter darstellt und ein Partikel A aus dem System entfernt wird, sobald er auf diese trifft. Da Partikel statistisch gesehen umso schneller auf eine Falle stoßen, je näher sie ihr bereits sind und dementsprechend Teilchen umso länger im System bleiben, je weiter sie von einem Löschtzentrum entfernt sind, kommt es mit der Zeit zu einer Ausdünnung der Partikeldichte nahe der Fallen (siehe Abbildung 2.11). Das führt wiederum zu der für diffusionslimitierte Reaktionen typischen Zeitabhängigkeit im Ratenkoeffizienten $k(t)$.

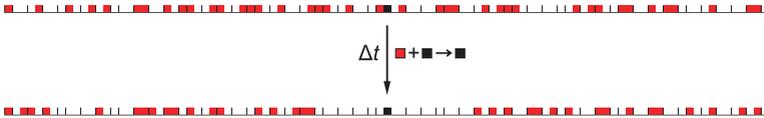


Abbildung 2.11: In einer Simulation wird die überproportionale Abnahme der Partikeldichte nahe eines Löschtzentrums (schwarz) deutlich.

Sowohl das im 1D-Fall gültige Verhalten von $k(t) \propto t^{-\frac{1}{2}}$ als auch die Verarmung an Teilchen nahe des Löschtzentrums treten dabei auch auf, wenn nicht jeder Stoß mit einer Falle zur Reaktion führt,^{111,112} und beide Effekte lassen sich experimentell beobachten.^{113,114} Der zeitliche Verlauf der Partikeldichte $[A]$ kann asymptotisch durch eine gestreckte Exponentialfunktion beschrieben werden.^{92,115} Für äquidistante Löschtzentren und somit gleich lange Segmente zwischen den Fallen gilt:¹¹⁶

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp \left[-(\alpha t)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.16)$$

Der Koeffizient α ist dabei proportional zu $[Tr]^2$, dem Quadrat der Fallendichte im System.

In der Realität muss meistens davon ausgegangen werden, dass die Löschtzentren zufällig verteilt sind. Das führt zu Abschnitten mit unterschiedlicher Länge zwischen den Fallen und es ergibt sich ein Langzeitverlauf von $[A]$ mit:^{117,118}

$$[A] = [A]_0 \sqrt{\alpha_1 t} \cdot \exp \left[-(\alpha_2 t)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.17)$$

Hier gilt wiederum $\alpha_{1,2} \propto [Tr]^2$. Vergleiche der beiden Modelle zeigen, dass bei nicht allzu langen Zeiten Gleichung (2.16) eine gute Näherung darstellt, aber speziell bei $t \rightarrow \infty$ Gleichung (2.17) zu bevorzugen ist.^{118–120}

2.3.4 Verzögerte Fluoreszenz

Fluoreszenz findet meist zwischen dem S_1 und dem S_0 -Grundzustand eines Systems statt.^{91,121} Klingt diese auf einer Zeitskala ab, welche deutlich länger als die S_1 -Lebensdauer ist, handelt es sich um verzögerte Fluoreszenz (*engl.* delayed fluorescence, DF). Die Ursache für letztere ist eine (Rück-)Besetzung des S_1 , welche thermisch aktiviert über eine Interkombination (*engl.* intersystem crossing, ISC) aus dem T_1 -Zustand, über TTA (siehe auch Gleichung (2.13)) oder über die Reaktion unterschiedlich geladener Ionen bzw. in ausgedehnten Systemen über eine Elektron-Loch-Rekombination verläuft.¹²² Abbildung 2.12 gibt einen Überblick zu den drei Mechanismen mit einer jeweiligen Zuordnung zu den Reaktionstypen.

Ist die DF auf thermisch aktiviertes ISC zurückzuführen, ist ihre Lebensdauer gleich der der Phosphoreszenz¹²³ und sie spiegelt damit direkt die T -Konzentration wider. Bei optischer Anregung ausgedehnter Systeme kann die DF häufig auf TTA zurückgeführt werden und ihre Intensität I_{DF} hängt davon ab,

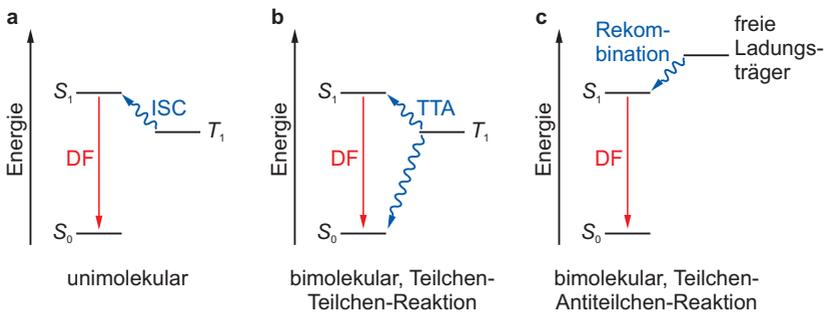


Abbildung 2.12: Die drei Mechanismen der verzögerten Fluoreszenz (DF). **a** Besetzung des S_1 über thermisch aktivierte Interkombination (ISC), **b** Verlauf über Triplet-Triplet-Annihilation (TTA), **c** S_1 -Bevölkerung über die Rekombination freier Ladungsträger oder entsprechender Ionenpaare.

wie häufig zwei T -Exzitonen aufeinandertreffen und annihilieren:^{104,105}

$$I_{\text{DF}} \propto k \cdot [T]^2 \quad (2.18)$$

k ist hierbei die Ratenkonstante der Annihilation und in idealen Proben mit langer natürlicher T -Lebensdauer ist Gleichung (2.18) gleichbedeutend mit der T -Zerfallsrate $-d[T]/dt$.^{109,124} Da in ausgedehnten 1D-Systemen sowohl k als auch $[T]$ proportional zu $t^{-\frac{1}{2}}$ sind, resultiert hier ein Intensitätsverlauf mit $t^{-\frac{3}{2}}$. Allerdings muss bei der Anwesenheit von unüberwindbaren Barrieren oder Triplett-Fallen das Gefüge gedanklich in kleine, isolierte Abschnitte zerlegt werden. Aus Wahrscheinlichkeitsrechnungen ergibt sich dann für eine Fallendichte $[Tr] \gg [T]$ ein Verhalten von $I_{\text{DF}} \propto \exp(-t^{\frac{1}{3}})$.¹²⁵

2.4 Polarisationsabhängige Spektroskopie

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, sind die optischen Übergänge in SWNTs an die Polarisation des Lichts relativ zur SWNT-Achse gekoppelt.^{58,59,61–66} Dementsprechend lassen sich durch Experimente mit polarisiertem Licht Rückschlüsse über die Ausrichtung von SWNTs oder anderen optisch aktiven Substanzen treffen sowie die Lage der Übergangsdipolmomente (TDMs) in ihnen bestimmen.^{126–137}

In der gängigen Literatur werden die fundamentalen Zusammenhänge hierfür meist in Bezug auf eine spezielle Methode, wie z. B. Fluoreszenzanisotropie¹²¹ oder transiente Absorptionsspektroskopie,¹³⁸ hergeleitet. Da aber für Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung durch einen Dipol dieselben Regeln in Bezug auf dessen räumliche Verteilung gelten,^{139,140} lassen sich die Grundlagen für polarisationsabhängige spektroskopische Methoden allgemein formulieren. Dabei muss nur beachtet werden, dass für Fluoreszenzexperimente die gemessene Intensität I und für Absorptionsuntersuchungen die optische Dichte OD die jeweilige Größe ist, die direkt proportional zur Konzentration der zu untersuchenden Teilchen ist.¹²¹ Somit wird zwar der Einfachheit halber nachfolgende Diskussion nur über I geführt, aber die entsprechenden Beziehungen gelten gleichermaßen für die OD.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist ein einzelnes angeregtes Molekül mit einem TDM \vec{M}_{ik} zwischen den Zuständen i und k . Die Orientierung von \vec{M}_{ik} im Raum

ist dabei nach Abbildung 2.13 durch den Polarwinkel θ zwischen ihm und der z -Achse sowie dem Azimutwinkel ϕ zur y -Achse gegeben.

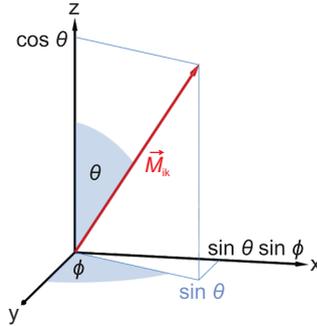


Abbildung 2.13: Ein Übergangsdipolmoment \vec{M}_{ik} und die trigonometrischen Funktionen zur Projektion auf die Achsen eines äußeren Koordinatensystems.

Im Fernfeld kann das Molekül als klassischer oszillierender Dipol beschrieben werden, der elektromagnetische Strahlung emittiert, welche sich symmetrisch senkrecht um \vec{M}_{ik} ausbreitet.^{121,140} Aus der Projektion von \vec{M}_{ik} auf die entsprechenden Achsen des Raumkoordinatensystems ergeben sich die zu ihnen parallelen Anteile der elektrischen Feldkomponente \vec{E} der Strahlung. Da die Lichtintensität I proportional zu \vec{E}^2 ist, gilt für Licht, das sich entlang der y -Achse ausbreitet:

$$I_{\parallel} \propto \cos^2 \theta \quad (2.19)$$

sowie:

$$I_{\perp} \propto \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad (2.20)$$

mit I_{\parallel} und I_{\perp} als parallel und senkrecht zur z -Achse polarisierte Komponenten von I .¹²¹

Bei Ensemblemessungen muss für die entsprechend polarisierten Anteile von I die jeweilige Verteilungsfunktion der emittierenden Moleküle im Raum berücksichtigt werden, aus der sich die mittleren winkelabhängigen Komponenten $\langle \cos^2 \theta \rangle$, $\langle \sin^2 \theta \rangle$ und $\langle \sin^2 \phi \rangle$ ergeben (siehe Abbildung 2.14). Handelt es sich bei dem betrachteten Ensemble um eine Volumenprobe ohne Vorzugsrichtung, also z. B. um eine Lösung, sind die Moleküle symmetrisch um die z -Achse verteilt und

es gilt:¹²¹

$$\langle \sin^2 \phi \rangle_{3D} = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2 \phi \, d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2} \quad (2.21)$$

Liegen die TDMS allerdings ausschließlich in der x - z -Ebene, was z. B. für einen dünnen Film länglicher Partikel auf einer planaren Oberfläche der Fall wäre, ist $\phi = \pm \frac{\pi}{2}$ und somit ergibt sich für solche 2D-Systeme:

$$\langle \sin^2 \phi \rangle_{2D} = 1 \quad (2.22)$$

Mit der Beziehung $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$ folgt für I_{\perp} :

$$I_{\perp 3D} \propto \frac{1}{2} \sin^2 \theta = \frac{1 - \cos^2 \theta}{2} \quad (2.23)$$

$$I_{\perp 2D} \propto \sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$$

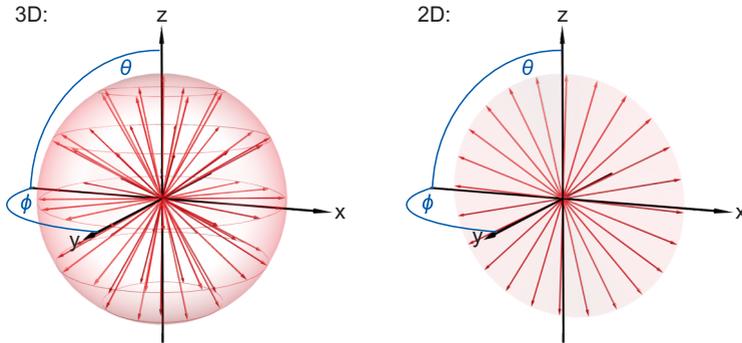


Abbildung 2.14: Verteilungsmöglichkeiten von Dipolen in 3D- und 2D-Systemen.

Für $\langle \cos^2 \theta \rangle$ gilt es, den Ursprung der Anisotropie zu berücksichtigen. In optischen Experimenten an isotropen Proben resultiert die Ungleichverteilung der beobachteten Dipole aus Photoselektion, z. B. durch Anregung der Probe mit entlang der z -Achse polarisiertem Licht. Hier ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül angeregt wird, wiederum eine Funktion von $\cos^2 \theta$. Wie aus Abbildung 2.14 ersichtlich wird, ist im 3D-Fall die Anzahl der möglichen Positionen, die ein TDM mit einem Winkel θ zur z -Achse haben kann, proportional zu $\sin \theta$ und für

die Verteilungsfunktion der angeregten Moleküle $f(\theta)_{3D}$ gilt:¹²¹

$$f(\theta)_{3D} d\theta = \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (2.24)$$

Liegen die TDMS wiederum ausschließlich in der x - z -Ebene, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Dipol im Winkel θ vorliegt, für alle θ gleich groß und damit unabhängig von $\sin \theta$:

$$f(\theta)_{2D} d\theta = \cos^2 \theta d\theta \quad (2.25)$$

Abbildung 2.15 zeigt die räumlichen Verteilungsfunktionen angeregter Dipole für die beiden eben genannten Fälle.

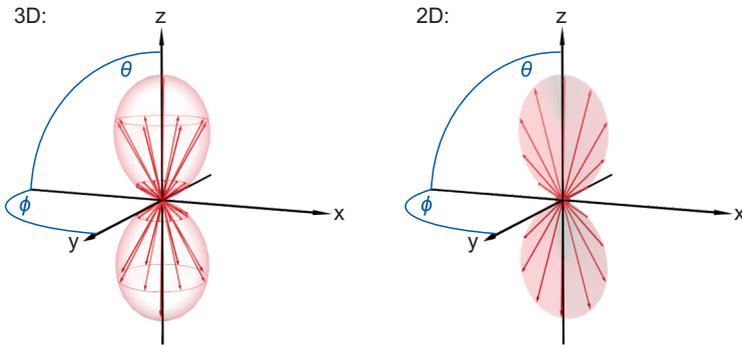


Abbildung 2.15: Verteilung von Dipolen nach Anregung mit linear entlang der z -Achse polarisiertem Licht bei einer gleichmäßigen Ursprungsverteilung im Raum (3D) und in der x - z -Ebene (2D).

Allgemein ist $\langle \cos^2 \theta \rangle$ gegeben durch:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta) d\theta} \quad (2.26)$$

und es folgt nach einsetzen von Gleichung (2.24) bzw. (2.25):¹²¹

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \theta \rangle_{3D} &= \frac{3}{5} \\ \langle \cos^2 \theta \rangle_{2D} &= \frac{3}{4} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Um die statistische Ausrichtung von Molekülen in einer Probe zu charakterisieren, werden allgemein die Größen Polarisation P und Anisotropie r verwendet. P bezieht sich dabei auf das in y -Richtung emittierte Licht und setzt dessen überschüssigen, zur z -Achse polarisierten Anteil ins Verhältnis zum gesamten detektierten Licht:^{121,141}

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (2.28)$$

wohingegen bei r das von einer 3D-Probe in alle Raumrichtungen abgestrahlte Licht betrachtet wird. Für die experimentelle Detektion gilt, dass die Intensität des in y -Richtung ausgesandten, entlang der z -Achse polarisierten Lichts I_{\parallel} proportional zum gesamten z -polarisierten Licht ist. Selbiges gilt für I_{\perp} , welche sich auf das x -polarisierte Licht in y -Richtung bezieht und proportional zum gesamten x -polarisierten Licht ist. Da in einer Probe mit einer Vorzugsrichtung der emittierenden Dipole entlang der z -Achse, aber einer Gleichverteilung in der x - und y -Dimension, genauso viel Licht x - wie y -polarisiert ist, kann als Maß für das gesamte in y -Richtung polarisierte Licht auch I_{\perp} verwendet werden und r kann wie folgt ausgedrückt werden:^{121,141}

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp}} \quad (2.29)$$

Für nicht orientierte Proben bei Anregung mit zur z -Achse polarisiertem Licht ergeben sich unter Verwendung der Gleichungen (2.19), (2.23) und (2.27) die Werte 0.5 für P sowie 0.4 für r , unabhängig davon, ob es sich um zufällig in einer Ebene oder im Raum ausgerichtete TDMS handelt. Da im 2D-Fall allerdings kein entlang der y -Achse polarisiertes Licht emittiert wird, bietet es sich in diesem Fall an, P zu verwenden, während bei 3D-Ensembles die Verwendung von r angebracht scheint.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass Absorptions- sowie Emissions-TDM parallel sind, oder allgemeiner formuliert, der beobachtete Dipol in dieselbe Richtung zeigt, wie die Größe, durch die eine Anisotropie in das System eingeführt wird. Bei letzterer kann es sich neben einem anregbaren TDM auch um die Längsachse eines Partikels handeln, welche sich bei speziellen Abscheidungstechniken oder unter Einwirkung mechanischer Kräfte entlang einer Vorzugsrichtung orientieren kann.^{132–137,142–148} Liegt in einem 3D-System der beobachtete Dipol allerdings

in einem Winkel β zu der zur anisotropen Ausrichtung führenden, symmetrisch um die z -Achse verteilten Größe, gilt für dessen Anisotropie r_{obs} :¹²¹

$$r_{\text{obs}} = r_{\text{ein}} \cdot \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \quad (2.30)$$

Hierbei ist r_{ein} die Anisotropie der Größe, die zur Ausrichtung des Systems führt.

2.5 Optisch detektierte Magnetresonanzspektroskopie

Die Untersuchung von Triplett-Exzitonen in (6,5)-SWNTs ist ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Hierfür werden in Kapitel 5 Daten von optisch detektierten Magnetresonanz (ODMR)-Messungen diskutiert, welche von H. Kraus an SWNT-PFO-BPy-Komplexen durchgeführt wurden.¹⁰⁷ Deshalb wird an dieser Stelle kurz die Technik der ODMR-Spektroskopie erläutert.

Elektronen (e^-) und Löcher (h^+) sind Spin- $\frac{1}{2}$ -Partikel, deren magnetische Spinquantenzahl m_s die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen kann. Werden ein e^- und ein h^+ zu einem Exziton kombiniert, können die Einzelspins zu einem Gesamtspin von 0 oder 1 kombiniert werden. Ersteres führt zu einem S -Exziton mit $m_s = 0$, letzteres zu einem T -Exziton mit $m_s = 0, \pm 1$.¹⁴⁹ In Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds sind die drei aus den m_s -Werten resultierenden Zustände eines T -Exzitons nahezu entartet, jedoch gibt es im Allgemeinen einen geringen Energieunterschied zwischen den Niveaus, welcher als Nullfeldaufspaltung bezeichnet wird. Letztere wird durch die Parameter D und E beschrieben, die wiederum ein Maß für die Abweichung der T -Wellenfunktionen von einer idealen Kugelsymmetrie sind.¹⁵⁰

Das Anlegen eines Magnetfelds \vec{B} führt zur Zeeman-Aufspaltung der Zustände, welche proportional zur Stärke von \vec{B} ist. Ist dabei der Energieunterschied zweier Niveaus ΔE so groß wie die Energie $h\nu$ eines Quants eines zugeschalteten Mikrowellenfelds, wobei h die Planck-Konstante und ν die Frequenz des Felds ist, kann unter Absorption oder stimulierter Emission von Mikrowellenstrahlung ein Übergang zwischen den beiden Zeeman-Niveaus stattfinden. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ sind die Übergänge zwischen dem Zustand mit $m_s = +1$ und dem mit $m_s = -1$ allerdings nur schwach ausgeprägt (siehe Abbildung 2.16).^{149–151}

Der Parameter D führt dazu, dass bei einem Mikrowellenfeld mit konstanter

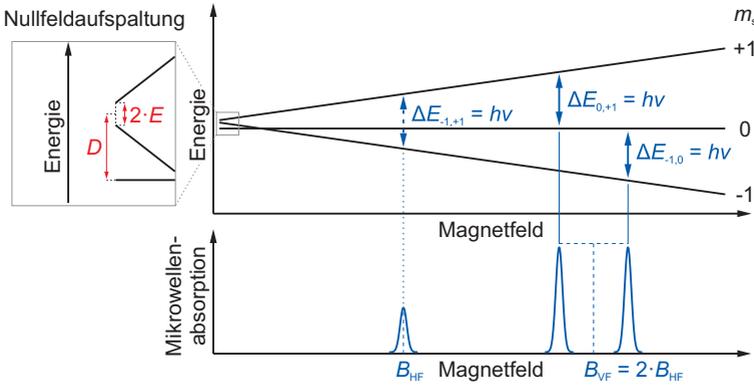


Abbildung 2.16: Schema zur Nullfeld- und Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus eines T -Exzitons sowie erwartete Mikrowellenabsorption. Wegen der Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ ist der Übergang bei B_{HF} weniger ausgeprägt als die bei B_{VF} .

Frequenz ν die Resonanzbedingung $\Delta E = h\nu$ der beiden erlaubten Übergänge, auch Vollfeld-Übergänge genannt, bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken B erfüllt ist. Der verbotene $\Delta m_s = \pm 2$ -Übergang tritt bei der Magnetfeldstärke B_{HF} auf, welche die Hälfte von B_{VF} , der mittleren Feldstärke der Vollfeld-Übergänge, ist. Deshalb ist für ihn auch die Bezeichnung Halbfeld-Übergang bzw. -Resonanz gebräuchlich.^{105–107}

Während in der klassischen Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie) Änderungen des Mikrowellenfelds detektiert werden, sind bei der ODMR-Technik Modulationen der Lichtabsorption oder Photolumineszenz (PL) die zu untersuchenden Größen. Da die Messung optischer Signale verhältnismäßig einfach ist, wird bei ODMR allgemein eine höhere Sensitivität erreicht, als mit ESR. Zudem führen nur Prozesse zu Änderungen der optischen Eigenschaften einer Probe, die mit den dafür relevanten Zuständen gekoppelt sind. Somit können häufig störende Signale ausgeblendet werden.^{106,107,149}

Bei den in dieser Arbeit diskutierten ODMR-Experimenten diente die PL von SWNTs als Messsignal. In Abbildung 2.17 wird deren Kopplung mit T -Exzitonen erläutert. Bei kontinuierlicher Anregung einer Probe mit Licht wird eine konstant bleibende Besetzungsdichte der S_0 -, S_1 - und T_1 -Zustände erzeugt.

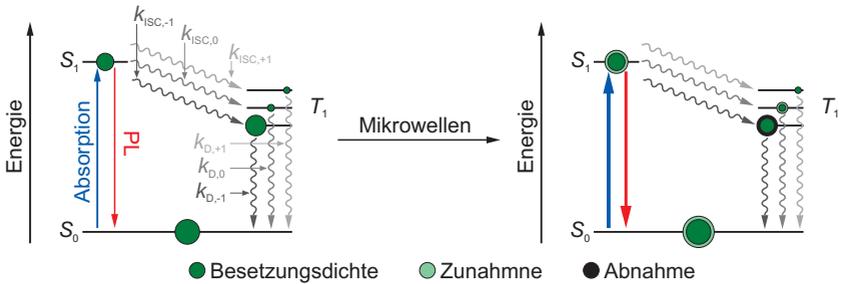


Abbildung 2.17: Die PL-Intensität ist über unterschiedliche Raten k_{ISC} und k_{D} mit T -Exzitonen gekoppelt. Bei kontinuierlicher Anregung wirken sich Veränderungen in den T -Besetzungsdichten auf die Stärke der PL aus.

Da aber die Besetzungs- und Zerfallsraten k_{ISC} und k_{D} für die einzelnen T -Unterniveaus leicht unterschiedlich sind, kommt es hier unter Vernachlässigung der Spin-Gitter-Relaxation zu einer ungleichen Bevölkung. Wird nun durch Mikrowellenabsorption eine Umverteilung der Besetzungsdichten zwischen den T -Zeeman-Niveaus induziert, wirkt sich dies auf die entsprechende effektive Rückbesetzungsrate des S_0 aus. Letzteres ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Konzentration der Teilchen im S_0 , was wiederum zu einer Änderung der Teilchendichte im S_1 und somit der Fluoreszenzintensität führt.¹⁵⁰

2.6 Globale Datenanalyse

In dieser Arbeit werden teilweise mehrdimensionale Datensätze diskutiert. Dabei kommt unter anderem die Technik der globalen Analyse zum Einsatz, welche nachfolgend erläutert wird.

2.6.1 Abgrenzung zur multivariaten Datenanalyse

Dank der Fortschritte und der zunehmenden Automatisierung in Messtechnik und instrumenteller Analytik können heutzutage häufig große Datenmengen in kurzer Zeit produziert werden. Welche Methode dabei für die Auswertung eines Datensatzes sinnvoll ist, hängt maßgeblich von dessen Art und der entsprechenden Fragestellung ab.

Werden m Eigenschaften n unterschiedlicher Objekte untersucht, sodass jedes der n Objekte einem Punkt in einem m -dimensionalen Raum entspricht, bieten sich multivariate Verfahren an. So können z. B. über eine Hauptkomponentenanalyse nicht direkt ersichtliche Korrelationen zwischen den Attributen aufgedeckt sowie die einzelnen Proben zu Gruppen mit ähnlichen Merkmalen zusammengefasst werden. Dabei werden durch eine entsprechende Koordinatentransformation aus den m Eigenschaftsachsen m sogenannte Hauptkomponenten gebildet. Es wird versucht, mit möglichst wenigen dieser virtuellen Achsen einen Großteil der Varianz des Datensatzes zu beschreiben. Im Ergebnis wird dabei unter anderem ersichtlich, wie ähnlich oder unähnlich sich zwei der untersuchten Objekte sind. Dieses Vorgehen ist beispielhaft in Abbildung 2.18 mit zehn Proben und drei untersuchten Eigenschaften gezeigt.^{152,153}

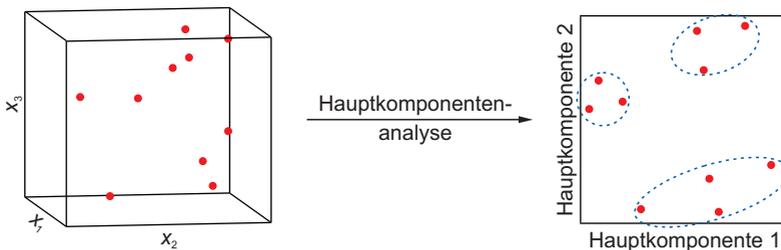


Abbildung 2.18: Multivariate Datenanalyse: An einem Datensatz zu zehn Proben mit unterschiedlichen Werten für die Eigenschaften x_1 , x_2 und x_3 wird eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt.

Stehen dagegen, wie in dieser Arbeit, einzelne Proben oder einige wenige mit ähnlicher Zusammensetzung im Fokus und werden von ihnen n teilweise korrelierte Attribute unter m unterschiedlichen Konditionen beobachtet, empfiehlt sich eine globale Analyse der Daten. Hier kann der Datensatz in zwei Dimensionen dargestellt werden, wobei sich die erste aus den n untersuchten Merkmalen und die zweite aus den m experimentellen Bedingungen ergeben. Anschließend wird versucht, die Datenmatrix in einzelne Komponenten zu zerlegen, die sich in den n Attributen zwar überlappen können, deren Signalbeiträge aber von den Messbedingungen abhängen (siehe Abbildung 2.19).^{154,155}

Häufig findet die globale Analyse im Bereich der zeitaufgelösten Spektroskopie

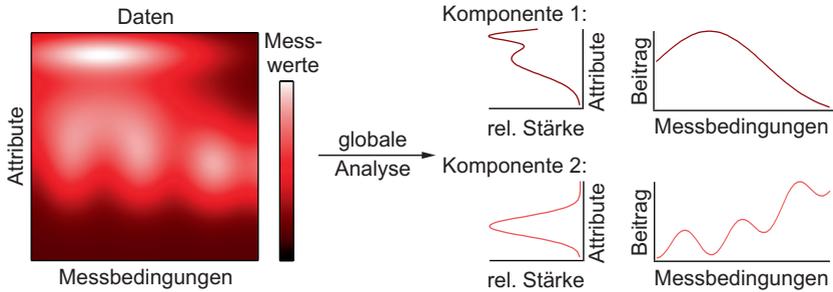


Abbildung 2.19: Globale Datenanalyse: An einer Probe wurden diverse ähnliche Attribute bei unterschiedlichen Messbedingungen bestimmt. Der Datensatz kann in zwei unabhängige Komponenten zerlegt werden.

Anwendung. In diesem Fall sind die Attribute Absorptions- oder Emissionseigenschaften einer Probe bei bestimmten Wellenlängen und die unterschiedlichen experimentellen Konditionen ergeben sich aus verschiedenen Messzeitpunkten nach optischer Anregung der Probe. Die identifizierten spektralen Komponenten können dann z. B. unterschiedlichen angeregten Zuständen zugeordnet werden, deren jeweilige Besetzung individuell mit der Zeit skaliert. Die Dimensionalität des Datensatzes lässt sich dabei beliebig erhöhen, indem beispielsweise unterschiedliche Anregungswellenlängen oder Polarisationswinkel verwendet oder bei Mehrkomponentensystemen die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile variiert werden.^{154,155}

2.6.2 Grundlagen der globalen Analyse

Die globale Analyse basiert auf einer Ausgleichsrechnung, bei der der gesamte vorliegende Datensatz auf einmal berücksichtigt wird. Die Grundidee dabei ist, dass bei Vorliegen mehrerer Messreihen der Form

$$z_y(x) = f_{1,y}(x) + f_{2,y}(x) + \dots + f_{n,y}(x) \quad (2.31)$$

nicht für jede Messreihe eine eigene Anpassung mit individuellen Parametern durchgeführt wird, sondern dass einige Ausgleichsparameter für den gesamten Datensatz gleich sein sollen und sich die Ausgleichskurven nur in entsprechenden

Vorfaktoren $a_{i,y}$ der einzelnen funktionellen Zusammenhänge $f_i(x)$ unterscheiden:

$$z_y(x) = a_{1,y} \cdot f_1(x) + a_{2,y} \cdot f_2(x) + \dots + a_{n,y} \cdot f_n(x) \quad (2.32)$$

Dadurch sinkt einerseits die Anzahl der freien Parameter, andererseits steigt durch die Einbeziehung einer größeren Menge an Datenpunkten die Verlässlichkeit der berechneten Werte.^{121,154}

Werden nun die einzelnen Werte $a_{i,y}$ zu Funktionen $g_i(y)$ zusammengefasst, ergeben sich die einzelnen Komponenten i , deren Verlauf in Dimension x durch $f_i(x)$ und in Dimension y durch $g_i(y)$ bestimmt wird. Nach Bündeln aller Funktionen $z_y(x)$ zu $Z(y, x)$ kann der gesamte Datensatz als Summe der Komponenten i beschrieben werden:^{155,156}

$$Z(y, x) = \sum_{i=1}^n g_i(y) f_i(x) \quad (2.33)$$

Zur Modellierung mehrdimensionaler spektroskopischer Datensätze existieren zwar Methoden, welche auf einer vorab durchgeführten Zerlegung der Datenmatrix beruhen, dennoch wird die Analyse häufig an den direkt vorliegenden Messdaten nach Gleichung (2.33) durchgeführt. Da hierbei tatsächlich jeder Messpunkt im Ausgleichsalgorithmus berücksichtigt wird, ist die globale Analyse zwar verhältnismäßig zeitaufwendig, jedoch bietet sie eine große Flexibilität, was die Verwendung von Einschränkungen oder teilweise festen Komponenten betrifft.^{154,156}

2.6.3 Anwendung in der Spektroskopie

Für die praktische Durchführung der Analyse eines Datensatzes in Form einer $(n \times m)$ -Matrix \mathcal{Z} werden statt einzelner Funktionen $g_i(y)$ und $f_i(x)$ meist Matrizen \mathcal{G} und \mathcal{F} verwendet, wobei \mathcal{G} eine $(n \times i)$ - und \mathcal{F} eine $(i \times m)$ -Matrix und i wiederum die Anzahl der berücksichtigten Komponenten ist. Somit ist der entscheidende Schritt der Ausgleichsrechnung eine Matrixmultiplikation der Form $\mathcal{G}\mathcal{F} \approx \mathcal{Z}$. Wie in Abbildung 2.20 gezeigt, kann beispielsweise \mathcal{G} die spektralen Signaturen und \mathcal{F} die von der entsprechenden Messbedingung abhängigen Skalierungsfaktoren der Komponenten enthalten.^{155,156}

Wie bereits erwähnt, ist die globale Analyse in ihrer Anwendung sehr flexibel.

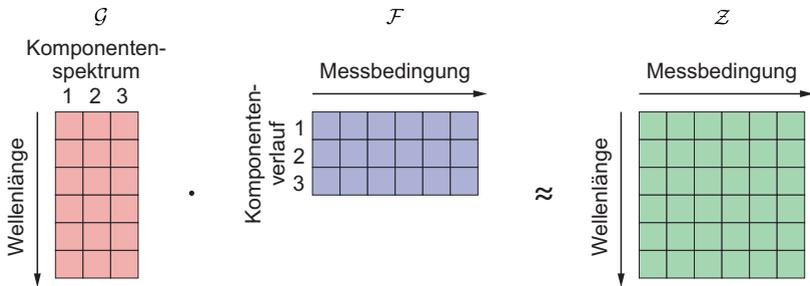


Abbildung 2.20: Über die Multiplikation der Spektrenmatrix \mathcal{G} mit der Verlaufsmatrix \mathcal{F} wird bei der globalen Ausgleichsrechnung die Datenmatrix \mathcal{Z} modelliert.

So kann jedes Element von \mathcal{G} und \mathcal{F} ein freier Ausgleichsparameter sein, es können aber neben vollständig oder teilweise festgelegten Komponenten auch Funktionen zur Beschreibung der Spektren in \mathcal{G} oder der Verläufe in \mathcal{F} herangezogen werden.¹⁵⁵

Im Bereich der zeitaufgelösten Spektroskopie wird teilweise eine Abgrenzung zwischen globaler Ausgleichsrechnung (*engl.* global fitting) und Zielanalyse (*engl.* target analysis) getroffen. Im ersten Fall wird der Datensatz ohne besondere Einschränkungen mit einer bestimmten Anzahl monoexponentiell abklingender Komponenten modelliert. Die erhaltenen Spektren in \mathcal{G} und Zeitverläufe in \mathcal{F} können häufig als Kombinationen der tatsächlich enthaltenen Spezies betrachtet werden und bilden die Grundlage für weitere Analysen. Im zweiten Fall wird der Datensatz direkt im Hinblick auf ein kinetisches Modell mit gekoppelten Raten-gleichungen zwischen den Komponenten analysiert.¹⁵⁵ Liegen allerdings Daten vor, deren Verlauf mit den Messbedingungen einerseits über einen bekannten mathematischen Zusammenhang beschrieben werden kann und andererseits keine Verbindung der Komponenten über gekoppelte Differentialgleichungen benötigt, erscheint eine solche Unterscheidung wenig sinnvoll.

Eine besondere Herausforderung ergibt sich beim Vorliegen vieler oder sehr ähnlicher Komponenten. In einer solchen Situation lässt sich ein Datensatz häufig mit unterschiedlichen Ausgleichsparametern ähnlich gut beschreiben und es ist ratsam, so viele Einschränkungen wie möglich für die Parameter zu treffen. Dabei können Erkenntnisse aus anderen Experimenten oder das Vorliegen von

Spektren einzelner Komponenten eine wichtige Rolle spielen. Dennoch müssen häufig mehrere Anläufe unternommen werden, bis eine Näherung gefunden wird, welche physikalisch sinnvoll und in sich konsistent erscheint. Dementsprechend sollte ein Ergebnis einer solchen Analyse im Zweifel eher als Modell statt als Lösung bezeichnet werden.^{155,156}

3 Allgemeiner Experimentalteil

Im folgenden Kapitel werden allgemeine experimentelle Vorgehensweisen zur Probenpräparation und -charakterisierung erläutert sowie verwendete Materialien und Geräte aufgeführt. Teilweise werden zu den Methoden praktische Anmerkungen gegeben, falls sie nicht für die Diskussion der Ergebnisse von größerer Relevanz sind. Andernfalls finden sich diese an den entsprechenden Stellen in den Kapiteln 4, 5 oder 6.

3.1 Selektive Dispergierung von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren

Die Präparation einzelner, PFO-BPy-stabilisierter (6,5)-SWNTs basiert auf einer von Ozawa *et al.* vorgestellten Methode.³¹ Für eine höhere Ausbeute an aus dem Rohmaterial extrahierten (6,5)-SWNTs wurden allerdings die Mischungsverhältnisse der verwendeten Bestandteile sowie die Bedingungen der Ultraschallbehandlung angepasst. In Abbildung 3.1 ist die chemische Strukturformel des Polymers gezeigt.

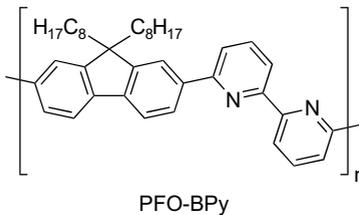


Abbildung 3.1: Die chemische Struktur von Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-{2,2'-bipyridin})] (PFO-BPy).

Für kleinere Ansätze wurden 7.5 mg SWNT-Material des Typs CoMoCAT[®] SG 65 (SouthWest NanoTechnologies), 15 mg Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-{2,2'-bipyridin})] (PFO-BPy, American Dye Source) und 15 mL

Toluol (AnalaR NORMAPUR[®], VWR, Reinheit $\geq 99.5\%$) in einem 50 mL-Zentrifugenröhrchen zusammengegeben und in einem Eisbad 7 h mit einem Ultraschalldesintegrator (Sonifier II W-450, Branson) beschallt. Letzterer war mit einem 1/2"-Resonator mit 5 mm-Mikrospitze bestückt. Die Drehschalter *Output Control* und *Duty Cycle* wurden auf 3.5 bzw. 50% gestellt. Anschließend wurde die Dispersion in 1.5 mL-Mikroreaktionsgefäße (Eppendorf) gefüllt und mit einer Biofuge 15-Tischzentrifuge (Heraeus) 3 min bei 14000 U/min zentrifugiert. Der Überstand wurde gesammelt und das Sediment verworfen.

Zur Verarbeitung größerer Ansätze wurden 100 mg SWNT-Rohmaterial, 200 mg PFO-BPy und 200 mL Toluol in einem 300 mL-Rosettgefäß (G. Heinemann) zusammengegeben und 14 h in einem Eisbad beschallt. Der Ultraschalldesintegrator wurde hier mit einem 3/4"-*High Gain Horn* ausgerüstet und die Einstellungen der *Output Control*- und *Duty Cycle*-Drehschalter waren 8 bzw. 50%. Es hat sich bewährt, während der Ultraschallbehandlung einen Spritzschutz zwischen Rosettgefäß und Konverter anzubringen. Dadurch konnten ansonsten deutliche merkbare Lösemittelverluste unterbunden und die Beschallung problemlos über Nacht ohne weitere Vorkehrungen unterbrochen werden. Eine Spritzflasche, deren Boden und Spitze entfernt wurden, war als Schutz vollkommen ausreichend. Der gesamte Aufbau ist beispielhaft in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Gemisch wurde im

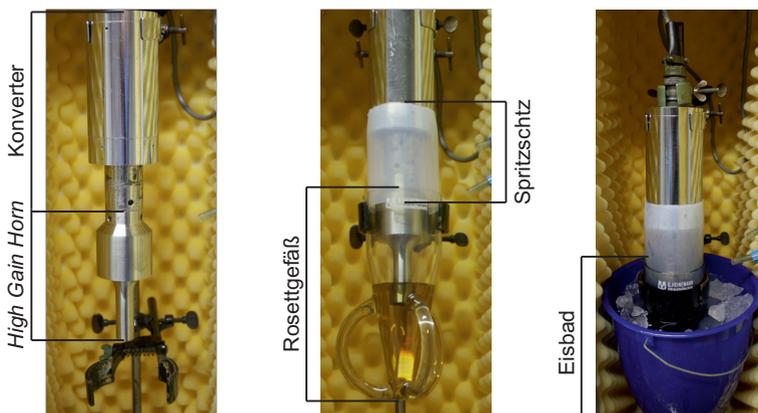


Abbildung 3.2: Ultraschallaufbau zur Präparation von SWNT-Proben im 200 mL-Maßstab.

Anschluss auf 50 mL-Falcon-Röhren aufgeteilt und für 45 min bei 4000 U/min mit einer Rotina 35R-Tischzentrifuge (Hettich) zentrifugiert. Abschließend wurde wiederum der Überstand für weitere Experimente aufgenommen.

3.2 SWNT-Filtration und -Redispergierung

Um überschüssiges PFO-BPy aus den nach Abschnitt 3.1 präparierten Proben zu entfernen und bei Bedarf höher konzentrierte SWNT-Dispersionen herzustellen, wurden die SWNT-PFO-BPy-Komplexe durch Vakuumfiltration von in Toluol gelöstem PFO-BPy getrennt. Hierbei wurden Filtermembranen aus Zellulosemischester mit einer Porengröße von 0.1 μm (Typ VCWP, Merck Millipore) verwendet. Bei 15 mL-Ansätzen betrug der Membrandurchmesser 25 mm (VCWP02500) und für die gesamte Probe wurde ein Filter eingesetzt. Für die 200 mL-Ansätze kamen 47 mm-Membranen (VCWP04700) zum Einsatz, wobei hier pro Filter nur jeweils die Hälfte der nach Zentrifugation gewonnenen Dispersion benutzt wurde.

Eine so erhaltene, mit SWNT-PF-Komplexen besetzte Membran wurde mit einer Schere halbiert. Die Filterhälften wurden mit nach oben zeigendem Filterkuchen in eine Petrischale gelegt und mit Aceton (Staub & Co. – Silbermann bzw. CSC Jäcklechemie, Reinheit $\geq 98\%$) überschichtet. Durch vorsichtiges, exzentrisches Kreisen der Schale wurde das Aceton leicht in Bewegung versetzt und die SWNTs begannen sich von den sich auflösenden Membranstücken zu trennen. Die anschließend frei in der Lösung schwimmenden SWNT-Filme wurden in eine weitere, mit Aceton befüllte Petrischale gegeben, dort 10 min gelagert und anschließend in ein Schraubdeckelglaschen mit Aceton überführt. Für den Transfer der SWNT-PFO-BPy-Filme zwischen zwei Gefäßen haben sich Pasteurpipetten aus Glas bewährt, wobei die Filme nicht in eine entsprechende Pipette aufgenommen wurden, sondern direkt mit der Pipettenspitze aus den Schalen gehoben wurden. Einerseits wurde somit kaum mit Filterresten verunreinigtes Aceton mitgetragen, andererseits musste zügig gearbeitet werden, da bei vollständigem Verdunsten der Flüssigkeit die SWNTs stark an die Pipettenspitze anhafteten und kaum wieder zu entfernen waren. Dieses Vorgehen ist zur Veranschaulichung schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

Das Aceton wurde möglichst vollständig, aber vorsichtig aus dem Schraubdeckelglaschen mit einer Pipette entfernt, sodass die SWNT-Filme weitestgehend

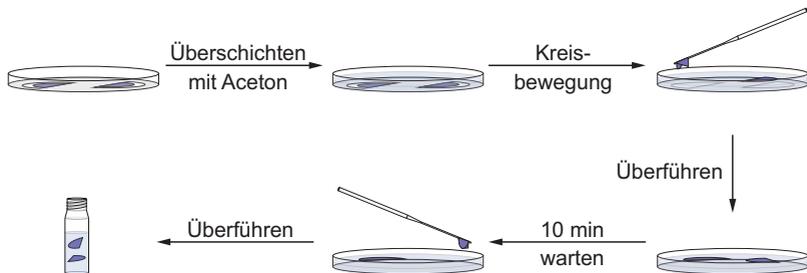


Abbildung 3.3: Arbeitsschritte zur Ablösung der SWNT-Filme von Filtermembranen.

am Boden des Gläschens und nicht an der Seitenwand anhafteten. Acetonrückstände wurden durch Verdunsten mithilfe eines Stickstoffstroms entfernt und es wurde eine von der weiteren Probenverwendung abhängige Menge Chlorbenzol (Acros Organics, Reinheit $\geq 99\%$) zugegeben. Die jeweils verwendeten Volumina sind in den Beschreibungen der entsprechenden Versuche angegeben.

Zur Redispersierung der SWNT-PF-Komplexe in Chlorbenzol wurde der Ultraschalldesintegrator mit einem Badgefäß (*High-Intensity Cup Horn*) bestückt, welches an einen DLK 420-Umlaufkühler (Fryka Kältetechnik) angeschlossen war. Das durchlaufende Wasser wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert, die Einstellungen der *Output Control*- und *Duty Cycle*-Drehschalter waren 4.5 sowie *Constant* und die Beschallungsdauer betrug 2 h. Abschließend wurde die Dispersion 3 min bei 14000 U/min zentrifugiert. Setzte sich dabei Sediment ab, was besonders bei dichten Proben der Fall war, wurde dieses verworfen.

3.3 Filmabscheidung durch Rotationsbeschichtung

Nachfolgend wird die Präparation von SWNT-Filmen durch Rotationsbeschichtung beschrieben. In Abschnitt 3.3.1 wird allgemein auf den verwendeten Rotationsbeschichter und die Substrate eingegangen. Details zur Abscheidung von Netzwerkfilmen, in denen die SWNTs in direktem Kontakt zueinander stehen, finden sich in Abschnitt 3.3.2. Die Herstellung dünner Proben, in denen die Nanoröhren weitestgehend isoliert in einer PFO-BPy-Matrix vorliegen, wird in Abschnitt 3.3.3 erläutert.

3.3.1 Beschichter und Substrate

Für die Filmabscheidung wurde ein selbstgebauter Rotationsbeschichter verwendet. Dieser bestand aus einem Schrittmotor mit einer maximalen Drehzahl von 3000 U/min, an dem ein Drehteller befestigt war. Letzterer wurde von einem Spritzschutz umgeben, auf den ein Deckel aufgesetzt werden konnte. Über eine elektronische Steuereinheit erfolgte die Einstellung von Rotationsdauer und -geschwindigkeit. Abbildung 3.4 gibt einen Überblick des Aufbaus.



Abbildung 3.4: Die Komponenten des Rotationsbeschichters.

76 mm × 26 mm × 1 mm große Objektträger wurden mit einem Glasschneider in ca. 10 mm × 26 mm große Stücke zerteilt. Diese wurden anschließend je 10 min in Aceton und in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Abschließend wurden die Substrate mit Stickstoff trocken geblasen.

3.3.2 SWNT-Netzwerke

Wenn nicht anders angegeben, wurden hierfür die nach den Abschnitten 3.1 und 3.2 hergestellten SWNT-Proben in 130 μL bzw. in 1.7 mL Chlorbenzol redispersiert, je nachdem, ob es sich um einen 15 mL- oder einen 200 mL-Ansatz handelte. Unter Verwendung des von Schöppler *et al.*⁷⁶ ermittelten Extinktionskoeffizienten und Berücksichtigung der Breite der S_1 -Absorptionsbande der (6,5)-SWNTs ergibt sich für die so erhaltenen Dispersionen nach Zentrifugation eine Massenkonzentration von etwa 0.1 g/L bis 0.3 g/L (6,5)-SWNTs. Die Proben tendierten dazu, innerhalb weniger Stunden zu gelieren, weshalb eine Weiterverarbeitung nach dem finalen Zentrifugationsschritt zügig erfolgte.

Die Glassubstrate wurden mit doppelseitigem Klebeband mittig auf dem Drehteller des Rotationsbeschichters befestigt. Anschließend wurden 40 μL SWNT-

Dispersion mit einer Kolbenhubpipette darauf gegeben und mit der Pipettenspitze vorsichtig über einen ca. 1 cm^2 großen Bereich verteilt, ohne dabei das Glas zu berühren. Erst nachdem die Flüssigkeit entsprechend auf dem Untergrundmaterial ausgebreitet war, wurde der Drehteller gestartet. Die SWNT-Abscheidung fand durch Rotation für 5 min mit 800 U/min statt.

3.3.3 SWNTs in PFO-BPy-Matrix

Ausgangspunkt war eine analog zu Abschnitt 3.3.2 redispergierte SWNT-Probe aus einem 200 mL-Ansatz mit 0.2 g/L (6,5)-SWNTs. 25 μL dieser Dispersion wurden mit 100 μL PFO-BPy-Lösung mit 50 g/L PFO-BPy in Chlorbenzol gemischt, sodass sich ein SWNT : PFO-BPy-Massenverhältnis von 1 : 1000 ergab.

Ein Glassubstrat wurde, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, auf dem Drehteller befestigt. Dann wurden 25 μL der Probe darauf gegeben und gleichmäßig auf einer Kreisfläche mit ca. 9 mm Durchmesser verteilt. Anschließend wurde die Filmabscheidung durch Drehen des Tellers mit 800 U/min für 5 min durchgeführt.

3.4 Proben in Polystyrol

Hierfür wurde eine SWNT-Probe aus einem 15 mL-Ansatz in 1 mL Chlorbenzol redispergiert. Die Hälfte davon wurde nochmals filtriert und in 500 μL Chlorbenzol beschallt. Zu der Fraktionen wurden 50 mg Polystyrol (PS, Sigma-Aldrich, $M_w \approx 280\,000 \text{ g/mol}$) gegeben und unter Rühren mit einem Magnetrührer gelöst. Anschließend wurde das Gemisch auf ein Uhrglas gegeben, sodass das Lösemittel über Nacht verdunsten konnte.

Eine Referenzprobe ohne SWNTs wurde präpariert, indem 75 μg PFO-BPy und 50 mg PS in 500 μL Chlorbenzol unter Rühren gelöst und ebenfalls auf ein Uhrglas gegeben wurden.

Durch mechanisches Strecken solcher Filme kann eine anisotrope Ausrichtung der in ihnen enthaltenen Partikel induziert werden. Dies wurde mit verschiedenen Matrixpolymeren sowohl für SWNTs^{132,133,145–148} als auch für konjugierte Polymere^{134,135} erreicht. In dieser Arbeit wurde dabei wie folgt vorgegangen:

Ein Glasobjektträger wurde mit Aceton und Isopropanol gesäubert und anschließend halbiert. Die so erhaltenen Glasplatten wurden auf eine auf 175 °C temperierte Heizplatte gelegt. Ein entsprechender PS-Film wurde vom Uhrglas

gelöst und auf eine der Objektträgerhälften gegeben. Eine dabei aufgetretene Blasenbildung deutete auf das Entweichen von noch vorhandenem Lösemittel hin. Das verformbar gewordene PS wurde mit einer Pinzette dicht zusammengeschieben und anschließend mit dem zweiten, vorgeheizten Glasstück flach gedrückt. Die Glasplättchen wurden von der Heizplatte genommen und der PS-Film von ihnen gelöst. Das Vorgehen ist in Abbildung 3.5 skizziert.

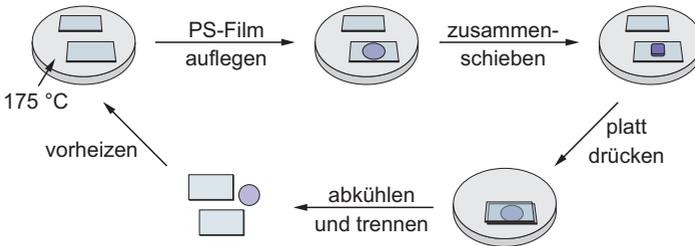


Abbildung 3.5: Die Schritte zur Vorverarbeitung der PS-Filme.

Die Objektträgerhälften wurden wiederum auf die Heizplatte gelegt und das Einschmelzen, Zusammenschieben und Plattdrücken der PS-Probe erfolgte mindestens dreimal, bis ein möglichst blasenfreier, 0,2 mm bis 0,3 mm dicker Film mit einem Durchmesser von 10 mm bis 14 mm erhalten wurde.

Zum Strecken der PS-Filme wurde eine Pinzette mit flachen, ungeriffelten Griffflächen verwendet. Die PS-Probe wurde an einem Ende aufgenommen und vom anderen Ende beginnend so auf eines der vorgeheizten Glasplättchen gegeben, dass sie etwa zur Hälfte direkt auflag und anhaftete. Dann wurde der Film über das von der Pinzette gehaltene Ende mit einem möglichst kleinen Winkel zur Ebene der Heizplatte in die Länge gezogen. Zur Verdeutlichung ist der Vorgang in Abbildung 3.6 illustriert.

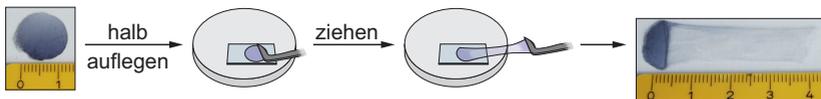


Abbildung 3.6: Das Vorgehen zur Ausrichtung von SWNTs in PS-Filmen sowie Bilder einer Probe vor und nach dem Strecken mit cm-Skala.

3.5 UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektren im ultravioletten (UV), sichtbaren (Vis) und nahinfraroten (NIR) Spektralbereich wurden mit einem Cary 5000-Spektrometer (Varian bzw. Agilent) aufgenommen. Flüssige Proben wurden in Quarzglas-Ultra-Mikro-Küvetten mit 10 mm Schichtdicke (105.250-QS, Hellma Analytics) untersucht. Waren die Proben zu konzentriert, um die Spektren innerhalb des Dynamikumfangs des Geräts aufzulösen, wurde mit reinem Lösungsmittel verdünnt. Vor Datenauftragung und -auswertung wurden entsprechende Lösemittelspektren abgezogen.

Feste Filme oder Proben auf Substraten wurden auf einem passenden Halter befestigt. Zur Durchführung polarisationswinkelabhängiger Messungen wurde ein drehbares Glan-Thompson-Prisma hinter dem Filmhalter aufgestellt und mit doppelseitigem Klebeband an dessen Rückseite fixiert. Letzteres war nötig, um die für reproduzierbare Ergebnisse nötige Positionsstabilität des Prismas zu gewährleisten. Der Aufbau in der Probenkammer des Spektrometers ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben. Für jeden Polarisationswinkel wurde ein entsprechendes Hintergrundspektrum ohne Probe gemessen, welches anschließend von den Probenspektren abgezogen wurde.

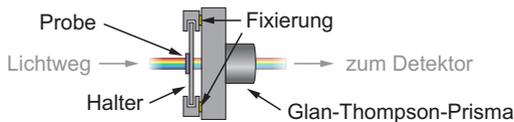


Abbildung 3.7: Messanordnung zur Aufnahme polarisationswinkel aufgelöster Absorptionsspektren.

3.6 Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie

Der zur Aufnahme polarisationswinkelabhängiger Photolumineszenz- (PL-) und Raman-Spektren verwendete Aufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Als primäre Anregungsquelle diente ein Halbleiterlaser mit einer Zentralwellenlänge von 568 nm (Sapphire 568, Coherent). Dessen linear polarisierter Lichtstrahl wurde mithilfe einer variablen Wellenplatte (Berek's Variable Wave Plate, Newport)

zirkular polarisiert. Durch einen nachgestellten Linearpolarisator (LPVIS100, Thorlabs) konnte so zur Anregung linear polarisiertes Licht mit beliebig und schnell einstellbarer Polarisationssebene verwendet werden. Der Laserstrahl wurde anschließend von einem Kantenfilter (568 nm RazorEdge[®], Semrock) in Richtung eines 10 \times -Objektivs (MPlan N, Olympus) gelenkt und mit diesem auf die Probe fokussiert.

Für PL-Experimente mit Anregung im UV kam eine Intensilight-Quecksilberdampfampe (Nikon) zum Einsatz. Direkt an deren Faserausgang wurde ein 2 mm-Farbglasfilter (UG11, Schott) platziert. Anschließend wurde das Licht mit einer Linse kollimiert und durch ein drehbares Glan-Thompson-Prisma die gewünschte Polarisationssebene gewählt. Über einen dielektrischen UV-Spiegel (LINOS, Qioptiq, Schwerpunktwellenlänge = 380 nm) wurde der Strahl auf dasselbe Objektiv wie der Laser gelenkt.

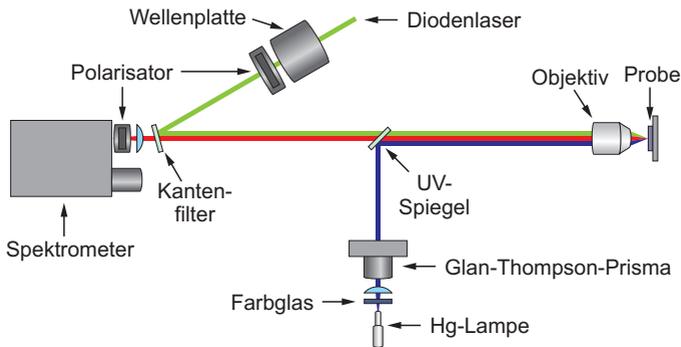


Abbildung 3.8: Aufbau zur polarisationswinkelabhängigen Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie.

Je nach zu untersuchender Probe wurde hinter dem Objektiv ein entsprechender Probenhalter angebracht. Flüssigkeiten wurden in Quarzglaszküvetten (105.250-QS, Hellma Analytics) vermessen, während feste Proben auf einen in drei Raumrichtungen verschiebbaren Halter montiert wurden. Emittiertes bzw. gestreutes Licht wurde über das 10 \times -Objektiv gesammelt, durch den UV-Spiegel sowie den Kantenfilter transmittiert und mit einer Linse auf den Eingangsspalt eines Spektrometers fokussiert. Vor dem Spektrometereingang befand sich ein weiterer Polarisator (LPVIS050, Thorlabs) sowie bei PL-Messungen ein

NIR-Langpass-Filter (FGL850, Thorlabs). Das Spektrometer selbst bestand aus einem Acton Advanced SP2500A-Polychromator (Princeton Instruments) mit 300 Linien/mm-Gitter und einer Pixis 256 BR-Kamera (Princeton Instruments).

Zur besseren spektralen Auflösung von Raman-Signalen hätte auch ein Gitter mit 1800 Linien/mm verwendet werden können. Da in dieser Arbeit aber die polarisationsabhängigen Intensitäten der Banden und nicht deren exakte Form und Lage von Belang waren, wurde zugunsten einer niedrigeren Anregungsleistung und kürzeren Messzeit (maximal 350 μW bei 5 s pro Spektrum) das 300 Linien/mm-Gitter verwendet. Beides wirkt einer lichtinduzierten Beschädigung der Proben entgegen.

Für einfache Messungen wurden die Transmission von Anregungs- und Detektionspolarisator senkrecht zur Tischebene eingestellt. Bei polarisationswinkelaufgelösten Experimenten wurde die Position des Polarisators vor dem Spektrometer festgehalten, während die Polarisationsebene des Anregungslichts schrittweise verändert wurde. Vor Aufnahme eines Spektrums wurde die Leistung des Anregungslichts zwischen Objektiv und Probe kontrolliert und gegebenenfalls so angepasst, dass für alle Winkeleinstellungen dieselbe Anregungsleistung verwendet wurde. Zudem wurde sichergestellt, dass polarisationswinkelabhängige Unterschiede im UV-Anregungsspektrum vernachlässigbar waren.

Alternativ hätte auch die Einstellung des Detektionspolarisators variiert werden können, was eine Überprüfung der Lichtleistung überflüssig gemacht hätte. Doch zum einen war dieser schwieriger zugänglich und zum anderen hätten dann polarisationsabhängige Detektor- und Gittereffizienzen berücksichtigt werden müssen. Letzteres wäre mit großen Unsicherheiten bei der Datenauswertung verbunden gewesen und entfiel automatisch, da jeweils nur senkrecht zur Tischebene polarisierte Spektren aufgenommen wurden.

3.7 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente wurden mit einer in Abbildung 3.9 skizzierten Messanordnung zum zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen (*engl.* time-correlated single photon counting, TCSPC) durchgeführt.

Als Anregungsquelle konnte entweder eine photonische Superkontinuumfaser (SCG-800, Newport) verwendet werden, welche mit einem 80 MHz-Titan:Saphir-

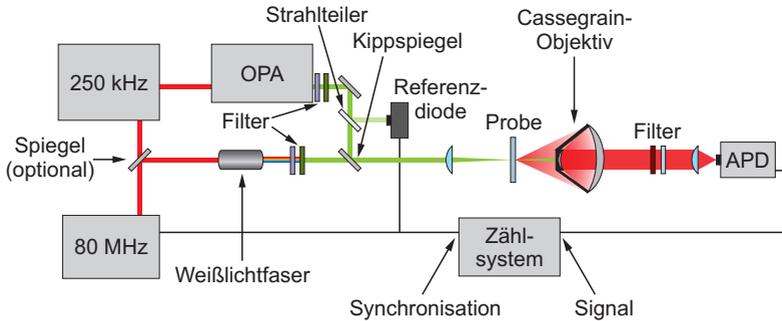


Abbildung 3.9: TCSPC-Aufbau für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen.

Laser (Vitesse, Coherent) betrieben wurde. Aus dem entstandenen Weißlichtkontinuum wurde dann zuerst mit einem Infrarotspiegel (FM01, Thorlabs) der NIR-Anteil entfernt. Anschließend wurde das verbleibende Spektrum mit einem 570 nm-Bandpassfilter mit einer Halbwertsbreite (*engl.* full width at half maximum, FWHM) von 10 nm (FB570-10, Thorlabs) weiter eingengt und zur Anregung verwendet.

Alternativ konnte der 80 MHz-Oszillator als Eingangslaser für einen regenerativen 250 kHz-Verstärker (RegA 9050, Coherent) eingesetzt werden. Zur Anregung diente ein 10 W-Festkörperlaser (Verdi V10, Coherent). Die verstärkten Laserimpulse wurden anschließend zum Betreiben eines optisch-parametrischen Verstärkers (*engl.* optical parametric amplifier, OPA) des Typs OPA 9450 (Coherent) verwendet. Für die Anregung der Proben wurden hinter dem OPA-Ausgang ein Kurzpassfilter (FES0650, Thorlabs) sowie ein Bandpassfilter (FB570-10, Thorlabs) platziert und die Zentralwellenlänge des Signal-Strahls wurde auf 570 nm eingestellt. Die spektrale FWHM des so erhaltenen Lichts betrug ca. 10 nm. Über einen 98:2-Strahlteiler wurde zusätzlich eine Referenzphotodiode beleuchtet.

Unabhängig von der Anregungsquelle wurde das Laserlicht mit einer 150 mm-Linse auf eine 2 mm-Küvette (100-QS, Hellma Analytics) mit der entsprechenden flüssigen Probe fokussiert. Zum Sammeln des Fluoreszenzlichts sowie zum Blockieren der Laser wurde ein reflektives 36 \times -Cassegrain-Objektiv (Newport) verwendet. Dahinter wurde ein 950 nm-Langpass- und ein 1000 nm-Kurzpassfilter (FEL0950 bzw. FES1000, jeweils von Thorlabs) angebracht. Über eine 35 mm-Linse wurde

das emittierte Licht auf eine Lawinenphotodiode (*engl.* avalanche photodiode, APD) der PDM-Reihe von MPD fokussiert.

Zur elektronischen Signalerfassung wurde ein HydraHarp 400-System (PicoQuant) verwendet. Die Synchronisation des Zählsystems mit der Laserrepetitionsrate wurde bei Anregung über die Superkontinuumfaser mit dem vom 80 MHz-Oszillator ausgegebenen Referenzsignal durchgeführt. Bei Verwendung des 250 kHz-Systems wurde dafür die oben erwähnte, über den Strahlteiler beleuchtete Photodiode verwendet. Details zur elektronischen Funktionsweise des TCSPC-Systems finden sich in der Dissertation von Schöppler.¹⁵⁷

Um die Geräteantwortfunktion (*engl.* instrument response function, IRF) zu bestimmen, wurde statt einer SWNT-Probe eine tensidstabilisierte Dispersion von Polystyrolkügelchen eingesetzt. Bei Verwendung der photonischen Faser wurde statt Infrarotspiegel und 570 nm-Bandpass ein 980 nm-Bandpass (FB980-10, Thorlabs) verwendet. Für die IRF des 250 kHz-Systems wurde ein Teil des verstärkten Laserlichts vor dem OPA mit einem 70:30-Strahlteiler umgelenkt und auf ein Saphirplättchen fokussiert. Dadurch entstand ein Weißlicht-Superkontinuum, welches kollimiert, durch einen 980 nm-Bandpassfilter spektral beschnitten und zur Aufnahme der IRF verwendet wurde. Zum Betreiben der Referenzdiode wurde weiterhin das 570 nm-Ausgangslicht des OPA verwendet.

4 Präparation von Nanorohr-Polyfluoren-Dispersionen und -Filmen

4.1 Einführung und Motivation

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, lassen sich SWNTs bis heute nicht vollkommen selektiv in Bezug auf Durchmesser, elektrische Leitfähigkeit und elektronische Eigenschaften synthetisieren. Deshalb ist häufig eine weitere Aufreinigung des SWNT-Materials erforderlich, besonders wenn dieses in elektronischen Bauteilen verwendet werden soll.^{10,11,18,19}

Zur Trennung halbleitender und metallisch leitender SWNTs oder zur selektiven Anreicherung bestimmter (n,m) -Chiralitäten unter Erhaltung der chemischen und elektronischen Struktur wurden verschiedene nichtkovalente Verfahren entwickelt, welche z. B. auf Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU),^{158–160} Chromatographie^{161–165} oder Löslichkeit in unterschiedlich polaren Phasen^{166,167} beruhen. Diesen Methoden gemein ist, dass jeweils in einem ersten Schritt die SWNTs unselektiv dispergiert werden und anschließend eine entsprechende Trennung nach den gewünschten Kriterien erfolgt.

Eine Alternative hierzu bietet die selektive Dispergierung von SWNTs mit π -konjugierten Polymeren. Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, werden die im Rohmaterial vorliegenden SWNT-Bündel durch Scherkräfte aufgebrochen und die Reaggregation einzelner SWNTs durch Polymeradsorption verhindert. Nach dieser Behandlung können übrige Aggregate durch Zentrifugation abgetrennt werden und in der Dispersion bleiben nahezu ausschließlich isolierte SWNTs zurück. Teilweise werden aber verschiedene Nanorohrtypen unterschiedlich gut stabilisiert, was dann zu einer Anreicherung bestimmter Chiralitäten in der flüssigen Phase führt.^{18,19,67}

Wegweisend für diese Art der Probenaufbereitung waren die 2007 erschienenen Publikationen von Chen *et al.*³⁰ und Nish *et al.*²⁹ In ihnen wurde erstmals ge-

zeigt, dass mit PFO als Dispergieradditiv (7,5)-SWNTs nahezu monodispers, bzw. bei Verwendung eines anderen SWNT-Rohmaterials, ein Gemisch aus wenigen halbleitenden SWNTs isoliert werden kann. Außerdem wurden weitere Polyfluorenderivate getestet, welche unter anderem zur Anreicherung von (10,5)-SWNTs führten. In einem kurz darauf von Hwang *et al.*¹⁶⁸ veröffentlichten Artikel wurde dargelegt, dass sowohl die Selektivität der Polymere als auch die Gesamtkonzentration an dispergierten SWNTs stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängen und die beiden Größen gegensätzlich zueinander verlaufen. Derselbe Trend gilt für die Polymerkonzentration. Je höher diese ist, umso mehr SWNTs können dispergiert werden, aber umso weniger spezifisch ist die Stabilisierung.^{169,170}

Der Einfluss des SWNT-Rohmaterials auf die Zusammensetzung der finalen Dispersion wird besonders durch einen Vergleich der Studien von Ozawa *et al.*³¹ und Mistry *et al.*³² deutlich. So können aus CoMoCAT[®]-Material, welches SWNTs mit Durchmessern von weniger als 1 nm enthält, mit PFO-BPy (6,5)-SWNTs mit mehr als 95 % Reinheit in Bezug auf die SWNT-Chiralitätsverteilung isoliert werden.³¹ Bei Verwendung größerer SWNTs werden mit demselben Polymer zwar hauptsächlich halbleitende Nanoröhren stabilisiert, diese jedoch nahezu unselektiv.³²

Dass nicht nur die Struktur des Polymerrückgrats, sondern auch die Länge der Seitenketten entscheidend für die Dispergierungseffizienz und Selektivität ist, wurde ebenfalls von Nish *et al.* gezeigt²⁹ und von Gomuyila *et al.* in einer systematischen Untersuchung bestätigt.³³ So verschiebt sich mit der Länge der Alkylketten die Verteilung der SWNTs hin zu solchen mit größeren Durchmessern.

Da zudem das Molekulargewicht des eingesetzten Polymers^{171–173} sowie die Temperatur während der Dispergierung¹⁷⁴ die endgültige Probenzusammensetzung beeinflussen, lässt sich festhalten, dass die selektive Stabilisierung von SWNTs durch konjugierte Polymere ein sehr komplexer Prozess ist. Nachvollziehbar ist jedoch der von Jakubka *et al.* geäußerte Gedanke, dass die eigentliche Entbündelung durch Scherkräfte unselektiv ist und chiralitätsspezifische Reaggregationsgeschwindigkeiten für die entsprechenden SWNT-Verteilungen in den Dispersionen verantwortlich sind. Diese lassen sich wiederum auf unterschiedliche Oberflächenbedeckungsgrade der SWNTs mit Polymer zurückführen.¹⁷³

Neben weiteren Polyfluorenen^{168,171,175–177} wurden auch andere konjugierte Polymerklassen, wie z. B. Polycarbazole,^{177,178} Polyphenylene^{168,179} und Poly-

thiophene^{180–182} zur SWNT-Dispergierung eingesetzt. Meist zeigen diese ebenfalls eine hohe Tendenz zur Stabilisierung halbleitender Nanoröhren, ihre Selektivität in Bezug auf einzelne Chiralitäten ist aber weniger ausgeprägt.

Wie schon erwähnt, wurden halbleitende SWNT-PF-Komplexe bereits in elektronischen Bauteilen im Labormaßstab eingesetzt.^{17,34–41} Um deren Herstellung weiter optimieren zu können, sind allerdings größere Mengen gut aufgereinigter und konzentrierter SWNT-PF-Dispersionen sowie einfache und verlässliche Verfahren zur Verarbeitung nötig. Diesen Herausforderungen widmet sich das vorliegende Kapitel. In Abschnitt 4.2 wird die Hochskalierung typischer Ansätze zur Präparation von SWNT-PFO-BPy-Komplexen diskutiert und in Abschnitt 4.3 werden Experimente und Ergebnisse zur Abscheidung dieser Hybridstrukturen über Rotationsbeschichtung vorgestellt.

4.2 Hochskalierung der Ansätze

4.2.1 Allgemeines zur Dispergierung mit Ultraschall

Da die Dispergierung der SWNTs im Rahmen dieser Arbeit mit Ultraschall erfolgte, wird an dieser Stelle eine kurze Erläuterung zu den technischen Hintergründen gegeben. In dem hier verwendeten Ultraschalldesintegrator erfolgt die Erzeugung des Schallfelds über keramische Piezoelemente im sogenannten Konverter, welche durch ein elektrisches 20 kHz-Feld in Schwingung versetzt werden. Diese mechanischen Oszillationen werden durch einen Resonator oder eine Spitze, die in die zu beschallende Flüssigkeit eintaucht, verstärkt. Dabei führt die hochfrequente Bewegung zur Ausbreitung eines Schallfelds in dem entsprechenden Medium (siehe Abbildung 3.2 und 4.1).^{183,184}

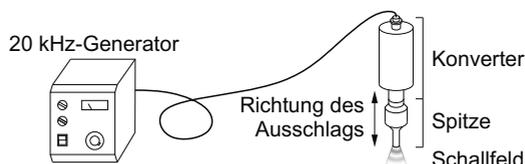


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Komponenten des Ultraschalldesintegrators und Erzeugung des Schallfelds.

Das Aufbrechen der SWNT-Aggregate findet allerdings nicht über eine direkte Wechselwirkung mit dem Ultraschallfeld statt. Vielmehr entstehen durch die Druckfluktuationen in der Flüssigkeit besonders in der Nähe von Grenzflächen oder Turbulenzen Kavitationsbläschen, welche über mehrere Schwingungszyklen bis zu einer kritischen Größe mit einem Radius im Bereich von 100 μm wachsen und anschließend kollabieren. Dies kann lokal und kurzzeitig zu Temperaturen von mehreren 1000 K sowie Drücken von ca. 1000 bar führen. Die dabei entstehenden Schockwellen und Lösemittelstrahlen führen zu hohen Scherkräften, welche zur Dispergierung von Partikeln eingesetzt werden können.^{184–186}

Die Bläschendichte und somit auch die zum Auftrennen von Aggregaten freigesetzte Energie hängt von der Intensität I_{Schall} des akustischen Felds ab. Diese ist direkt unterhalb der Desintegratorspitze besonders groß, aber seitlich davon nahezu vernachlässigbar.^{183,184} Für eine effiziente Beschallung sollte demnach für größere Flüssigkeitsmengen auch eine Spitze mit größerem Durchmesser verwendet werden. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass aufgrund des Zusammenhangs

$$I_{\text{Schall}} = \frac{P_{\text{Des}}}{A_{\text{Tip}}} \quad (4.1)$$

zum Aufrechterhalten von I_{Schall} die vom Desintegrator abgegebene Leistung P_{Des} der Spitzenfläche A_{Tip} entsprechend angepasst werden muss.¹⁸⁴ Im Umkehrschluss bedeutet das, dass bei gegebener Maximalleistung ein Kompromiss zwischen effektiv beschalltem Volumen und Ultraschallintensität getroffen werden muss.

4.2.2 Diskussion einer Referenzprobe

In Abbildung 4.2 ist das Absorptionsspektrum einer SWNT-PFO-BPy-Dispersion aus einem nach Abschnitt 3.1 verarbeiteten 15 mL-Ansatz gezeigt. Bei der Dispergierung wurde eine nahezu unbenutzte 5 mm-Mikrospritze verwendet, die Beschallungsdauer betrug 7 h und zur Aufnahme des Spektrums in einer 10 mm-Küvette wurde die Probe mit Toluol auf 1/10 verdünnt. Durch die hier verwendeten, gut etablierten Prozessbedingungen eignet es sich als Referenzspektrum, welches für Vergleiche mit Spektren von Proben aus 200 mL-Ansätzen herangezogen werden kann.

Analog zu Ozawa *et al.*³¹ zeichnet sich die der Abbildung zugrunde liegende Probe durch einen sehr hohen Anteil an (6,5)-SWNTs aus. Dies ist an den

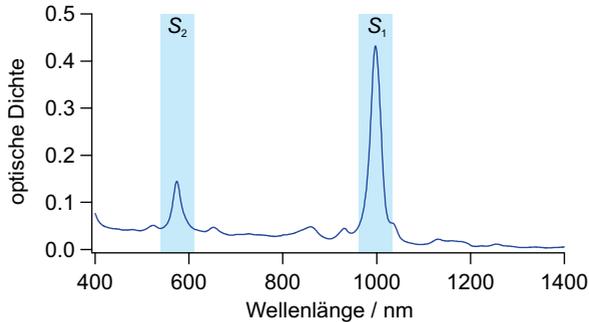


Abbildung 4.2: Absorptionsspektrum einer (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Dispersion aus einem 15 mL-Ansatz. Die Probe wurde zum Vermessen in einer 10 mm-Küvette um den Faktor 10 verdünnt.

beiden dominierenden Absorptionsbanden bei 574 nm und 997 nm zu erkennen, welche sich den S_2 - bzw. S_1 -Übergängen von (6,5)-SWNTs zuordnen lassen.^{21,31} Unter der Verwendung der von Schöppler *et al.* bestimmten Oszillatorstärke des S_1 -Übergangs⁷⁶ und einer FWHM von 26 nm, welche aus dem hier gezeigten Spektrum bestimmt wurde, ergibt sich für die unverdünnte Probe eine Massenkonzentration von (7.0 ± 1.6) mg/L (6,5)-SWNTs.

Nach der abschließenden Zentrifugation konnten etwa (10 ± 1) mL SWNT-Dispersion gewonnen werden, was (70 ± 23) μ g (6,5)-SWNTs entspricht. Wird unter Berufung auf Herstellerangaben davon ausgegangen, dass die 7.5 mg des eingesetzten Rohmaterials zu 45 % aus (6,5)-SWNTs bestanden,¹⁸⁷ ergibt sich für diese eine Ausbeute von (2.1 ± 0.7) %.

4.2.3 Dispergierung von 200 mL-Ansätzen

Ein gesetztes Ziel dieser Arbeit war es, herauszufinden, ob unter Verwendung eines 3/4"-*High Gain Horns* anstelle einer 5 mm-Mikrospitze und einer Ansatzgröße von 200 mL statt 15 mL Proben erhalten werden können, welche in Reinheit und Konzentration der gerade diskutierten entsprechen. Hierfür wurde ein entsprechend großes Volumen des Probengemisches mit dem *High Gain Horn* und den im Abschnitt 3.1 angegebenen Einstellungen beschallt, wobei zu verschiedenen Zeitpunkten jeweils 500 μ L Rohdispersion entnommen und analog zu

den 15 mL-Ansätzen zentrifugiert wurden. Die jeweiligen Überstände wurden aufgenommen und um einen Faktor 10 verdünnt. Die anschließend erhaltenen Absorptionsspektren und der Konzentrationsverlauf sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

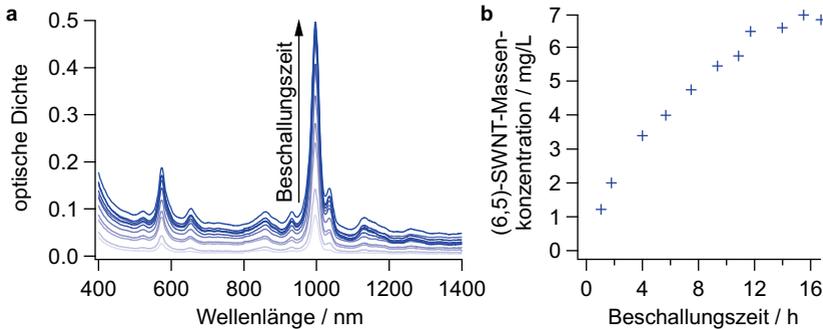


Abbildung 4.3: a Absorptionsspektren von SWNT-Dispersionen aus einem 200 mL-Ansatz in Abhängigkeit der Beschallungszeit. Die Proben wurden zum Vermessen in einer 10 mm-Küvette um den Faktor 10 verdünnt. b Zugehöriger Konzentrationsverlauf der unverdünnten Proben.

Es ist zu sehen, dass zwar ebenfalls (6,5)-SWNT-Massenkonzentrationen im Bereich von 7 mg/L erreicht werden können, hierfür aber statt 7 h etwa 16 h Beschallungszeit nötig sind. Die Fläche unter dem 3/4"-High Gain Horn beträgt 2.8 cm^2 , während die unter der 5 mm-Mikrospitze 0.20 cm^2 beträgt. Das sich daraus ergebende Verhältnis von 14:1 ist vergleichbar zu dem Volumenverhältnis des 200 mL- zum 15 mL-Ansatz von 13.3:1. Somit sind die unterschiedlichen Beschallungszeiten nicht durch abweichende Verhältnisse von Spitzenfläche zu Probenvolumen zu erklären. An dieser Stelle würde es sich anbieten, die jeweils an die Proben abgegebenen Ultraschalleistungen P_{Des} sowie -intensitäten I_{Schall} zu vergleichen, jedoch gestaltet sich deren exakte Bestimmung allgemein schwierig.^{183,184}

Generell gilt:

$$I_{\text{Schall}} \propto p_A^2 \quad (4.2)$$

wobei p_A die Amplitude des akustischen Drucks ist.¹⁸⁴ Als einfach verfügbares, relatives Maß bietet sich hierfür die Amplitude des Spitzenausschlags an.¹⁸⁸ Aus zur Verfügung stehenden Datenblättern kann für die verwendeten Desintegra-

toreinstellungen eine maximale Amplitude von $160 \mu\text{m}$ für die Mikrospitze bzw. $110 \mu\text{m}$ für das *High Gain Horn* abgeschätzt werden.¹⁸⁹ Daraus folgt für das Verhältnis der Schallintensitäten I_{Schall} und wegen des nahezu gleichen Verhältnisses von Spitzenfläche zu Probenvolumen auch für die Leistungen P_{Des} bei den beiden unterschiedlichen Präparationsmethoden:

$$\frac{(160 \mu\text{m})^2}{(110 \mu\text{m})^2} \approx 2 : 1 \quad (4.3)$$

Das entspricht wiederum in etwa dem umgekehrten Verhältnis der Beschallungszeiten. Somit liegt die Vermutung nahe, dass bei den hier verwendeten Bedingungen und einem konstanten Verhältnis von Desintegratorspitzenfläche zu Probenvolumen zur Isolierung von (6,5)-SWNTs eine geringere Schallintensität durch eine dazu umgekehrt proportional längere Prozessdauer kompensiert werden kann. Für eine Verifizierung wären aber systematische, zeitabhängige Versuchsreihen mit unterschiedlichen Ultraschalleistungen nötig. Durch Variation der Ansatzgrößen könnte zudem eine Korrelation zwischen Spitzenfläche und Volumen untersucht werden.

Interessant ist hierbei ein Vergleich mit einer Studie von Yang *et al.* zur Entbündelung von Kohlenstoffnanoröhren mit Tensiden.¹⁹⁰ In dieser konnte gezeigt werden, dass die Konzentration dispergierter SWNTs von der zugeführten Ultraschallenergie pro Volumen E_{Schall} abhängt. Diese ist wiederum proportional zu $P_{\text{Des}} \cdot t$, wobei t die Beschallungsdauer ist. Zwar handelt es sich um eine Untersuchung zur unselektiven Entbündelung mit kleinen Molekülen und nicht wie hier um eine selektive Dispergierung mit Polymeren, dennoch scheinen die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten dieselben zu sein: Maßgeblich für die Konzentration isolierter SWNTs ist nicht allein P_{Des} oder t , sondern die im Verhältnis zum Volumen abgegebene Energie E_{Schall} , welche beide Größen gleichermaßen berücksichtigt.

Eine genauere Betrachtung von Abbildung 4.3b lässt eine Sättigung der Konzentration isolierter (6,5)-SWNTs bei etwa 7 mg/L erahnen. Ein qualitativ analoges Verhalten wurde zwar auch beim Einsatz von PFO als Dispergieradditiv beobachtet, jedoch nicht näher diskutiert.¹⁹¹ An dieser Stelle kann aber wieder auf Studien zu tensidstabilisierten SWNTs zurückgegriffen werden.^{190,192–194} Die mit der Beschallungszeit zunehmend stagnierende Entbündelung wurde auf eine

gleichzeitig stattfindende Reaggregation zurückgeführt, sodass beide Prozesse in Konkurrenz zueinander stehen.^{192,193} Die Tatsache, dass von Yang *et al.*¹⁹⁰ und Hefner¹⁹⁴ trotz ähnlicher SWNT-Rohmaterialkonzentrationen deutlich dichtere Dispersionen erhalten werden konnten, als es hier mit PFO-BPy der Fall war, sowie die hier abgeschätzte Ausbeute von nur ca. 2 % isolierten (6,5)-SWNTs deuten darauf hin, dass speziell bei der selektiven Entbündelung mit Polyfluorenen die während der Beschallung stattfindende Reaggregation stark ausgeprägt ist. Dies steht wiederum im Einklang zu der Vermutung von Jakubka *et al.*,¹⁷³ dass die Selektivität für bestimmte SWNT-Chiralitäten auf unterschiedliche Reaggregationsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Letztere kann nur dann einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Probe haben, wenn sie zumindest für weniger gut stabilisierte SWNTs auf einer Zeitskala stattfindet, welche kleiner oder gleich derjenigen des Aufbrechens der Aggregate ist.

4.2.4 Beschädigungen während der Dispergierung

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Behandlung von Kohlenstoffnanoröhren mit Ultraschall sowohl zum Auseinanderbrechen der Röhren als auch zur Erzeugung von Defekten in deren Kohlenstoffgerüst führen kann.^{75,194–199} Beide Effekte beeinflussen die elektronischen Eigenschaften der Röhren, was sich wiederum auf deren Eignung in Halbleiterbauelementen auswirken kann. Aufgrund der Tatsache, dass Exzitonen in SWNTs einerseits mobil sind, andererseits an Defekten oder Röhrenden nichtstrahlend zerfallen können, bietet sich die vom optisch aktiven S_1 -Exziton ausgehende Photolumineszenz (PL) der SWNTs als gut zugängliche, relative Messgröße für deren Integrität an.^{81–84,87,199}

Zur Aufnahme der PL-Spektren wurden die unterschiedlich lange beschallten Proben so verdünnt, dass ihre optische Dichten am Maximum der S_1 -Absorptionsbande bei 10 mm Schichtdicke zwischen 0.15 und 0.2 lagen. Da bei den verwendeten Küvetten die optische Weglänge in den Proben bei den PL-Messungen nur 2 mm betrug und zudem das Signallicht frontal zur Einstrahlrichtung statt senkrecht dazu aufgesammelt wurde (siehe Abbildung 3.8), können innerer Filtereffekt und Reabsorption vernachlässigt werden.¹²¹ Durch die resonante Anregung des S_2 -Zustands der (6,5)-SWNTs konnten nahezu störungs- und untergrundfreie Emissionsspektren dieser Röhren erhalten werden.

In Abbildung 4.4a sind die normierten PL-Spektren der Proben dargestellt und es lässt sich eine schwache, mit der Dauer der Ultraschallbehandlung zunehmende Rotverschiebung und Verbreiterung der Emissionsbanden erahnen. Durch die Anpassungen von Lorentzkurven an die Daten konnte diese Vermutung bestätigt werden, was schon ein erster Hinweis auf eine kavitationsbedingte Veränderung der SWNTs ist und in Abbildung 4.4b zusammen mit den zeitlich abnehmenden, relativen PL-Quantenausbeuten gezeigt ist. Letztere wurden berechnet, indem die Flächen unter den nicht normierten PL-Spektren zwischen 960 nm und 1040 nm durch die optischen Dichten der S_1 -Absorptionsbanden der verdünnten Proben geteilt wurden. Für eine bessere spektrale Untergrundkorrektur der Absorptionsspektren wurde dabei wiederum eine Anpassung mit Lorentzkurven vorgenommen. Anschließend wurden die erhaltenen, relativen PL-Quantenausbeuten durch deren Maximalwert geteilt.

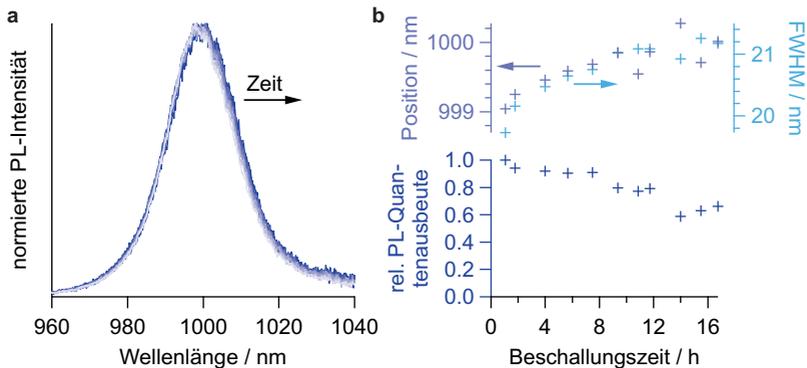


Abbildung 4.4: **a** Normierte SWNT-PL-Spektren und **b** Positionen und FWHMs der Banden sowie relative PL-Quantenausbeuten in Abhängigkeit der Beschallungszeit.

Eine mit der Beschallungszeit abnehmende PL-Quantenausbeute wurde bereits bei mit PFO dispergierten SWNTs beobachtet. Dabei sank diese innerhalb der ersten zwei Stunden besonders stark und schien danach nahezu konstant zu bleiben. Als Grund dafür wurde hauptsächlich eine Verkürzung der Röhren angeführt.^{169,191} Dies steht zunächst im Widerspruch zu den Daten in Abbildung 4.4b. Hier wird die Quantenausbeute über das komplette Zeitfenster reduziert,

wobei es den Anschein hat, dass speziell bei längerer Beschallung die Minderung überproportional ist.

Für die Untersuchung von Gao *et al.*¹⁶⁹ können einerseits das kürzere experimentelle Zeitfenster von nur 4 h und andererseits deutlich geringere Schallintensitäten als mögliche Begründung der Unterschiede genannt werden. Bei den Experimenten von Mouri *et al.*¹⁹¹ war die Beschallungszeit ähnlich wie bei den hier diskutierten Daten. Aus den vorhandenen Informationen kann aber geschlossen werden, dass die verwendeten Schallfeldstärken etwas geringer waren. Zudem wurden keine Angaben zum beschallten Volumen gemacht, sodass hier möglicherweise mit einem kleinen Verhältnis von Spitzenfläche zu Volumen gearbeitet wurde und somit die pro Einheitsvolumen und -zeit abgegebene Ultraschallenergie geringer war, was einer Streckung der Zeitachse des Quantenausbeuteverlaufs gleichkommt. Alternativ ist im Fall von kleinen Volumina eine hohe Energiedichte denkbar, sodass die hier beobachtete Entwicklung bei Mouri *et al.*¹⁹¹ innerhalb von 2 h stattfand. Dann wäre allerdings bei den in Abbildung 4.4b gezeigten Daten ein Abflachen des Verlaufs zu erwarten gewesen, was aber nicht ersichtlich ist. Somit scheint diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich zu sein.

Wird von tendenziell schonenderen Ultraschallbedingungen in den oben erwähnten Studien^{169,191} ausgegangen, können die unterschiedlichen Verläufe der Quantenausbeuten dadurch erklärt werden, dass in dieser Arbeit der schnelle Abfall zu Beginn aufgrund zu weit auseinander liegender Datenpunkte nicht beobachtet werden konnte, während in den anderen Arbeiten die Dispergierung beendet wurde, bevor das weitere Absinken bei längeren Zeiten eintrat. Somit kann Abbildung 4.4b auch so interpretiert werden, dass innerhalb der ersten 2 h die Quantenausbeute stark absinkt, anschließend nahezu konstant bleibt und nach ca. 8 h beginnt, stärker abzunehmen.

An dieser Stelle bietet sich nochmals ein Vergleich zu der Arbeit von Hefner an tensidstabilisierten SWNTs an.¹⁹⁴ Dort wurde beobachtet, dass zu Beginn der Ultraschallbehandlung die PL-Quantenausbeute erst ansteigt und bei längeren Beschallungszeiten wieder abfällt. Da bei diesen Proben große SWNT-Bündel durch eine einfache Tisch- statt einer Ultrazentrifugation entfernt wurden, enthielten diese zum Teil noch kleinere SWNT-Aggregate, welche wiederum niedrigere Quantenausbeuten als isolierte Röhren zeigen.^{16,22–24} Hefner erklärt den Verlauf dadurch, dass anfänglich die Isolierung einzelner SWNTs aus Aggregaten

für einen kontinuierlichen Nachschub relativ unbeschädigter Röhren und somit zu einem Anstieg der Quantenausbeute führt. Da mit fortschreitender Zeit die Entbündelung zunehmend stagniert, überwiegt später die Beschädigung bereits isolierter SWNTs, was dann zur zunehmenden defektinduzierten PL-Löschung führt.¹⁹⁴

In den hier verwendeten Proben kann davon ausgegangen werden, dass sich nach Zentrifugation hauptsächlich einzelne SWNTs in den Dispersionen finden.^{168,169,191} Demnach kann der Quantenausbeuteverlauf analog zum Modell in Abbildung 4.5 wie folgt interpretiert werden: Der anfangs starke, auf ein Auseinanderbrechen der Röhren zurückführbare Abfall wurde aufgrund der zeitlichen Distanz der Datenpunkte nicht aufgelöst. Anschließend halten sich die schnelle SWNT-Verkürzung und langsamere -Beschädigung die Waage mit der Isolierung einzelner, relativ unbeschädigter SWNTs aus größeren Aggregaten, was zu einer zeitlich nur langsam abnehmenden Quantenausbeute führt. Kommt die weitere Entbündelung und somit der Nachschub an nahezu unversehrten Röhren mit der Zeit zum Erliegen, dominiert zunehmend die schallbedingte Beschädigung den Quantenausbeuteverlauf, was sich in einem stärkeren Rückgang äußert.

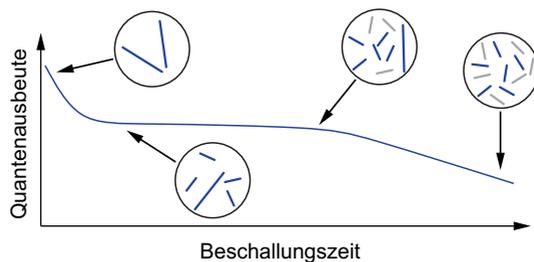


Abbildung 4.5: Erklärungsdiagramm zum Verlauf der PL-Quantenausbeute mit der Beschallungszeit. SWNTs mit wenigen und vielen Defekten sind in blau bzw. grau dargestellt.

Der Einfluss des Ultraschalls auf die SWNT-Qualität kann weiterhin im Rahmen des Modells der diffusionslimitierten Kontaktlöschung analysiert werden. Wird davon ausgegangen, dass Exzitonen größtenteils nichtstrahlend an Löschzentren zerfallen, wobei mit letzterem sowohl Gitterdefekte als auch Röhrenden

gemeint sind, so gilt für die PL-Quantenausbeute Φ_{PL} :⁸³

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{\pi}{2[Q]^2 D \tau_{\text{rad}}} \quad (4.4)$$

$[Q]$ ist dabei die Löschtendichte auf den SWNTs, D der Exzitonendiffusionskoeffizient und τ_{rad} die strahlende Lebensdauer. Da hier keine absoluten Quantenausbeuten zur Verfügung stehen, folgt aus Gleichung (4.4) für die relative Löschtendichte $[Q]_{\text{rel}}$:

$$[Q]_{\text{rel}} \propto \frac{1}{\sqrt{\Phi_{\text{PL,rel}}}} \quad (4.5)$$

wobei $\Phi_{\text{PL,rel}}$ die relative PL-Quantenausbeute ist. Die in Abbildung 4.6 dargestellte Auftragung von $[Q]_{\text{rel}}$ gegen die Beschallungszeit zeigt einen nahezu konstanten Verlauf bis etwa 8 h und anschließend einen überproportional starken Anstieg. Dies steht wiederum im Einklang zum oben diskutierten Verlauf der PL-Quantenausbeute und der Vermutung, dass dieser auf verschiedenen Zeitabschnitten jeweils durch die Verkürzung, Entbündelung sowie Beschädigung der SWNTs maßgeblich beeinflusst wird. Unklar ist der Verlauf vor dem ersten Datenpunkt. Nach der hier geführten Diskussion und den Ergebnissen von Gao *et al.*⁴⁷ sowie Mouri *et al.*¹⁹¹ wäre zu erwarten, dass im Anfangsbereich deutlich weniger Löschtentren vorhanden sind und diese innerhalb der ersten Stunde stark zunehmen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es zwar durchaus möglich ist,

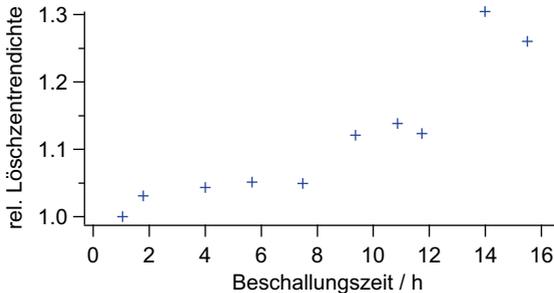


Abbildung 4.6: Relative Löschtendichte in Abhängigkeit der Beschallungsdauer.

in einem einzelnen Ansatz (6,5)-SWNTs im mg-Maßstab durch selektive Dispergierung mit PFO-BPy zu isolieren. Doch zeigen Ausbeute und Unversehrtheit der Röhren wie erwartet einen gegenläufigen Trend mit zunehmender Dauer der Ultraschallbehandlung. Somit muss im Zweifel ein von der weiteren Verwendung der Proben abhängiger Kompromiss gefunden werden.

4.3 Filmabscheidung durch Rotationsbeschichtung

4.3.1 Das Prinzip der Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung ist ein in der Halbleitertechnik und Mikroelektronik etabliertes Verfahren zur Abscheidung dünner, gleichmäßiger Schichten auf flachen Substraten. Es basiert auf der Idee, dass sich eine Lösung eines schwer flüchtigen Stoffes, welche sich in der Mitte eines rotierenden Substrats befindet, durch die von der Drehbewegung induzierten Zentrifugalkraft nach außen hin ausbreitet. Verdunstet nun währenddessen das Lösemittel, so bleibt, wie in Abbildung 4.7 skizziert, ein dünner Film der gelösten Substanz zurück.^{200,201}

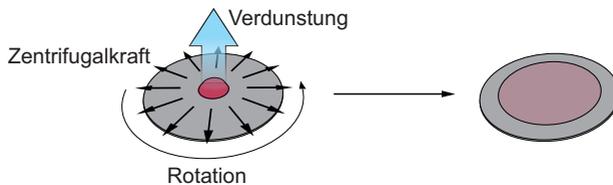


Abbildung 4.7: Das Prinzip der Filmabscheidung durch Rotationsbeschichtung.

Die Dicke und Morphologie der resultierenden Schicht hängt in komplexer Weise von der molaren Masse und der Konzentration des gelösten Stoffes, der Viskosität der Lösung, der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels, der Drehgeschwindigkeit des Substrats und den Substrat-Lösemittel- sowie Substrat-Stoff-Wechselwirkungen ab. Etablierte Modelle zur Abschätzung der Schichtdicke sind meist nur für Polymerlösungen verfügbar, deren Konzentrationen Größenordnungen über denen der hier verwendeten SWNT-PF-Dispersionen liegen.^{200,201} Deshalb wurden die nachfolgend gezeigten Ergebnisse mit einer heuristischen Herangehensweise erarbeitet.

4.3.2 Präparation von Nanorohrfilmen

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von SWNTs gestaltet sich die Präparation homogener, reiner Nanorohrfilme aus flüssiger Phase schwierig. Der Zusatz von Löslichkeitsvermittlern, wie z. B. konjugierten Polymeren, wirkt sich dabei positiv auf die Verarbeitbarkeit der Dispersionen aus.²⁰² Andererseits können zu große Mengen dieser Zusätze zu Leistungseinbußen führen, wenn die Filme später in elektronischen Bauteilen eingesetzt werden.³⁹ Aus diesem Grund sind die nach Abschnitt 3.2 und 3.3.2 filtrierte und redispersierte SWNT-PFO-BPy-Dispersionen potenziell geeignete Ausgangsproben. Ihr Polymeranteil ist groß genug, um die SWNTs ausreichend lang vor Reaggregation zu schützen, aber zwei bis drei Größenordnungen geringer als in den unfiltrierten Proben.

Abbildung 4.8 zeigt normierte Absorptionsspektren einer solchen Dispersion und eines aus dieser Probe nach Abschnitt 3.3.2 präparierten Netzwerkfilms. Das Massenverhältnis von SWNTs zu PFO-BPy beträgt etwa 1:3.5, allerdings ist eine genaue Angabe schwierig, da die Bestimmung über die Höhe der PFO-BPy-Absorptionsbande erfolgt, diese aber mit SWNT-Absorptionssignalen überlappt, welche unter anderem dem S_3 -Exziton sowie Übergängen ins Kontinuum freier Ladungsträger zugeordnet werden können.^{21,25–27} Der steile Anstieg im Filmspektrum ab ca. 300 nm zu kleineren Wellenlängen hin ist auf das Glassubstrat zurückzuführen, welches in diesem Bereich stark absorbiert und schwer aus dem

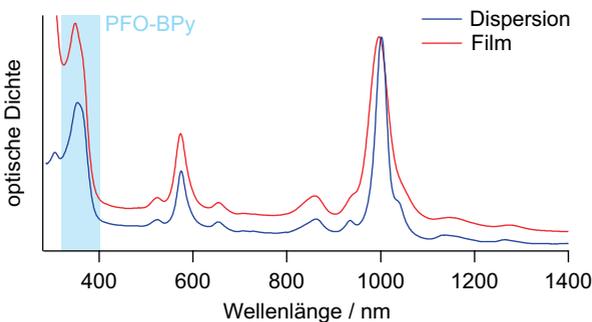


Abbildung 4.8: Normierte Absorptionsspektren einer filtrierte SWNT-PFO-BPy-Dispersion und eines über Rotationsbeschichtung hergestellten Netzwerkfilms. Im hellblau unterlegten Bereich ist die PFO-BPy-Absorptionsbande zu sehen.

Spektrum zu entfernen war.

Aus einem Vergleich der beiden Spektren geht hervor, dass die Banden im SWNT-Film deutlich verbreitert sind. Während die FWHM der S_1 -Bande in der Dispersion 27 nm beträgt, ist sie im Film 45 nm. Ähnliche Verbreiterungen wurden für Nanorohrfilme berichtet, die aus mit PFO stabilisierten Dispersionen stammten und in SWNT-Fulleren-Solarzellen eingesetzt wurden.^{37,39,52} Dieses Phänomen ist auf eine elektronische Kopplung der SWNTs untereinander zurückzuführen^{22–24} und ein erster Hinweis darauf, dass sie nicht isoliert vorliegen, sondern miteinander wechselwirken, was einen Exziton- und Ladungsträgertransport über mehrere Röhren hinweg erlaubt.

Um den Einfluss der SWNT-Konzentration auf die optische Dichte des Films zu untersuchen, wurde eine Verdünnungsreihe erstellt. Ausgehend von einer Suspension mit (0.29 ± 0.07) g/L SWNTs in Chlorbenzol wurden sieben weitere Proben präpariert, indem jeweils ein Teil der vorherigen Probe mit dem gleichen Volumen reinem Chlorbenzol gemischt wurde. Anschließend wurden, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, 40 μ L SWNT-Dispersion auf ein Glassubstrat gegeben und die Abscheidung durch Drehen mit 800 U/min für 5 min durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde gewählt, da sie schnell genug war, um auch mit der dichtesten Dispersion augenscheinlich homogene Filme zu erhalten, aber langsam genug, um auch bei verdünnteren Proben noch Banden im Absorptionsspektrum erkennen zu können. Durch die Prozessdauer von 5 min wurde sichergestellt, dass nach Beendigung keine sichtbaren Lösemittelreste mehr auf den Substraten vorhanden waren.

In Abbildung 4.9 ist die optische Dichte am Maximum der S_1 -Bande der SWNTs in den Filmen gegen die in den verwendeten Dispersionen und der jeweils zugehörigen SWNT-Massenkonzentration gezeigt. Die Ausgangswerte wurden durch Vermessen von verdünnten Proben in 10 mm-Küvetten und entsprechendes Zurückrechnen ermittelt. Von Mouri *et al.* wurde nach einer ähnlich langen Ultraschallbehandlung eine mittlere SWNT-Länge von 390 nm bestimmt.¹⁹¹ Wie in Abschnitt 4.2 bereits erläutert, ist davon auszugehen, dass in dieser Arbeit härtere Bedingungen während der SWNT-Dispergierung herrschten, sodass der Wert von Mouri *et al.* als obere Grenze angesehen werden kann. Dennoch kann er verwendet werden, um unter Zuhilfenahme der Daten von Schöppler *et al.* eine SWNT-Dichte auf den Glassubstraten abzuschätzen, welche

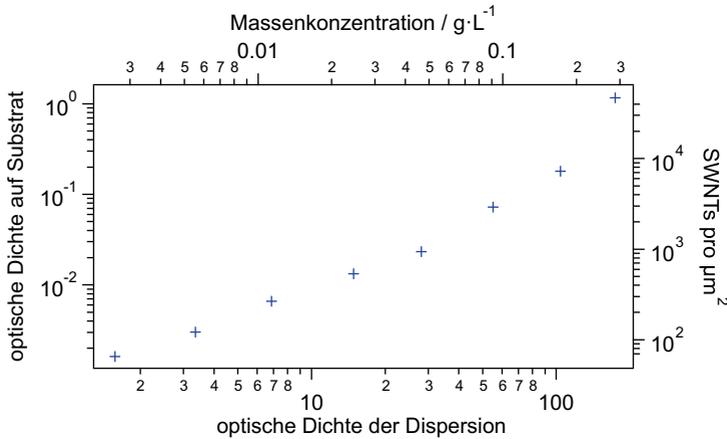


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der optischen sowie SWNT-Dichte der Filme von Massenkonzentration und optischer Dichte der Ursprungsdispersion. Letztere bezieht sich auf eine 10 mm-Küvette und wurde von verdünnten Proben zurückgerechnet.

ebenfalls in Abbildung 4.9 angegeben ist. Hierfür wird analog zur Konzentration über die FWHM, die optische Dichte OD, die Oszillatorstärke f und einer Proportionalitätskonstante B die Stoffmenge der Kohlenstoffatome pro Fläche n_C/A in mol/ μm^2 berechnet:⁷⁶

$$\frac{n_C}{A} = B \cdot \frac{\text{FWHM} \cdot \text{OD}}{f} = 5.1 \times 10^{-19} \frac{\text{mol}}{\mu\text{m}^2 \text{ nm}} \cdot \frac{45 \text{ nm} \cdot \text{OD}}{(0.010 \pm 0.002)} \quad (4.6)$$

Mit dem Wert von 88 Kohlenstoffatomen pro nm für (6,5)-SWNTs,⁷⁶ der durchschnittlichen Röhrenlänge L von 390 nm¹⁹¹ sowie der Avogadro-Konstante N_A lässt sich die Anzahl der SWNTs pro μm^2 N_{SWNT}/A ermitteln:

$$\frac{N_{\text{SWNT}}}{A} = \frac{n_C}{A} \cdot \frac{N_A}{88 \text{ nm}^{-1} \cdot L} = \text{OD} \cdot (4.0 \pm 0.8) \times 10^4 \mu\text{m}^{-2} \quad (4.7)$$

Wie aus der doppelt logarithmischen Auftragung in Abbildung 4.9 hervorgeht, lässt sich der Verlauf der Filmdichte mit der Konzentration der ursprünglichen Dispersion nicht über ein Potenzgesetz beschreiben, wie es für weite Konzentrationsbereiche bei Polymerlösungen der Fall ist.²⁰³ Dabei weichen besonders die

Datenpunkte der beiden konzentriertesten Proben von einem idealen Verlauf ab. Dies könnte auf eine übermäßige Zunahme der Viskosität aufgrund von Aggregatbildung zurückzuführen sein, was auch bei gelösten Polymeren zu beobachten ist²⁰¹ und mit der Tatsache in Einklang steht, dass sehr dichte Dispersionen dazu neigen, mit der Zeit zu gelieren.

Gerade der letzte Punkt erfordert eine schnelle Verarbeitung der Proben, sofern hohe Konzentrationen benötigt werden. Allerdings zeigt Abbildung 4.10, dass es auch möglich ist, SWNTs mehrmals auf einem Substrat abzuscheiden, um so auch mit verdünnteren Dispersionen Filme mit hoher SWNT-Dichte zu präparieren. Dabei skaliert die optische Dichte auf dem Substrat nahezu linear mit der Anzahl der Beschichtungsdurchgänge.

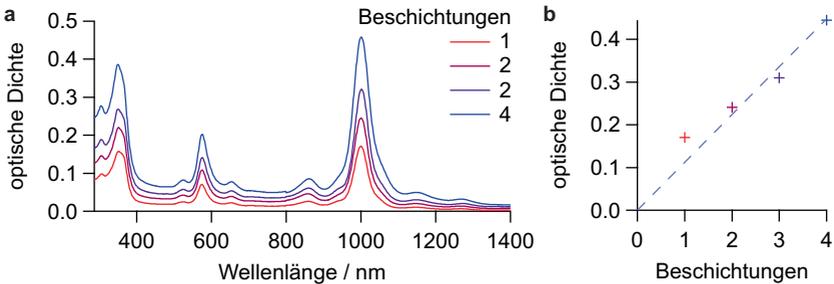


Abbildung 4.10: a) Absorptionsspektren eines Substrats nach mehrfacher Abscheidung von SWNTs durch Rotationsbeschichtung. b) Zugehörige optische Dichten der S_1 -Bande und Ursprungsgerade.

Demnach bietet es sich für Projekte, bei denen es nicht möglich ist, die SWNT-Abscheidung direkt nach der Redispergierung durchzuführen, an, eher mit verdünnten Dispersionen zu arbeiten und dabei mehrere Abscheidenvorgänge zu unternehmen.

4.3.3 Charakterisierung der Filme

Abbildung 4.11 zeigt eine von A. Muzha mit einem Rasterelektronenmikroskop erstellte Aufnahme von SWNTs auf einem mit Indiumzinnoxid (*engl.* indium tin oxide, ITO) beschichteten Substrat. Die Abscheidung erfolgte analog zu den oben diskutierten Proben aus einer SWNT-PFO-BPy-Dispersion in Chlorbenzol über

Rotationsbeschichtung. Die optische Dichte der SWNT- S_1 -Bande betrug 0.15, was etwa 6000 SWNTs pro μm^2 entspricht und somit vergleichbar zum vorletzten Datenpunkt in Abbildung 4.9 ist. Wie aus dem Bild hervorgeht, lagern sich die SWNTs bei der Abscheidung nicht in einer kontinuierlichen Schicht an, sondern bilden ein zufälliges, isotrop erscheinendes 2D-Netzwerk aus nahezu geraden, kaum gekrümmten Strängen, unter dem ITO-Kristallite zu sehen sind. Unter Berücksichtigung der abgeschätzten SWNT-Dichte lässt sich zudem schließen, dass die Nanoröhren in kleinen Bündeln und nicht einzeln vorliegen. Dies ist wiederum konsistent zu den Beobachtungen an SWNT-PF-Filmen, welche über Rakeln hergestellt wurden.^{17,39,52}

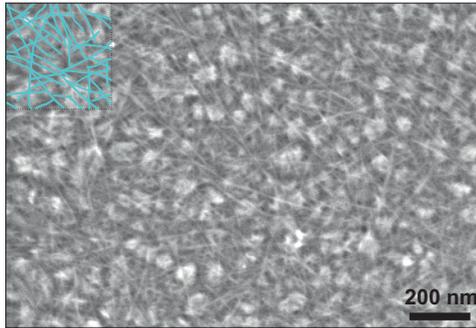


Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines SWNT-Netzwerks auf einem ITO-Substrat, erstellt und freundlicherweise überlassen von A. Muzha. Im Bereich links oben wurden einzelne Stränge von Hand nachgezeichnet.

Zur Charakterisierung der makroskopischen SWNT-Orientierung wurden, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, polarisationswinkelabhängige Absorptionsspektren des SWNT-beschichteten Glassubstrats mit einer optischen Dichte von 0.18 (vorletzter Punkt in Abbildung 4.9) in 15° -Schritten gemessen. Ausgehend von den in Abschnitt 2.4 diskutierten Zusammenhängen kann die winkelabhängige optische Dichte $OD(\theta)$ in einen zu einer Vorzugsrichtung parallelen und einen dazu senkrechten Anteil, OD_{\parallel} bzw. OD_{\perp} , zerlegt werden:

$$OD(\theta) = OD_{\parallel} \cdot \cos^2(\theta - \vartheta) + OD_{\perp} \cdot \sin^2(\theta - \vartheta) \quad (4.8)$$

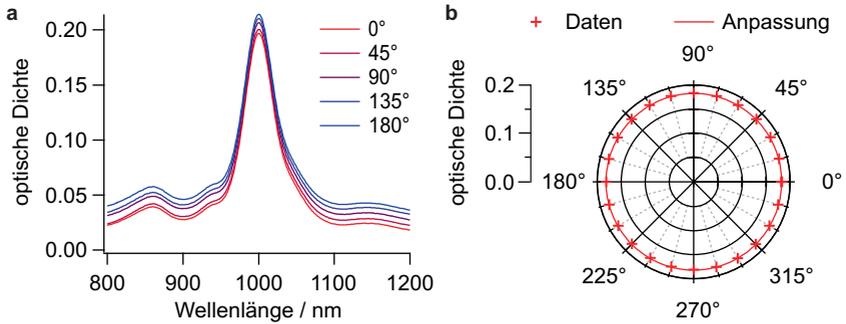


Abbildung 4.12: **a** Polarisationswinkelabhängige Absorptionsspektren eines SWNT-Netzwerks. Die Kurven wurden der Übersicht halber unterschiedlich stark verschoben. **b** Auftragung der maximalen optischen Dichten der S_1 -Bande in Polarkoordinaten und zugehörige Kurve aus Ausgleichsrechnung.

wobei θ der Winkel der Polarisationsebene des Lichts und ϑ der Winkel der Vorzugsrichtung, jeweils relativ zum Laborkoordinatensystem, ist.

In Abbildung 4.12a sind repräsentative Spektren bei unterschiedlichen Winkeln dargestellt und Abbildung 4.12b zeigt die OD(θ)-Werte der S_1 -Bande zusammen mit einer Ausgleichskurve nach Gleichung (4.8). Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen der parallelen und der senkrechten OD-Komponente gefunden werden (0.1834 ± 0.003 bzw. 0.1831 ± 0.003) und der für die Vorzugsrichtung bestimmte Winkel von $(73 \pm 51)^\circ$ ist als sehr unsicher einzustufen. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass in den über Rotationsbeschichtung präparierten SWNT-PFO-BPy-Netzwerkfilmen sowohl mikroskopisch als auch makroskopisch eine nahezu perfekt isotrope SWNT-Orientierung in der Substratebene vorliegt.

Für diverse potenzielle Anwendungen dieser Filme ist die Möglichkeit zum Energie- bzw. Ladungstransport zwischen den SWNTs essenziell. Um einen grundlegenden Einblick in die dafür benötigte elektronische Kopplung der Röhren zu erhalten, wurde als Vergleichssystem ein nach Abschnitt 3.3.3 präparierter Film verwendet, welcher zwar ebenfalls über Rotationsbeschichtung hergestellt wurde, wobei aber eine Dispersion mit einem Massenverhältnis zwischen SWNTs und PFO-BPy von etwa 1:1000 zum Einsatz kam. So kann davon ausgegangen werden, dass in der Referenzprobe kein ausgedehntes SWNT-Netzwerk vorlag.

Das Absorptionsspektrum des Films ist in Abbildung 4.13 aufgetragen und

zeigt neben den typischen SWNT-Signalen ein Interferenzmuster. Durch den Vergleich mit einem ähnlichen Film, welcher allerdings aufgrund einer inhomogeneren Oberflächenstruktur keine Interferenzbeiträge aufwies, konnte das gemessene Spektrum in einen SWNT-Absorptions- und einen Interferenzanteil zerlegt werden.

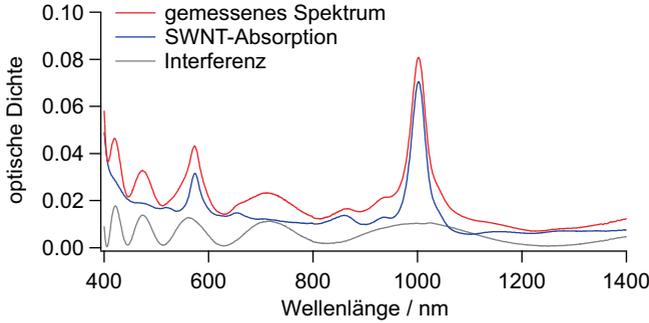


Abbildung 4.13: Gemessenes Absorptionsspektrum eines Films aus SWNTs in einer PFO-BPy-Matrix und rekonstruiertes SWNT-Spektrum sowie modelliertes Interferenzmuster.

Nach Umrechnen der Wellenlängen- in eine Frequenzskala ergibt sich für das Interferenzmuster ein mittlerer spektraler Abstand $\Delta\nu$ zwischen den Minima sowie zwischen den Maxima von $9.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Analog zu einem Fabry-Perot-Interferometer gilt auch hier:²⁰⁴

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nl} \quad (4.9)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit, n der Brechungsindex des Films und l dessen Dicke. Wird für n ein für Polyfluorene typischer Wert von etwa 1.5 angenommen,²⁰⁵ so ergibt sich nach Umstellen von Gleichung (4.9) eine Filmdicke von 1.0 μm . Dieser Wert sowie die im Vergleich zu den Netzwerkfilmen deutlich geringere FWHM der S_1 -Bande von 31 nm untermauern die Annahme, dass hier die SWNTs weitestgehend isoliert in einer PFO-BPy-Matrix eingebettet vorliegen.

Von diesem und dem Abbildung 4.12 zugrunde liegenden SWNT-Netzwerkfilm wurden, wie in Abschnitt 3.6 beschrieben, polarisationswinkelaufgelöste Raman-Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.14a sind die Spektren bei paralleler

Stellung von Anregungs- und Detektionspolarisator gezeigt. Sie weisen die für SWNTs typische D - sowie G -Bande auf, wobei das Auftreten ersterer einem Vorhandensein von Defekten zugeschrieben wird, während letztere auf Gitterschwingungen zurückgeführt wird, die ähnlich denen von Graphit sind.²⁰⁶ Der Intensitätsverlauf $I_G(\theta)$ der G -Bande mit dem Winkel θ zwischen den Polarisatoren ist in Abbildung 4.14b dargestellt. Aufgrund der elektronisch resonanten Anregung kann dieser analog zu Gleichung (4.8) mit einem parallelen Anteil $I_{G,\parallel} \propto \cos^2(\theta)$ und einem senkrechten Anteil $I_{G,\perp} \propto \sin^2(\theta)$ beschrieben werden.²⁰⁷

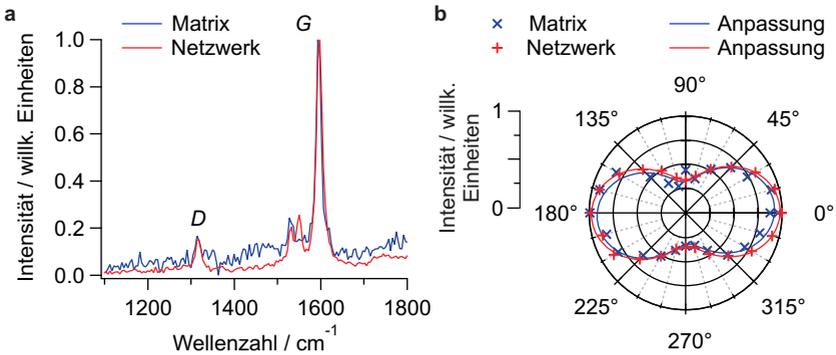


Abbildung 4.14: a) Raman-Spektren von SWNTs in PFO-BPy-Matrix und SWNT-Netzwerken. b) Polarisationswinkelabhängiger Verlauf der Intensität der G -Bande.

Die Verhältnisse von $I_{G,\parallel}$ zu $I_{G,\perp}$ sind $1:(0.35 \pm 0.06)$ sowie $1:(0.35 \pm 0.02)$ im Matrix- bzw. im Netzwerkfilm. Nach Gleichung (2.28) entspricht das einer Polarisation P von (0.48 ± 0.02) bzw. (0.48 ± 0.01) und liegt nahe an dem erwarteten Wert von 0.5 für zufällig in der Substratebene verteilte SWNTs. Daraus lässt sich schließen, dass einerseits der Messaufbau für optische Anisotropieexperimente geeignet ist und andererseits die beiden Proben bezüglich ihrer SWNT-Orientierung vergleichbar sind.

Um schlussendlich den Netzwerkfilm auf seine Befähigung zum Exzitonentransfer zwischen SWNTs hin zu untersuchen, wurden an ihm und an den in Matrix eingebetteten Röhren analog zu den Raman-Experimenten PL-Anisotropiemessungen unter resonanter Anregung des S_2 -Übergangs durchgeführt. Repräsentative Spek-

tren bei paralleler Stellung der beiden Polarisatoren und der winkelabhängige Verlauf der PL-Intensitäten $I_{PL}(\theta)$ sind in Abbildung 4.15 aufgetragen. Zudem wurde wiederum eine Ausgleichsrechnung unter Zerlegung von $I_{PL}(\theta)$ in einen parallelen und einen senkrechten Beitrag, $I_{PL,\parallel}$ bzw. $I_{PL,\perp}$, durchgeführt. Dabei gilt:

$$I_{PL}(\theta) = I_{PL,\parallel} \cdot \cos^2(\theta - \vartheta) + I_{PL,\perp} \cdot \sin^2(\theta - \vartheta) \quad (4.10)$$

wobei hier mit ϑ eine eventuelle Fehlausrichtung des Detektionspolarisators relativ zum Laborkoordinatensystem berücksichtigt wird.

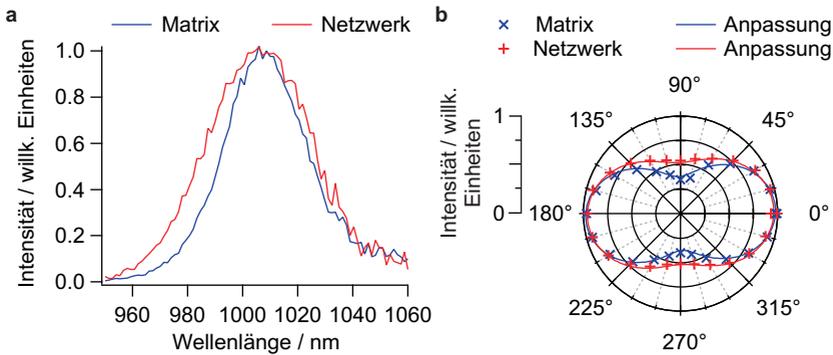


Abbildung 4.15: a) PL-Spektren von SWNTs in PFO-BPy-Matrix und SWNT-Netzwerken. b) Verlauf der PL-Intensitäten mit dem Winkel zwischen Anregungs- und Detektionspolarisator.

Für die Intensitätskomponenten der in PFO-BPy eingebetteten SWNTs ergibt sich ein Verhältnis von $1:(0.39 \pm 0.02)$, bzw. ein Wert für P von (0.44 ± 0.01) . Dieser ist kleiner als der aus den Raman-Messungen bestimmte. Er kann entweder durch eine wellenlängenabhängige Depolarisation durch optische Elemente im Aufbau verursacht worden sein oder es könnten teilweise kleine SWNT-Bündel in der Probe vorhanden gewesen sein, in denen die Röhren nicht perfekt parallel ausgerichtet waren. Dann hätte ein Exzitonentransfer zwischen SWNTs innerhalb dieser Bündel zu einer geringeren Polarisation geführt.

Im Fall des Netzwerkfilms ist das Intensitätsverhältnis $1:(0.54 \pm 0.01)$ und P ist mit (0.30 ± 0.01) merklich kleiner als bei den SWNTs in PFO-BPy-Matrix. Da aus dem Vergleich der Raman-Daten abweichende räumliche Verteilungen der

Röhren ausgeschlossen werden können und aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.11 hervorgeht, dass die einzelnen SWNT-Stränge im Netzwerk weitestgehend linear vorliegen, ist die geringere PL-Polarisation auf einen Energietransfer zwischen unterschiedlich orientierten SWNTs zurückzuführen. Das wiederum lässt diese Proben potenziell interessant für elektronische Anwendungen, z. B. in Solarzellen oder Photodetektoren, erscheinen, in denen ein Perkolationsnetzwerk zum Transport von Exzitonen oder Ladungsträgern benötigt wird.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Teilprojekts ist es gelungen, eine Vorschrift zur Präparation von PFO-BPy-stabilisierten (6,5)-SWNT-Dispersionen im 15 mL-Maßstab auf eine Ansatzgröße von 200 mL zu übertragen. Um dem größeren Volumen Rechnung zu tragen, wurde für die Beschallung statt einer Mikrospritze ein *High Gain Horn* verwendet. Es zeigte sich, dass zum Erreichen derselben Massenkonzentration isolierter (6,5)-SWNTs von ca. 7 mg/mL eine etwa doppelt so lange Prozessdauer nötig war, was auf unterschiedliche, bei der Dispergierung erreichbare Schallintensitäten zurückgeführt werden konnte. Die beobachtete Sättigung der SWNT-Ausbeute bei ca. 2 % verdeutlicht das bereits bekannte Vorliegen einer Reaggregation als Konkurrenzprozess zur Entbündelung^{190,192–194} und untermauert die Vermutung, dass dieses Zusammenspiel essenziell für die Selektivität mancher Polyfluorene im Hinblick auf die Stabilisierung bestimmter SWNT-Chiralitäten ist.¹⁷³

Durch die Untersuchung des Verlaufs der PL-Quantenausbeute mit der Beschallungsdauer und einen Vergleich zu bereits vorhandenen Studien^{169,191,194} war es möglich, ein qualitatives Modell aufzustellen, welches das Kürzen der SWNTs, deren Entbündelung und die Einführung von Defekten als während der Ultraschallbehandlung auftretende Prozesse berücksichtigt. Da es den Anschein hat, dass diese drei Effekte auf leicht unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden, kann ein Quantenausbeuteverlauf modelliert werden, der zu Beginn einen starken Abfall, dann einen relativ konstanten Bereich und anschließend ein leichtes, aber merkliches Absinken aufweist.

Für eine weitere Verifizierung dieses Modells wäre eine analoge Untersuchung

mit besonders zu Beginn der Ultraschallbehandlung kürzeren Abständen zwischen der Probennahme sowie eine zusätzlich durchgeführte Untersuchung der SWNT-Länge wünschenswert. Zudem könnte die Gesamtdauer des Experiments verlängert werden. Zur Optimierung der Versuchsvorschrift sowohl bezüglich der PL-Quantenausbeute als auch der SWNT-Ausbeute und Reinheit bietet es sich als zukünftiges Projekt an, neben den Parametern der Polymer- und SWNT-Konzentration auch das Verhältnis von Probenvolumen zu Desintegratorspitzenfläche sowie die Intensität des Schallfeldes systematisch zu variieren. Speziell zu den letztgenannten Punkten existiert nur wenig Literatur, sowohl für polymer- als auch für tensidstabilisierte SWNTs.

Ein weiteres Ziel war es, ausgehend von konzentrierten SWNT-PFO-BPy-Komplexen über Rotationsbeschichtung Netzwerkfilme herzustellen, welche potenziell in Halbleiterbauteilen eingesetzt werden können. Hierbei zeigte sich, dass die Abhängigkeit der SWNT-Dichte auf dem Substrat von der Konzentration in der Ausgangsdispersion im untersuchten Bereich nicht über ein Potenzgesetz beschrieben werden kann, wie es für viele Polymerlösungen der Fall ist.²⁰³ Dies könnte auf eine mit der SWNT-Konzentration überproportional zunehmende Viskosität und Aggregatbildung zurückzuführen sein, was auch bei gängigen Polymeren zu einer Abweichung vom idealen Verhalten führt.²⁰¹ Es konnte zudem gezeigt werden, dass als Alternative zu sehr dichten Proben verdünntere SWNT-Dispersionen verwendet werden können, wenn stattdessen mehrere Beschichtungsvorgänge durchgeführt werden.

Die so präparierten Filme zeichnen sich durch eine in der Substratebene isotrope SWNT-Verteilung aus. Über optische Anisotropieexperimente und einen Vergleich mit in PFO-BPy-Matrix eingebetteten SWNTs konnte nachgewiesen werden, dass in den Netzwerkfilmen ein Exzitonentransfer zwischen unterschiedlich orientierten Röhren möglich ist. Somit sind diese Proben geeignet für weitere Untersuchungen im Hinblick auf deren Anwendungspotenzial in makroskopischen elektronischen Bauteilen. Neben dem direkten Einsatz als Halbleiterelemente sind für die Zukunft auch detaillierte Analysen der Filmmorphologie ratsam, um auch diese optimieren zu können.

5 Exzitonendynamik in polyfluorenstabilisierten Nanoröhren

5.1 Stand der Forschung

In den Grundlagen wurde bereits erwähnt, dass die lichtinduzierte Dynamik in SWNTs durch Exzitonen dominiert wird, welche sich im Allgemeinen diffusiv entlang der Röhrenachse bewegen.^{25–27,80,87} Diese Mobilität liefert dabei eine Begründung für die große Diskrepanz der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} der S_1 -Exzitonen, welche im Bereich von 1 ns bis 10 ns liegt,^{44,57,208} und den experimentell beobachteten PL-Lebensdauern τ_{PL} von typischerweise einigen 10 ps.^{24,44–47} Analog zu Abschnitt 4.2.4 kann dieser Unterschied dadurch erklärt werden, dass der Großteil der Exzitonen zu Löschzentren diffundiert, welche sich auf den Röhren befinden, und an ihnen strahlungslos zerfällt, statt durch Fluoreszenz in den Grundzustand zu relaxieren.^{81–83,87}

Stich konnte zeigen, dass in halbleitenden SWNTs neben der direkten PL im ps-Bereich auch verzögerte Fluoreszenz (*engl.* delayed fluorescence, DF) im ns-Bereich stattfindet, wobei als Ursache für letztere die Annihilation von Triplett (T)-Exzitonen vermutet wurde.²⁰⁹ Experimentelle Hinweise für die Existenz von T -Exzitonen beruhen meist auf einer Kopplung der SWNTs mit Schwermetallen²¹⁰ oder auf der Untersuchung spektraler Signale im NIR in Kombination mit chemischer Modifizierung des Kohlenstoffgerüsts der Röhren²¹¹ bzw. unter Verwendung intensiver, gepulster Laserquellen.^{212,213} Kraus konnte jedoch eine eindeutige Triplett-Signatur in ODMR-Spektren von (6,5)-SWNTs unter kontinuierlicher Anregung beobachten.¹⁰⁷ Somit gilt als gesichert, dass T -Exzitonen eine nicht zu vernachlässigende Rolle für die Photodynamik halbleitender SWNTs spielen, was wiederum beim Einsatz nanorohrbasierter Elektronikbauteile zu berücksichtigen ist.

Ziel dieses Kapitels ist es, einerseits die Dynamik der S_1 -Exzitonen in SWNT-

PFO-BPy-Komplexen genauer zu untersuchen, wobei davon ausgegangen wird, dass durch eine höhere PL-Quantenausbeute im Vergleich zu tensidstabilisierten SWNTs⁴⁵ DF-Signale deutlicher als bei Stich²⁰⁹ aufgelöst und somit einfacher interpretiert werden können. Andererseits werden Daten von Kraus zu ODMR-Experimenten an (6,5)-SWNTs modelliert, was einen tieferen Einblick in die Wechselwirkung der T -Exzitonen untereinander ermöglicht. Insgesamt kann dadurch ein umfassendes Bild zur lichtinduzierten Dynamik in halbleitenden SWNTs erhalten werden. Teilweise finden sich die hier diskutierten Ergebnisse auch in einer Publikation von Stich *et al.*²¹⁴

5.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzexperimente

Gegenstand der Untersuchung der S_1 -Exzitonendynamik war eine (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Probe in Toluol, welche in einem 15 mL-Ansatz nach Abschnitt 3.1 präpariert wurde. Zur Reduzierung der Defektdichte auf den SWNTs wurde die Ultraschallbehandlung nur für 3.5 h statt für 7 h durchgeführt. Anschließend wurde die Probe so verdünnt, dass deren optische Dichte am Maximum der S_1 -Bande in einer 2 mm-Küvette kleiner als 0.04 war.

Die Aufzeichnung der hier gezeigten TCSPC-Daten wurde mit dem in Abschnitt 3.7 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Um eine Verzerrung der Zerfallskurven zu vermeiden, wurde sichergestellt, dass während deren Aufnahme die Zählrate des Systems unter 1 % der Repetitionsrate des jeweiligen Anregungslasers lag.¹²¹ Die Anregung der Probe erfolgte über das S_2 -Exziton, von welchem aus eine schnelle und effiziente interne Konversion zum S_1 -Exziton stattfindet.²¹⁵

5.2.1 Direkte Fluoreszenz

Für eine erste, generelle Untersuchung wurden TCSPC-Messungen mit der 80 MHz-Laserquelle bei Anregungsleistungen zwischen 8.4 μW und 235 μW durchgeführt, woraus sich im Zentrum des Anregungsfokus Fluenzen von 2.2×10^{10} bis 6.1×10^{11} Photonen pro cm^2 und Impuls ergeben.

Unter Verwendung der Werte von Schöppler *et al.*⁷⁶ und einer entsprechenden Korrektur für Halbwertsbreite und Wellenlänge lässt sich für die hier verwendete Probe ein Absorptionsquerschnitt am Maximum des angeregten S_2 -Übergangs von $(6.8 \pm 1.6) \times 10^{-18}$ cm^2 pro Kohlenstoffatom, bzw. $(6.0 \pm 1.4) \times 10^{-16}$ cm^2 pro

nm SWNT-Länge ableiten. Daraus resultiert für die höchste Anregungsleistung eine Exzitonendichte von $(3.7 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ pro Laserimpuls, was wiederum im Mittel einem Exziton auf $(2.7 \pm 0.6) \mu\text{m}$ Röhrenlänge entspricht. Letzteres ist deutlich größer als die erwartete mittlere SWNT-Länge, welche auf 390 nm abgeschätzt werden kann.¹⁹¹ Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen TCSPC-Kurven der direkten PL repräsentativ für die Dynamik einzelner, isolierter Exzitonen sind.

Zur Überprüfung dieser Vermutung sind die erhaltenen Zerfallskurven im Bereich ihres Maximums zusammen mit der Geräteantwortfunktion (IRF) normiert in Abbildung 5.1a dargestellt. Die Messkurven heben sich deutlich von der IRF ab, liegen aber nahezu perfekt übereinander. Folglich kann geschlossen werden, dass die zeitlich auflösbare Zerfallskinetik der direkten Fluoreszenz in dem hier betrachteten Bereich unabhängig von der Anregungsleistung ist.

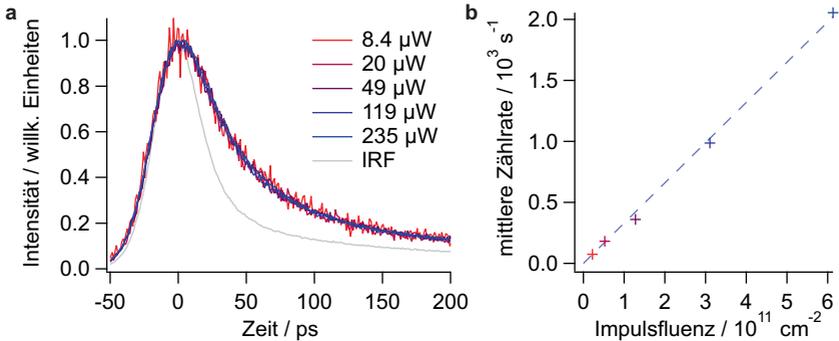


Abbildung 5.1: **a** Normierte TCSPC-Daten zum direkten PL-Zerfall von SWNT-PFO-BPy-Proben bei unterschiedlichen Anregungsleistungen. Die IRF ist in grau dargestellt. **b** PL-Photonenzählrate in Abhängigkeit der Photonenfluenz pro Laserimpuls im Zentrum des Anregungsfokus und Ursprungsgerade.

Abbildung 5.1b zeigt die zur PL-Intensität direkt proportionale mittlere Zählrate der APD in Abhängigkeit der Anregungsphotonenfluenz. Zur Berechnung der Datenpunkte wurden alle Zählereignisse eines TCSPC-Histogramms aufsummiert und durch die Messdauer dividiert. Ihr Verlauf kann zufriedenstellend über eine Ursprungsgerade beschrieben werden, sodass zudem davon ausgegangen werden kann, dass eine potenziell mögliche S_1 - S_1 -Exzitonennihilation vernachlässigt

werden kann. Andernfalls wäre ein sublineares Verhalten zu beobachten. Somit kann die zuvor geäußerte Vermutung zum Vorliegen isolierter Exzitonen bestätigt werden und für die weitere Diskussion der direkten Fluoreszenzkinetik können nichtlineare Prozesse und Exziton-Exziton-Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben.

Zur weiteren Analyse wurde an dem Datensatz aus Anregung mit 235 μW eine Anpassung mit einer einfachen Exponentialfunktion der Form

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}\right) + I_{\text{DF}} \quad (5.1)$$

und anschließender Faltung mit der gemessenen IRF durchgeführt. Dabei repräsentiert $I(t)$ die PL-Intensität zum Zeitpunkt t , I_0 die maximale direkte Fluoreszenzintensität bei $t = 0$ und τ_{eff} kann als effektive direkte Fluoreszenzlebensdauer gesehen werden, nach der der direkte Anteil von $I(t)$ auf $1/e$ von I_0 abgeklungen ist. Der Vollständigkeit halber wurde zusätzlich eine Konstante I_{DF} verwendet, welche der verzögerten Fluoreszenz Rechnung trägt. Diese ist bei dem Zeitfenster von 12.5 ns zwischen zwei Anregungsimpulsen bei späteren Zeitpunkten als konstanter Untergrund in den Daten sichtbar,²⁰⁹ aber für die Diskussion an dieser Stelle vernachlässigbar.

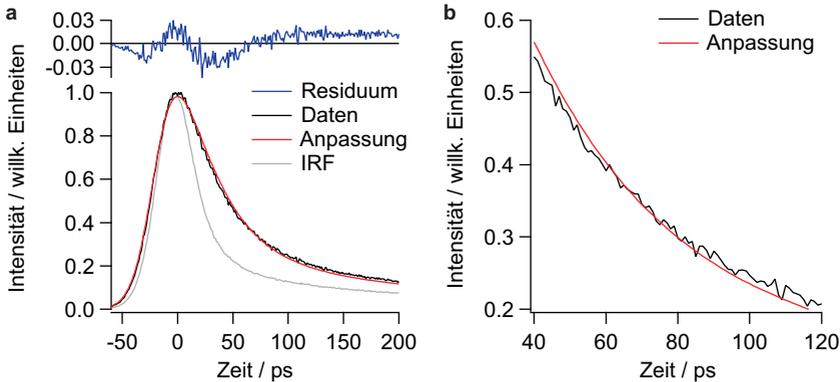


Abbildung 5.2: **a** Normierte TCSPC-Daten zum direkten PL-Zerfall polymerstabilisierter SWNTs mit Ausgleichskurve unter Annahme eines einfach exponentiellen Abklingens nach Gleichung (5.1), IRF und Residuum. **b** Vergrößerter Ausschnitt der Daten und der Ausgleichskurve.

Die beste Ausgleichskurve wurde mit $\tau_{\text{eff}} = (26.4 \pm 0.5)$ ps erhalten, allerdings zeigt eine Auftragung der Daten aus Messung und Anpassung in Abbildung 5.2a merkliche Abweichungen um $t = 0$. Diese spiegeln sich auch im Residuum wider, welches eine klare Struktur enthält, die nicht nur aus Rauschen besteht. Ein genauere Vergleich der Kurven in Abbildung 5.2b lässt erkennen, dass kurz nach $t = 0$ die Messdaten systematisch unterhalb und bei längeren Zeiten oberhalb der Ausgleichskurve liegen. Dies deutet auf ein gestreckt exponentielles Abklingverhalten hin, wie es analog zu Abschnitt 2.3.3 für die Rekombination von Exzitonen an stationären Fallen oder Löschzentren erwartet wird.

Demnach bietet es sich an, die Ausgleichsrechnung statt mit Gleichung (5.1) mit einer auf der Theorie von Balagurov und Vaks¹¹⁷ basierenden Funktion durchzuführen, wie sie von Rodriguez, Auerbach und McPherson verwendet wurde:^{119,120}

$$I(t) = I_0 \cdot \frac{16}{\pi} \left(\frac{k_q t}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[-k_i t - 3 \left(\frac{k_q t}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \right] + I_{\text{DF}} \quad (5.2)$$

k_q ist dabei die Rate des Exzitonenzerfalls an zufällig auf einem 1D-Gitter verteilten Löschzentren (*engl.* quenching sites) und k_i vereint alle von den Störstellen unabhängigen und damit intrinsischen Zerfallswege wie z. B. strahlende Rekombination oder ISC.

Wie Abbildung 5.3a zeigt, lässt sich der direkte PL-Zerfall sehr gut unter Zuhilfenahme von Gleichung (5.2) beschreiben. Das wird auch aus dem Residuum ersichtlich, welches fast ausschließlich aus Rauschen besteht. Für k_q wurde ein Wert von (0.50 ± 0.05) ps⁻¹ erhalten, für k_i ergab sich $(7.3 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ ps⁻¹. Letzteres entspricht einer intrinsischen Lebensdauer τ_i von (0.14 ± 0.01) ns. Diese ist deutlich länger als der oben bestimmte Wert für τ_{eff} von (26.4 ± 0.5) ps, allerdings liegt sie etwa eine Größenordnung unter der erwarteten strahlenden Lebensdauer τ_{rad} .^{44,57,208}

Um den Einfluss von k_i auf die Ausgleichskurve zu untersuchen, wurde die Anpassung nochmals durchgeführt, allerdings wurde dabei der Wert auf 1×10^{-3} ps⁻¹ festgesetzt, was einer angemessenen Untergrenze für τ_{rad} von 1 ns entspricht. In diesem Fall stieg k_q auf (0.75 ± 0.05) ps⁻¹ und Abbildung 5.3b zeigt, dass die erhaltene Ausgleichskurve die TCSPC-Daten besser als die aus einer einfachen exponentiellen Anpassung resultierende beschreibt (vgl. Abbildung 5.2a). Al-

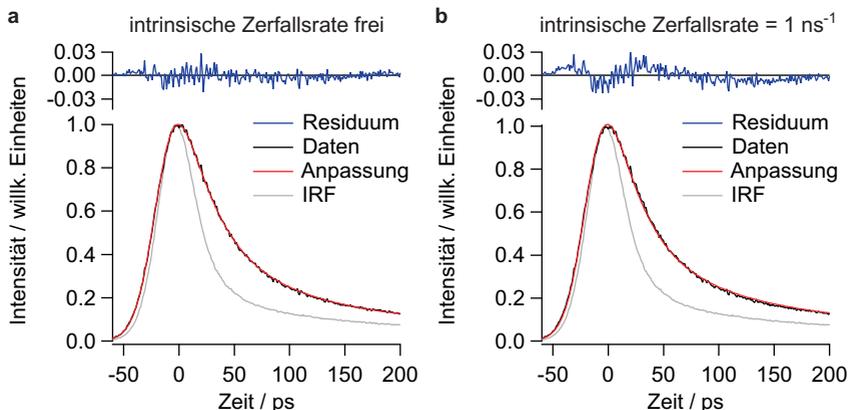


Abbildung 5.3: TCSPC-Messdaten und Ausgleichskurven unter Berücksichtigung zufällig verteilter Löschzentren nach Gleichung (5.2). **a** Ausgleichsparameter sind frei. **b** k_i ist fest auf 1 ns^{-1} gesetzt.

lerdings beinhaltet das Residuum im Gegensatz zu Teilabbildung **a** merkliche systematische Abweichungen von der Nulllinie. Demnach bleibt festzustellen, dass die Rekombination an Löschzentren wohl den mit Abstand wichtigsten Zerfallskanal für Exzitonen darstellt, was wiederum die Validität des Modells zum diffusionslimitierten Kontaktlöschens⁸³ stützt. Zudem scheinen weitere nicht-strahlende Prozesse immer noch deutlich schneller zu verlaufen, als der strahlende Übergang der S_1 -Exzitonen in den Grundzustand.

Eine exakte Angabe der jeweiligen Anteile von löschzentreninduziertem bzw. -unabhängigem Zerfall an den gesamten Exzitonereaktionen gestaltet sich aufgrund der unterschiedlichen Zeitverläufe der beiden Kanäle schwierig. Allerdings kann eine Abschätzung gemacht werden, indem aus den bestimmten Werten für k_q und k_i mit Gleichung (5.2) der zeitliche PL-Verlauf ohne IRF-Beitrag simuliert wird. Eine Ausgleichsrechnung mit einem einfachen exponentiellen Abklingverhalten nach Gleichung (5.1) liefert eine genäherte, mittlere Lebensdauer τ_m von $(18.2 \pm 0.5) \text{ ps}$ bzw. eine mittlere Zerfallsrate $k_m = (5.49 \pm 0.15) \times 10^{-2} \text{ ps}^{-1}$. Aus dem Verhältnis von k_i zu k_m ergibt sich ein genäherter Anteil der intrinsischen Reaktionen von $(13 \pm 1) \%$ und daraus wiederum ein Beitrag von $(87 \pm 1) \%$ für den Zerfall an stationären Löschzentren. Die Unsicherheiten von $\pm 1 \%$ ergeben

sich dabei aus denen von k_i und k_m und anschließendem Aufrunden.

Ob die eben gemachten Angaben physikalisch sinnvoll sind, lässt sich durch eine Abschätzung der PL-Quantenausbeute Φ_{PL} überprüfen. Wird für die strahlende Rekombination eine Rate $k_{\text{rad}} = (6.3 \pm 1.1) \times 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$ angenommen,⁸³ ergibt sich aus dem Verhältnis von k_{rad} zu k_i ein Anteil der Fluoreszenz am gesamten löschzentrenunabhängigen Zerfall von $(8.6 \pm 0.9) \%$. Die daraus resultierenden $(1.1 \pm 0.2) \%$ für Φ_{PL} liegen in einem typischen Bereich für PF-stabilisierte SWNTs.^{44,191} Demnach kann gefolgert werden, dass trotz der eingesetzten Näherungen die bestimmten Anteile von k_q und k_i die tatsächlichen Beiträge angemessen wiedergeben.

Für ideale Löschzentren, deren Wirkung zwar lokal begrenzt ist, an denen Exzitonen aber bei Kontakt ausnahmslos zerfallen, gilt für die Rate k_q :^{119,120}

$$k_q = \frac{x_Q^2 \pi^2 \nu}{2} = \frac{[Q]^2 \pi^2 D}{2} \quad (5.3)$$

mit x_Q als Stoffmengenanteil der Löschzentren und ν als Bewegungsrate der Exzitonen. Alternativ können die Löschzentrendichte $[Q]$ und der Exzitonendiffusionskoeffizient D verwendet werden. Im Fall von SWNT-PFO-Komplexen wurde von Mouri *et al.* $D \approx 10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten,¹⁹¹ was sich mit dem von Hertel *et al.* angegebenen Wert von $D = (10.7 \pm 0.4) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für tensidstabilisierte Röhren deckt.⁸³ Unter Verwendung dieser Literaturdaten ergibt sich nach Auflösen von Gleichung (5.3) die Dichte $[Q]$ zu $(9.7 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, was im Durchschnitt in etwa einem Löschzentrum pro 100 nm Röhrenlänge entspricht.

Die mittlere Größe defektfreier SWNT-Segmente ist deutlich kleiner als die geschätzte durchschnittliche SWNT-Länge von einigen 100 nm.¹⁹¹ Ob dieser Befund auf die Ultraschallbehandlung oder auf bereits zuvor bestehende Löschzentren zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. In Untersuchungen von Hefner¹⁹⁴ und Gokus²¹⁶ wurde zumindest die Erkenntnis geäußert, dass das hier verwendete CoMoCAT[®]-Material im Vergleich zu anderen SWNT-Rohprodukten herstellungsbedingt relativ defektreich ist. Somit ist zu erwarten, dass die Werte für k_q und $[Q]$ durch die Prozessführung von der Synthese bis zur Aufreinigung der SWNTs beeinflusst werden können. Insgesamt verdeutlichen diese beiden Parameter die diffusive Natur der Exzitonen sowie den großen Einfluss der Probenbeschaffenheit auf die Photodynamik in halbleitenden SWNTs.

5.2.2 Verzögerte Fluoreszenz

Wie schon im letzten Abschnitt erwähnt, tritt in den TCSPC-Messungen mit dem 80 MHz-System die verzögerte Fluoreszenz (DF) als konstantes Signal auf.²⁰⁹ Die Kurven in Abbildung 5.4 entstammen demselben Datensatz wie die in Abbildung 5.1. Um den Einfluss der Anregungsleistung auf das DF-Signal zu überprüfen, wurde für die unten gezeigte Auftragung von den Rohdaten jeweils ein experimentell bestimmter, konstanter Wert abgezogen, um Dunkelzählereignissen Rechnung zu tragen. Anschließend wurde über zehn Datenpunkte gemittelt und jede Zerfallskurve durch ihr Maximum geteilt. Ab ca. 2 ns ist jeweils ein sich deutlich von der IRF abhebendes, gleichbleibendes DF-Signal zu sehen, dessen relative Intensität dabei unabhängig von der Anregungsleistung zu sein scheint. Wird von den Daten noch eine Konstante abgezogen, die dem IRF-Untergrund entspricht, ergibt sich als Mittelwert aus allen Messungen ein Anteil der DF am Gesamtsignal von $(8 \pm 2) \%$, was sich mit den $(7 \pm 2) \%$ deckt, die Stich für tensidstabilisierte (6,5)-SWNTs bestimmt hat.²⁰⁹

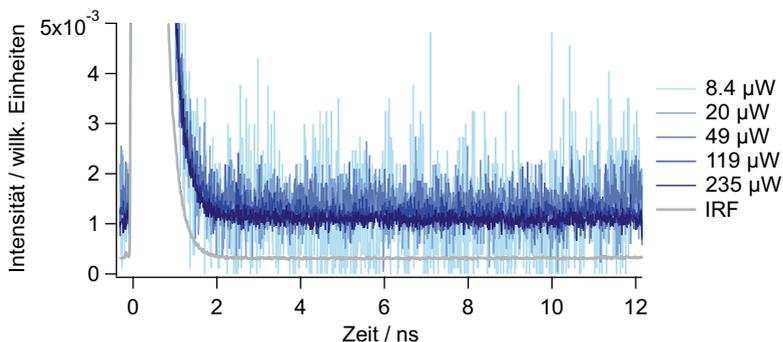


Abbildung 5.4: Verzögerte Fluoreszenz als leistungsunabhängiges, konstantes Signal in TCSPC-Daten bei Anregung mit dem 80 MHz-System. Die Skala der Intensitätsachse ist relativ zum Maximum.

Als Ursache der DF (siehe auch Abschnitt 2.3.4) kann analog zu Stich²¹⁴ hier ebenfalls die Rekombination freier Ladungsträger ausgeschlossen werden. Zwar ist bekannt, dass in halbleitenden SWNTs auch in Abwesenheit entsprechender Akzeptoren freie Elektron-Loch-Paare durch Photoanregung entstehen können, deren Quantenausbeute liegt aber vermutlich im einstelligen Prozentbereich.^{51,217,218}

Wird nun noch berücksichtigt, dass die Ladungsträgerrekombination statistisch gesehen zu 25 % über Singulett- und zu 75 % über Triplett-Zustände erfolgt,^{104,219} ist es unmöglich, damit einen PL-Beitrag von etwa 8 % zu erklären.

Somit ist die DF maßgeblich auf das Vorhandensein langlebiger Exzitonen zurückzuführen. Sämtliche Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, deshalb kann unter Berücksichtigung der energetischen Aufspaltung der optisch aktiven und inaktiven S_1 -Zustände^{57–59} davon ausgegangen werden, dass eine interne Konversion zwischen diesen problemlos möglich ist. Da hierfür keine Spinumkehr vonnöten ist, ist zu erwarten, dass diese Prozesse zu schnell verlaufen, um in dem gegebenen 12.5 ns-Zeitfenster ein konstantes Signal zu erzeugen. Zudem müssten dunkle S_1 -Exzitonen deutlich langlebiger als helle sein, was nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.2.1 nur über eine deutlich geringere Mobilität oder eine Resistenz gegenüber Löschzentren zu erklären wäre.

Als wahrscheinlichster Grund für die DF kann demnach eine Rückbesetzung des hellen S_1 -Zustands durch T_1 -Exzitonen gesehen werden. Diese kann prinzipiell unimolekular über thermisch aktiviertes ISC oder über eine bimolekulare Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) verlaufen.¹²² Letzteres aufgrund einer fehlenden Leistungsabhängigkeit des relativen DF-Anteils an der gesamten PL auszuschließen wäre etwas voreilig. Bei einer entsprechend langen T -Lebensdauer und hohen T -Ausbeute kann TTA schon bei geringen Anregungsfluenzen so effizient werden, dass andere Zerfallskanäle vernachlässigbar werden. In diesem Fall würde sich wie hier ein leistungsunabhängiges Verhältnis von DF zu direkter PL zeigen.

Ein Anstoß für weitere Überlegungen ergibt sich aus Abschnitt 5.2.1. Demnach zerfallen ca. 87 % der S_1 -Exzitonen an Löschzentren. Fände der Übergang direkt in den S_0 -Grundzustand statt, so ergäbe sich bei einer Quantenausbeute der direkten PL von $\Phi_{\text{PL}} \approx 1$ % eine Triplett-Ausbeute Φ_{T} von maximal 12 %. Für einen DF-Anteil von etwa 8 % müsste die S_1 -Rückbesetzung aus dem T_1 -Zustand nahezu vollständig verlaufen. Mit thermisch aktiviertem ISC wäre das vielleicht noch möglich. Für den Fall, dass TTA der Ursprung der DF ist, würde das bedeuten, dass die Spinstatistiknäherung, nach der der Übergang in den S_1 -Zustand nur zu 25 % erfolgt,^{104–107} nicht zutreffen kann. Dementsprechend sollte hier die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Erzeugung von T -Exzitonen maßgeblich an Löschzentren stattfindet. Hier bietet sich ein Verweis auf eine theoretische Studie von Habenicht und Prezhdo an,²²⁰ welche eine durch

Defekte oder Matrixeinflüsse lokal erhöhte ISC-Rate in SWNTs vorhersagt.

Zur weiteren Untersuchung der DF wurden TCSPC-Messungen unter Verwendung des 250 kHz-Systems als Anregungsquelle durchgeführt. Die verwendete Laserleistung von 100 μW entspricht einer Impulsfluenz von 8.3×10^{13} Photonen pro cm^2 . Bei der daraus resultierenden Exzitonendichte von $(5.0 \pm 1.2) \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ kann davon ausgegangen werden, dass der Zerfall der S_1 -Exzitonen durch Singulett-Singulett-Annihilation dominiert wird.^{80,209} Da die T -Lebensdauer aber im Bereich von 20 μs bis 40 μs liegen dürfte¹⁰⁷ und somit deutlich größer als das 4 μs -Zeitfenster zwischen zwei Anregungsimpulsen sein sollte, sind T - T -Wechselwirkungen auch unter diesen experimentellen Bedingungen möglich, selbst wenn pro Anregungsereignis nach S_1 - S_1 -Annihilation nur ein Exziton pro SWNT bzw. pro defektfreiem Segment übrig bleibt.

Das Langzeitverhalten der in Abbildung 5.5 gezeigten Zerfallskurve lässt sich phänomenologisch über ein Potenzgesetz der Form $I_{\text{DF}}(t) = A \cdot t^{-\varepsilon}$ beschreiben, wobei $I_{\text{DF}}(t)$ die von der Zeit t abhängige DF-Intensität ist. Für ε wird ein Wert von -0.45 erhalten. Als Erklärung dafür könnten Reaktionen subdiffusiver T -Exzitonen in Betracht kommen. In diesem Fall wäre die statistische T -Bewegung eingeschränkt und der mittlere quadratische Abstand der Exzitonen zu ihrem Ursprungsort, $\langle x^2(t) \rangle$, wäre im Gegensatz zu Gleichung (2.8) nicht direkt proportional zu t , sondern zu t^α , wobei $0 < \alpha < 1$ gilt.²²¹⁻²²³

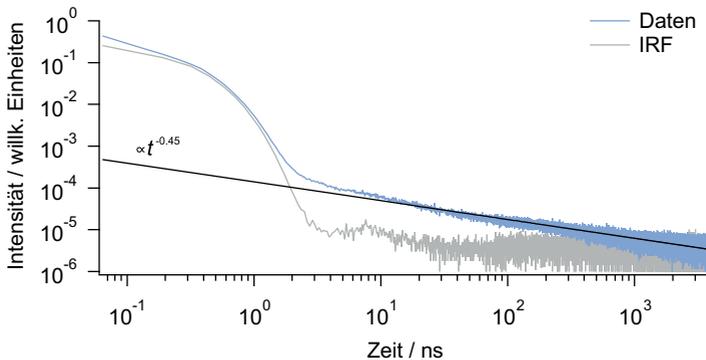


Abbildung 5.5: Gesamter SWNT-Fluoreszenzzerfall bei Anregung mit 250 kHz Repetitionsrate, IRF und Modellkurve mit $t^{-0.45}$ -Abhängigkeit.

Bei tensidstabilisierten SWNTs wurde ein DF-Verlauf gefunden, der proportional zu t^{-1} ist.²⁰⁹ Das würde bedeuten, dass die T -Exzitonendiffusion in diesen Proben deutlich ungehinderter als in den hier untersuchten SWNT-PFO-BPy-Komplexen verlaufen würde. Einerseits scheinen aber S_1 -Exzitonen normal zu diffundieren^{80,100} und ihre Diffusionskoeffizienten sind in polaren⁸³ und unpolaren¹⁹¹ Medien sehr ähnlich, wenn nicht sogar gleich. Andererseits wäre intuitiv zu erwarten, dass die Exzitonendiffusion in tensidstabilisierten Proben aufgrund der stark polaren und damit lokal sehr unterschiedlichen Umgebung eher gehindert ist als in PF-stabilisierten SWNTs. Zudem bleibt bei dem Potenzgesetz der deutlich in der IRF zu sehende Untergrund unberücksichtigt. Dementsprechend liegt die Vermutung nahe, dass die Zerfallskurve nur scheinbar einen $t^{-0.45}$ -Verlauf aufweist und sich hinter ihr ein anderes Zerfallsgesetz verbirgt, welches auf normal diffundierende T -Exzitonen zurückgeht.

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse von erneuten Ausgleichsrechnungen ab 100 ns. Dabei wurde jeweils über 100 Datenpunkte gemittelt und ein konstanter Intensitätswert von 3.55×10^{-6} willkürlichen Einheiten berücksichtigt, der dem mittleren Langzeitwert der IRF entspricht. Wird wiederum ein Potenzgesetz verwendet, ergibt sich der Exponent zu -0.78 ± 0.01 (Abbildungsteil **a**). Zum einen weicht der Wert stark von den für eine reine TTA erwarteten -1.5 ab,¹²⁵

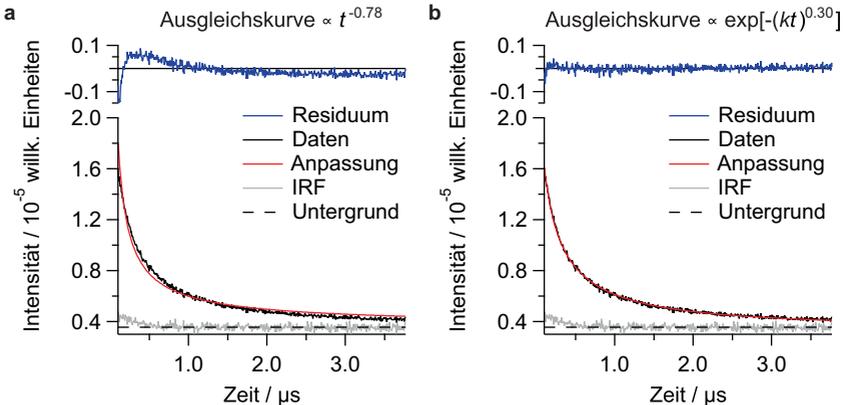


Abbildung 5.6: Langzeitverhalten des Fluoreszenzzerfalls mit Ausgleichskurven. **a** Anpassung über Potenzgesetz, **b** gestreckte exponentielle Anpassung.

zum anderen zeigt die Ausgleichskurve deutliche systematische Abweichungen von den Daten. Insbesondere bei langen Zeiten t liegt die Modellkurve über den Messpunkten, selbst wenn der Parameter für den konstanten Untergrund bei der Rechnung frei anpassbar bleibt.

Eine gestreckt exponentielle Funktion mit $I_{DF}(t) = A \cdot \exp[-(kt)^\beta] + I_U$ lässt sich deutlich besser an die Daten anpassen (Abbildung 5.6b). Wird der Untergrund I_U wieder fest auf dem IRF-Niveau gehalten, ergibt sich der Streckungsfaktor β zu 0.30 ± 0.01 und das Residuum wird deutlich kleiner und unstrukturierter als unter Verwendung eines $t^{-\varepsilon}$ -Modellverlaufs. Wird I_U frei gelassen, ergibt sich ein Wert von $(3.86 \pm 0.02) \times 10^{-6}$ willkürlichen Einheiten und β wird 0.40 ± 0.01 . Da in beiden Fällen β weit von 1 entfernt liegt, kann ein intrinsisches, thermisch aktiviertes ISC zum S_1 als Hauptzerfallsweg für die T -Exzitonen genauso ausgeschlossen werden, wie eine einfache Relaxation zum S_0 . Ist hingegen der diffusionslimitierte Zerfall an Löschzentren für die T -Rekombination limitierend, würde sich für das ISC als Ursprung der DF ein Abklingverhalten mit $I_{DF}(t) \propto \exp[-(kt)^{1/3}]$ ergeben.^{117,118} Selbiges gilt allerdings auch für eine TTA-induzierte, langlebige Fluoreszenz, wenn deutlich weniger T -Exzitonen als Defekte oder Röhrenenden im System vorhanden sind, unabhängig davon, ob diese als Löschzentren oder als unüberwindbare Barrieren wirken.¹²⁵ Beide Mechanismen sind sehr gut mit den erhaltenen Werten für β vereinbar und können somit an dieser Stelle nicht unterschieden werden. Jedoch bleibt festzuhalten, dass die endliche Ausdehnung defektfreier SWNT-Segmente einen entscheidenden Einfluss auf die T -Dynamik hat.

5.3 Optisch detektierte Magnetresonanzspektroskopie

Im folgenden Abschnitt werden Ergebnisse aus ODMR-Experimenten an (6,5)-SWNTs in PFO-BPy-Matrix diskutiert. Als Anregungsquelle diente ein 568 nm-Dauerstrichlaser und die Signalerfassung erfolgte über die Detektion der SWNT-Photolumineszenz. Die Daten wurden von H. Kraus aufgenommen und freundlicherweise von ihm zur weiteren Analyse zur Verfügung gestellt. Genauere Details zum Messaufbau und zur Durchführung finden sich in seiner Dissertation.¹⁰⁷

Das in Abbildung 5.7a gezeigte Spektrum besteht aus einer Überlagerung mehrerer Signale und die schmale, intensive Bande bei 335 mT konnte noch

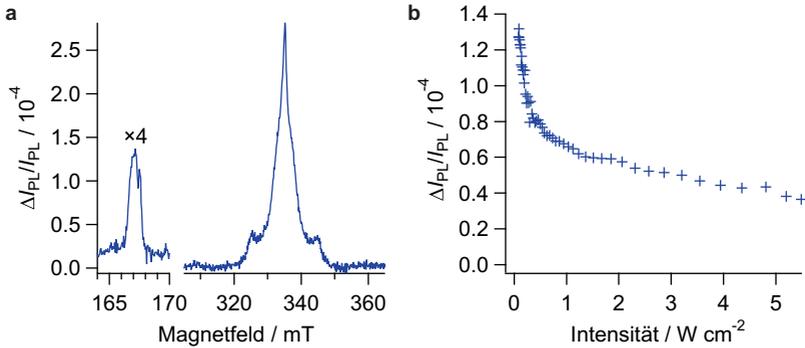


Abbildung 5.7: **a** ODMR-Spektrum von (6,5)-SWNTs. Der Bereich um 167 mT wurde vierfach vergrößert. **b** Verlauf der Halbfeldbande ohne Vergrößerung bei 167 mT in Abhängigkeit der Anregungsintensität. Die Daten wurden freundlicherweise von H. Kraus zur Verfügung gestellt.¹⁰⁷

nicht eindeutig einem speziellen, spinbehafteten Zustand zugeordnet werden. Das Halbfeldsignal bei 167 mT ist jedoch ausschließlich auf das Vorhandensein von T -Exzitonen ohne Beitrag von Zuständen mit einem Spin ungleich 1 zurückzuführen.¹⁰⁷ Dementsprechend bietet es sich für die weitere Diskussion an, sich trotz der geringen Intensität auf diese Bande zu konzentrieren. Ihre Stärke in Abhängigkeit der Anregungsintensität ist in Abbildung 5.7b dargestellt.

Generell setzt sich das ODMR-Signal aus dem Verhältnis der mikrowellen- und magnetfeldinduzierten Änderung der PL-Intensität ΔI_{PL} zur gesamten PL-Intensität I_{PL} zusammen. Da im Fall der Halbfeldbande ΔI_{PL} auf eine Wechselwirkung der äußeren Felder mit T -Exzitonen zurückzuführen ist, stellt die Signalstärke ein relatives Maß für den Einfluss letzterer auf die S_1 -Fluoreszenz dar. Für den Verlauf in Abbildung 5.7b bedeutet das, dass die PL bei steigender Anregungsleistung zunehmend weniger durch T -Zustände bestimmt wird, was sich aus einem sinkenden Triplett-Anteil an den gesamten Exzitonen ergeben muss. Das wiederum deutet auf einen nichtlinearen Zerfallskanal wie TTA hin, durch den T -Exzitonen bei höheren Dichten überproportional häufig aus dem System entfernt werden.¹⁰⁷

Wie auch bei Stich *et al.* gezeigt,²¹⁴ kann der intensitätsabhängige Signalverlauf unter Berücksichtigung des SWNT-Grundzustands S_0 und der exzitonischen

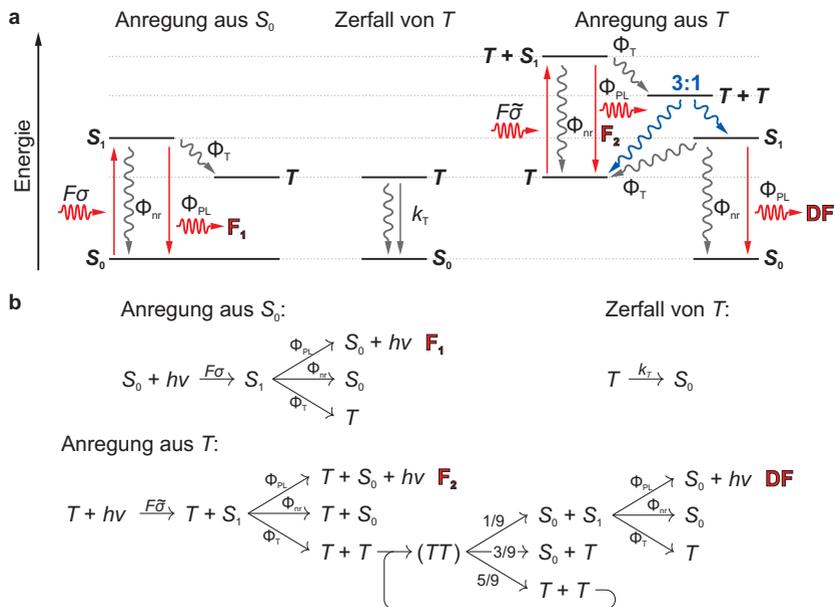


Abbildung 5.8: Mögliche Reaktionswege angeregter SWNTs, **a** als Energieniveaodiagramm dargestellt, **b** in Form von Reaktionsgleichungen gezeigt.

S_1 - und T -Zustände modelliert werden (siehe Abbildung 5.8). Grundlage hierfür ist eine Trennung in schnelle, über Verzweungsverhältnisse beschreibbare Reaktionen (S_1 -Relaxation und TTA) und langsame, durch entsprechende Raten bestimmte Prozesse (Lichtabsorption und unimolekularer T -Zerfall). Wird vereinfachend angenommen, dass die SWNT-Anregung direkt über den S_1 - statt über den S_2 -Zustand verläuft, ist die Anregungswahrscheinlichkeit einer SWNT aus dem Grundzustand durch die Photonendichte F des Anregungslichts und dem SWNT-Absorptionsquerschnitt σ gegeben. Bei kleinen F ist die S_1 -Dynamik schnell im Vergleich zur Absorptionswahrscheinlichkeit, sodass eine angeregte SWNT entweder fluoreszierend (F_1) oder nichtstrahlend in den S_0 zurückkehren kann oder es kommt durch ISC zum Übergang von S_1 nach T . Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des jeweiligen Prozesses ist durch die entsprechenden Quantenausbeuten für PL, nichtstrahlende Relaxation und T -Generierung, Φ_{PL} , Φ_{nr} und Φ_T gegeben, wobei gilt:

$$\Phi_{\text{PL}} + \Phi_{\text{nr}} + \Phi_{\text{T}} = 1 \quad (5.4)$$

Liegt ein T -Exziton auf einer SWNT vor, kann dieses mit einer effektiven Rate k_{T} zerfallen, wobei in k_{T} sämtliche uni- und pseudounimolekulare Prozesse wie Phosphoreszenz, ISC zum S_0 und Relaxation an Löschzentren berücksichtigt sind. Alternativ kann durch Absorption eines zweiten Photons ein neues S_1 -Exziton auf derselben Röhre gebildet werden. Hierfür beträgt die entsprechende Rate $F\tilde{\sigma}$, wobei $\tilde{\sigma}$ der reduzierte Absorptionsquerschnitt einer SWNT ist, die bereits ein T -Exziton besitzt. Dieser $T + S_1$ -Zustand kann nun wieder strahlend (F_2) sowie nichtstrahlend in den einfachen T - oder über erneutes ISC in den $T + T$ -Zustand übergehen. Die Häufigkeiten der entsprechenden Kanäle sind wiederum durch Φ_{PL} , Φ_{nr} und Φ_{T} bestimmt.

Befinden sich zwei Triplets auf einer SWNT und wird davon ausgegangen, dass diese sehr schnell im Vergleich zu k_{T} diffundieren, treffen sie unweigerlich aufeinander und bilden analog zu Abschnitt 2.3.1 im Rahmen einer TTA einen reaktiven (TT)-Komplex.^{101–103} Dieser dissoziiert entweder wieder zu zwei T -Exzitonen, welche dann erneut miteinander reagieren, oder er relaxiert zu einem T - oder einem S_1 -Exziton. Im Rahmen einer spinstatistischen Näherung stehen die Wahrscheinlichkeiten der Zerfallswege im Verhältnis 5:3:1.^{104–107} Im Fall der S_1 -Rückbesetzung tritt nun verzögerte Fluoreszenz (DF), strahlungslose Rückkehr in den S_0 oder wieder ISC im Verhältnis $\Phi_{\text{PL}} : \Phi_{\text{nr}} : \Phi_{\text{T}}$ auf.

Wird die T -Lebensdauer maßgeblich durch den diffusionslimitierten Zerfall an Löschzentren bestimmt, mag die Annahme, dass die ebenfalls durch die T -Diffusion bestimmte TTA schnell im Vergleich zu k_{T} ist, eine recht grobe Näherung sein. Dennoch lassen sich mit dem hier vorgestellten Modell einige Beobachtungen aus den TCSPC- und ODMR-Experimenten sehr gut erklären, sodass es an dieser Stelle vertretbar erscheint, beim Vorliegen zweier T -Exzitonen auf einem SWNT-Segment TTA weiterhin als dominierenden Zerfallsweg zu behandeln und eine (pseudo-)unimolekulare T -Relaxation zu vernachlässigen.

Unter kontinuierlicher Anregung bleibt die Konzentration der SWNTs mit einem T -Exziton $[T]$ konstant und es gilt:

$$\frac{d[T]}{dt} = F\sigma\Phi_{\text{T}}[S_0] - k_{\text{T}}[T] - \frac{1}{4}F\tilde{\sigma}\Phi_{\text{T}}(\Phi_{\text{PL}} + \Phi_{\text{nr}})[T] = 0 \quad (5.5)$$

Der erste Term entspricht der Erzeugung von SWNTs mit T -Exziton durch Anregung von SWNTs im Grundzustand, welche mit der Konzentration $[S_0]$ vorliegen. Der zweite Term berücksichtigt den einfachen Zerfall von T und der dritte Term die Rückkehr in den S_0 durch TTA. Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, muss hierfür erst durch erneute Lichtabsorption ein S_1 -Exziton erzeugt werden, welches durch ISC zum T -Exziton wird. Anschließende T - T -Wechselwirkungen enden zu 75 % im T -Zustand, was wiederum dem Ausgangspunkt entspricht und somit $[T]$ nicht verändert. Eine S_1 -Rückbesetzung erfolgt nur zu 25 %, welche ihrerseits mit der Wahrscheinlichkeit $(\Phi_{\text{PL}} + \Phi_{\text{nr}})$ zum S_0 - statt zum T -Zustand führt.

Die Konzentrationen $[S_0]$ und $[T]$ können über die Gesamtkonzentration $[\text{SWNT}]$ sowie den Stoffmengenanteil der SWNTs mit T -Exziton, x_{T} , ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} [T] &= x_{\text{T}}[\text{SWNT}] \\ [S_0] &= (1 - x_{\text{T}})[\text{SWNT}] \end{aligned} \quad (5.6)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (5.5) und Auflösen nach x_{T} ergibt sich unter Einbeziehung von Gleichung (5.4):

$$x_{\text{T}} = \left[\frac{k_{\text{T}}}{F\sigma\Phi_{\text{T}}} + \frac{1}{4} \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma} (1 - \Phi_{\text{T}}) + 1 \right]^{-1} \quad (5.7)$$

Damit lassen sich die PL-Beiträge der direkten und der verzögerten Fluoreszenz berechnen. Die Fluoreszenzintensität von SWNTs ohne T -Exziton, I_{F1} , ist nach Abbildung 5.8:

$$I_{\text{F1}} \propto F\sigma\Phi_{\text{PL}}[S_0] \quad (5.8)$$

und die von SWNTs mit T -Exziton, I_{F2} :

$$I_{\text{F2}} \propto F\tilde{\sigma}\Phi_{\text{PL}}[T] \quad (5.9)$$

Für die Gesamtintensität der direkten Fluoreszenz, I_{F} , folgt mit den Zusammenhängen in Gleichung (5.6):

$$I_F = I_{F1} + I_{F2} \propto F\Phi_{PL} [\sigma(1 - x_T) + \tilde{\sigma}x_T] [\text{SWNT}] \quad (5.10)$$

Unter Berücksichtigung aller Verzweignungsverhältnisse in Abbildung 5.8**b** gilt für die verzögerte Fluoreszenzintensität I_{DF} :

$$I_{DF} \propto \frac{1}{4} F\Phi_{PL}\Phi_T\tilde{\sigma}x_T [\text{SWNT}] \quad (5.11)$$

Somit zeigt sich für die gesamte PL-Intensität I_{PL} als Summe von I_{F1} , I_{F2} und I_{DF} :

$$I_{PL} \propto F\Phi_{PL} \left[\sigma(1 - x_T) + \tilde{\sigma}x_T + \frac{\tilde{\sigma}}{4}\Phi_Tx_T \right] [\text{SWNT}] \quad (5.12)$$

Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, entsteht im ODMR-Experiment das Messsignal durch eine Veränderung der effektiven Triplett-Zerfallsrate k_T , wenn ein äußeres Mikrowellenfeld in Resonanz zu einer magnetfeldinduzierten Aufspaltung der T -Zeeman-Niveaus ist. Technisch gesehen erfolgt die Signaldetektion lock-in-verstärkt unter Modulation der Mikrowellenstrahlung.^{106,107} Demnach ist k_T und wegen den Gleichungen (5.7) und (5.12) auch I_{PL} abhängig von der Mikrowellenintensität I_{MW} . Damit folgt für das ODMR-Signal $\Delta I_{PL}/I_{PL}$:

$$\frac{\Delta I_{PL}}{I_{PL}} = \frac{1}{I_{PL}} \frac{dI_{PL}}{dI_{MW}} \Delta I_{MW} = \frac{1}{I_{PL}} \frac{dI_{PL}}{dk_T} \cdot \frac{dk_T}{dI_{MW}} \Delta I_{MW} \quad (5.13)$$

Der zweite Term der rechten Seite von Gleichung (5.13) entspricht einem konstanten Skalierungsfaktor, der sich nur auf Größe und Vorzeichen des Messsignals auswirkt, während der erste Term der rechten Seite sämtliche Informationen über den relativen Signalverlauf mit der Anregungsintensität enthält.

Für das ODMR-Signal ergibt sich durch Verwenden der Zusammenhänge in den Gleichungen (5.7), (5.12) und (5.13):

$$\frac{\Delta I_{PL}}{I_{PL}} \propto \frac{1}{I_{PL}} \frac{dI_{PL}}{dk_T} = -x_T \frac{\left(\frac{\tilde{\sigma}}{\sigma} - 1\right) \frac{1}{\Phi_T} + \frac{1}{4} \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma}}{\frac{k_T}{\Phi_T} + \frac{5}{4} \tilde{\sigma}F} \quad (5.14)$$

Die Größe des Absorptionsquerschnitts σ für eine SWNT im Grundzustand ist proportional zu deren Länge. Der reduzierte Absorptionsquerschnitt $\tilde{\sigma}$ für eine SWNT mit T -Exziton ergibt sich daraus, dass ein Teil der Röhre von dem Exziton blockiert wird und so nicht mehr zur Absorption zur Verfügung steht. Wird die

Ausdehnung dieses Bereichs mit der T -Exzitonengröße gleichgesetzt, dürfte diese im Bereich weniger nm liegen²²⁴ und somit gering im Vergleich zur Röhrenlänge sein. Demnach sind σ und $\tilde{\sigma}$ sehr ähnlich und in Gleichung (5.14) wird der Betrag des auf die reduzierte Absorption zurückzuführenden Ausdrucks $\left(\frac{\tilde{\sigma}}{\sigma} - 1\right)$ klein. Das führt zu dem Schluss, dass das ODMR-Signal durch den Term $\frac{1}{4} \frac{\tilde{\sigma}}{\sigma}$ dominiert wird, welcher durch DF zustande kommt.

Wird näherungsweise $\tilde{\sigma} = \sigma$ angenommen, dann vereinfacht sich Gleichung (5.14) zu:

$$\frac{\Delta I_{\text{PL}}}{I_{\text{PL}}} \propto -x_{\text{T}} \left(4 \frac{k_{\text{T}}}{\Phi_{\text{T}}} + 5\sigma F\right)^{-1} \quad (5.15)$$

In Abbildung 5.9 sind Modellverläufe von x_{T} und dem ODMR-Signalbeitrag in Abhängigkeit der Photonendichte gezeigt. Sie wurden mit den Gleichungen (5.7) und (5.15) berechnet, wobei die Zahlenwerte sämtlicher Parameter willkürlich auf 1 gesetzt wurden. Da aus Gleichung (5.15) ohne Berücksichtigung eines weiteren Skalierungsfaktors generell negative Werte erhalten werden, wurde zur besseren Übersicht das Signal mit -1 multipliziert. Es zeigt sich, dass x_{T} zu Beginn schnell steigt und bei höheren Anregungsintensitäten sättigt. Das führt bei dem ODMR-Signal ebenfalls zu einer anfänglichen Zunahme, allerdings gewinnt bei größeren Flussdichten F aufgrund der x_{T} -Sättigung der Term $5\sigma F$ an Gewicht, was nach Gleichung (5.15) zu einer Signalminderung führt.

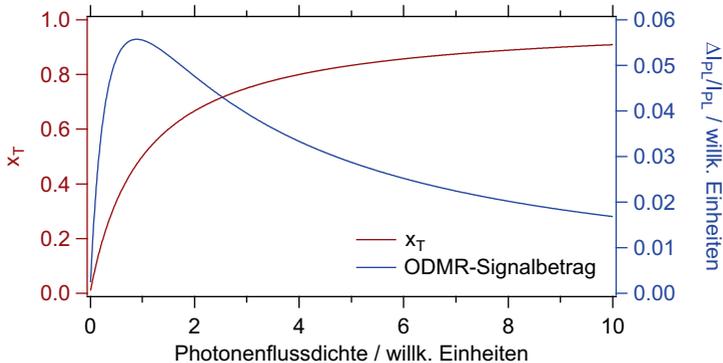


Abbildung 5.9: Prinzipieller Verlauf von x_{T} (rot) und des ODMR-Signals (blau) mit der Photonendichte.

Ob dieses Verhalten auf TTA zurückzuführen ist, lässt sich leicht überprüfen, wenn dieser Zerfallsweg aus dem Modell entfernt wird. Dadurch kann die Mobilität der Exzitonen außer Acht gelassen werden und statt σ , $\tilde{\sigma}$, $[S_0]$ und $[T]$, welche sich auf ganze Röhren beziehen, können σ^* , $[S_0]^*$ und $[T]^*$ verwendet werden, welche auf SWNT-Abschnitte von der Größe eines Exzitons verweisen. Somit wird die Berücksichtigung eines reduzierten Absorptionsquerschnitts überflüssig und der Tatsache, dass sich mehrere Exzitonen auf einer SWNT befinden können, wird automatisch Rechnung getragen.

Zur Berechnung des T -Anteils x_T^* ergibt sich in Analogie zu Gleichung (5.5):

$$\frac{d[T]^*}{dt} = F\sigma^*\Phi_T[S_0]^* - k_T[T]^* = 0 \quad (5.16)$$

Das führt unter Verwendung identischer Zusammenhänge wie in Gleichung (5.6) zu:

$$x_T^* = \left(\frac{k_T}{F\sigma^*\Phi_T} + 1 \right)^{-1} \quad (5.17)$$

und es zeigt sich, dass der Verlauf von x_T^* mit F dem von x_T für hohe Φ_T gleicht (siehe Gleichung (5.7)). Für das ODMR-Signal muss dann nur die direkte Fluoreszenzintensität $I_F^* \propto F\sigma^*\Phi_{PL}(1 - x_T^*)$ berücksichtigt werden und es folgt:

$$\frac{\Delta I_F^*}{I_F^*} \propto \frac{1}{I_F^*} \frac{dI_F^*}{dk_T} = \frac{x_T^*}{k_T} \quad (5.18)$$

Somit spiegelt die Signalstärke nur die Sättigung des T -Anteils wider. Zur Erklärung der beobachteten Abnahme in Abbildung 5.7b ist die Berücksichtigung von TTA im Modell demnach zwingend notwendig. Da ein Anstieg des ODMR-Signals bei kleinen Anregungsintensitäten, wie er in Abbildung 5.9 zu sehen ist, in den Messdaten nicht auftritt, kann zudem geschlussfolgert werden, dass bereits bei den niedrigsten der hier verwendeten Flussdichten die T -Dynamik durch TTA dominiert wird.

5.4 Gesamtdiskussion zur Exzitonendynamik

Aus den ODMR-Experimenten geht hervor, dass T -Exzitonen bereits bei Photonendichten $F \approx 1 \times 10^{18} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ hauptsächlich durch TTA zerfallen. Bezogen auf das 12.5 ns-Zeitfenster zwischen zwei Anregungsimpulsen bei den

TCSPC-Messungen mit dem 80 MHz-System ergeben sich daraus weniger als 1.25×10^{10} Photonen pro cm^2 . Da dieser Wert deutlich geringer als die tatsächlich eingesetzten Impulsfluenzen ist, muss auch in den 80 MHz-TCSPC-Experimenten TTA der Hauptzerfallskanal der T -Exzitonen und damit der Ursprung der DF sein.

Das gestreckt exponentielle Abklingverhalten der DF bei Verwendung des 250 kHz-Lasersystems kann damit erklärt werden, dass innerhalb der Anregungsimpulsdauer von < 100 fs eine sehr hohe Exzitonpopulation von etwa $5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ erzeugt wird (siehe Abschnitt 5.2.2). Durch anschließende Singulett-Singulett- und Triplett-Triplett-Annihilationsprozesse kann der Großteil der Exzitonen in einem Zeitraum von weniger als 100 ns zerfallen, sodass ab diesem Zeitpunkt mehr Defekte oder Röhrenden als T -Exzitonen in der SWNT-Probe vorhanden sind, was sich schließlich auf den Verlauf der DF auswirkt.¹²⁵

Nach dem in Abschnitt 5.3 hergeleiteten Modell führen 25 % der TTA-Ereignisse zur DF. Bei einem DF-Anteil von (8 ± 2) % an der gesamten PL muss demnach die Triplett-Quantenausbeute Φ_T (32 ± 8) % betragen. Da der Zerfall der S_1 -Exzitonen nach Abschnitt 5.2.1 zu (87 ± 1) % an Löschzentren stattfindet, kann gefolgert werden, dass es an diesen Stellen neben dem strahlungslosen Übergang in den S_0 auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für ein ISC vom S_1 - in den T -Zustand gibt. Insgesamt stellen also Triplett-Zustände eine nicht zu vernachlässigende Exzitonenspezies in halbleitenden SWNTs dar, was auch schon von Habenicht und Prezhdo²²⁰ vermutet wurde und nicht verwunderlich ist, wenn bedacht wird, dass bei den Fullerenen C_{60} und C_{70} Φ_T größer als 90 % ist.^{225,226}

Eine direkte Anpassung von Gleichung (5.15) an den Verlauf des ODMR-Halbfeldsignals mit der Anregungsleistung liefert eine ungenügende Übereinstimmung. Das deutet darauf hin, dass sich Beiträge mehrerer Triplett-Spezies unter der Bande verbergen, was nach den Beobachtungen von Kraus¹⁰⁷ auch zu erwarten war. Vereinfacht können zwei voneinander unabhängige T -Arten angenommen werden, denen zwar dieselben Absorptionsquerschnitte σ und Quantenausbeuten Φ_T zugrunde liegen, die aber auf unterschiedlichen SWNT-Segmenten entstehen und somit nicht miteinander wechselwirken. Wenn diese unterschiedliche Lebensdauern $\tau_T = k_T^{-1}$ und Proportionalitätsfaktoren C besitzen, lässt sich das Messsignal als Summe zweier Komponenten mit einer erweiterten Form von

Gleichung (5.15) beschreiben:

$$\frac{\Delta I_{\text{PL}}}{I_{\text{PL}}} = C_1 \frac{x_{\text{T1}}}{4 \frac{k_{\text{T1}}}{\Phi_{\text{T}}} + 5\sigma F} + C_2 \frac{x_{\text{T2}}}{4 \frac{k_{\text{T2}}}{\Phi_{\text{T}}} + 5\sigma F} \quad (5.19)$$

Zur Berechnung von x_{T1} und x_{T2} wird dabei jeweils Gleichung (5.7) mit den entsprechenden Werten für k_{T1} bzw. k_{T2} und der Näherung $\tilde{\sigma} = \sigma$ verwendet. Unter Berufung auf Literaturwerte für die Oszillatorstärke pro Kohlenstoffatom⁷⁶ und einer geschätzten Röhrenlänge von 390 nm¹⁹¹ ergibt sich nach Abgleich mit dem in Abbildung 4.13 gezeigten Spektrum für (6,5)-SWNTs in PFO-BPy-Matrix σ zu $(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ und nach obiger Diskussion beträgt Φ_{T} 0.32 ± 0.08 . Wird mit diesen festen Werten eine Ausgleichsrechnung durchgeführt, ergibt sich als Ergebnis $k_{\text{T1}} = (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{T2}} = (3.4 \pm 1.4) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für die langlebige bzw. kurzlebige Komponente, welche das Signal bei niedrigen respektive hohen Flussdichten dominiert (siehe Abbildung 5.10). Die daraus resultierenden Lebensdauern von $\tau_{\text{T1}} = (100 \pm 40) \mu\text{s}$ und $\tau_{\text{T2}} = (2.9 \pm 1.1) \mu\text{s}$ lassen sich gut mit dem von Kraus bestimmten Bereich zwischen 20 μs und 40 μs vereinigen.¹⁰⁷ Dieser wurde über die Abhängigkeit verschiedener ODMR-Banden von der Modulationsfrequenz des Mikrowellenfelds bei gleichbleibenden Anregungsverhältnissen gewonnen und entspricht somit einem gewichteten Durchschnittswert der beiden Komponenten.

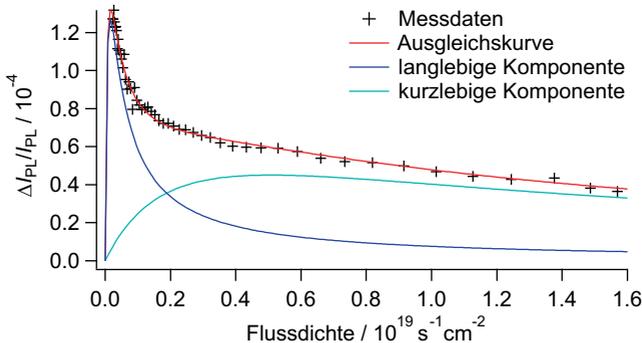


Abbildung 5.10: Verlauf der ODMR-Halbfeldbande mit steigender Photonenflussdichte sowie Ausgleichskurve und Verlauf der einzelnen Komponenten nach Gleichung (5.19).

Alternativ kann zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts statt der Röhrenlänge auch die in Abschnitt 5.2.1 abgeschätzte mittlere Größe defektfreier SWNT-Segmente von 100 nm verwendet werden. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass durch Gitterdefekte eine Nanoröhre in einzelne, nicht miteinander wechselwirkende Fragmente unterteilt wird. Damit folgt $\sigma = (4.4 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$ und aus der Ausgleichsrechnung ergeben sich die Lebensdauern zu $\tau_{T1} = (382 \pm 153) \mu\text{s}$ und $\tau_{T2} = (11.6 \pm 4.6) \mu\text{s}$. Zwar ließe sich mit diesen Werten ebenfalls eine mittlere Lebensdauer τ_T von $(30 \pm 10) \mu\text{s}$ konstruieren,¹⁰⁷ allerdings wäre diese dann hauptsächlich durch die kurzlebige, bei hohen Anregungsleistungen dominierende Komponente bestimmt. Das widerspricht den bei der Bestimmung von τ_T eingesetzten Bedingungen, bei denen eher moderate Photonendichten verwendet wurden.²²⁷

Im Umkehrschluss könnte das bedeuten, dass die Löschtendichte $[Q]$ geringer als $(9.7 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist. In diesem Fall muss der S_1 -Exzitonendiffusionskoeffizient nach Gleichung (5.3) aber entsprechend größer als der von Mouri *et al.* angegebene Wert von $10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ sein.¹⁹¹ Wird für $[Q]$ wiederum der Kehrwert der geschätzten SWNT-Länge von 390 nm verwendet,¹⁹¹ ergibt sich der Diffusionskoeffizient D zu $(143 \pm 14) \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Alternativ ist jedoch auch denkbar, dass zwar S_1 -Exzitonen an Gitterdefekten relaxieren, T -Exzitonen sich aber größtenteils über diese hinweg bewegen können.

Da inzwischen der Ursprung der DF auf TTA zurückgeführt werden konnte, bietet es sich an, die TCSPC-Zerfallskurve bei Verwendung des 250 kHz-Systems nochmals zu analysieren. Ist die Dichte der Barrieren oder Löschtentren auf den SWNTs größer als die der T -Exzitonen, kann der DF-Verlauf bei Vernachlässigung der intrinsischen T -Relaxation unter Berufung auf Onipko und Zozulenko¹²⁵ wie folgt beschrieben werden:

$$I_{DF}(t) = A \cdot \exp\left[-\frac{3}{2}(\gamma t)^{\frac{1}{3}}\right] + I_U \quad (5.20)$$

I_U ist hier wiederum das Untergrundniveau. In Abbildung 5.11 wird die sehr gute Übereinstimmung der Daten mit dem Modell deutlich. I_U liegt dabei nur unwesentlich über der IRF. Der Parameter γ ergibt sich zu $(8.8 \pm 0.5) \mu\text{s}^{-1}$. Dabei gilt für das Vorliegen von Löschtentren $\gamma = 10\pi^2[Q]^2 D_T$ und im Fall von unüberwindbaren Barrieren, an denen Exzitonen nicht zerfallen, sondern

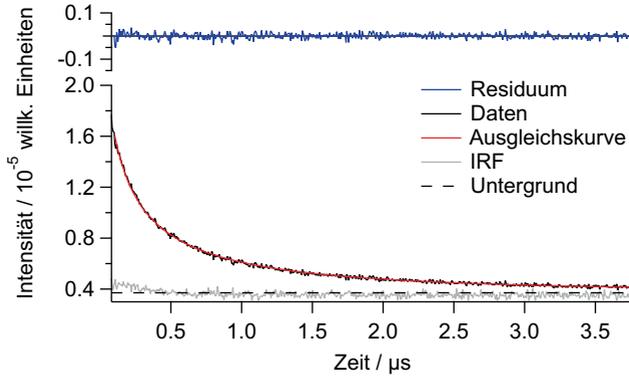


Abbildung 5.11: Verlauf der verzögerten Fluoreszenz und Ausgleichskurve nach Onipko und Zozulenko.¹²⁵

reflektiert werden, $\gamma = 2\pi^2[Q]^2D_T$.¹²⁵ Wenn die Dichte des entsprechenden Defekttyps $[Q]$ erneut mit dem Kehrwert der abgeschätzten mittleren SWNT-Länge von 390 nm gleichgesetzt wird,¹⁹¹ ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten der Triplett-Exzitonen D_T $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bzw. $(6.8 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, je nachdem, ob T -Zustände an Röhrenenden relaxieren oder nicht. In jedem Fall bleibt festzuhalten, dass die Triplett-Diffusion etwa vier bis fünf Größenordnungen langsamer verläuft als die Singulett-Diffusion.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte ein detaillierter Einblick in die Dynamik von Singulett- und Triplett-Exzitonen in polyfluorenstabilisierten (6,5)-SWNTs gewonnen werden. Aus TCSPC-Messungen wurde geschlossen, dass in den hier verwendeten Proben $(87 \pm 1) \%$ der S_1 -Exzitonen nichtstrahlend an stationären Löschzentren relaxieren. Zudem wurde ein Anteil der verzögerten Fluoreszenz an der insgesamt emittierten PL von $(8 \pm 2) \%$ festgestellt.

Durch die Analyse von Daten aus ODMR-Experimenten von H. Kraus¹⁰⁷ konnte die DF eindeutig auf Triplett-Triplett-Annihilation zurückgeführt werden. Letztere stellt bereits bei Photonendichten von weniger als $10^{18} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ den Hauptzerfallsweg für T -Exzitonen dar. Hierfür wurde ein mathematisches

Modell entwickelt, welches die Abhängigkeit der ODMR-Signalstärke von der Anregungsleistung wiedergibt. Dieses lässt sich prinzipiell auch auf andere nanoskalige Systeme übertragen, sofern diese räumlich geschlossen und Singulett-Zerfalls- sowie Triplett-Annihilationsprozesse schnell gegenüber sonstigen T -Rekombinationswegen und der Exzitonenerzeugung sind.

Insgesamt konnte auf eine Triplett-Quantenausbeute von $(32 \pm 8) \%$ geschlossen werden, wobei das ISC zumindest teilweise an Defekten oder Röhrenden stattfindet. In Übereinstimmung mit Kraus¹⁰⁷ wurde ersichtlich, dass mindestens zwei T -Spezies zu den ODMR-Signalen beitragen, deren effektive Lebensdauer $(100 \pm 40) \mu\text{s}$ sowie $(2.9 \pm 1.1) \mu\text{s}$ ist. Aus dem DF-Zerfall auf der μs -Zeitskala ergibt sich ein T -Diffusionskoeffizient in der Größenordnung von $10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bis $10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Da die S_1 - und T -Dynamik maßgeblich durch die Löschtrendichte bzw. die SWNT-Länge beeinflusst werden, wären als weitere Projekte TCSPC-Untersuchungen an Proben mit definierter Ausdehnung defektfreier Segmente denkbar. Dadurch ließen sich insbesondere exaktere Werte für die Exzitonendiffusionskoeffizienten bestimmen. Würde es zudem gelingen, die Phosphoreszenz von SWNTs zeitaufgelöst zu verfolgen, könnte die Frage geklärt werden, ob Röhrenden auf T -Exzitonen als Löschtrennen oder als reflektierende Barrieren wirken. Alternativ bieten sich hierfür transiente Absorptionsmessungen auf der ns-Zeitskala an.

Für zukünftige ODMR-Experimente wäre ein denkbare Ziel, komplette Spektren in Abhängigkeit der Anregungsleistung sowie der Modulationsfrequenz des Mikrowellenfeldes aufzunehmen. Aus einem solchen mehrdimensionalen Datensatz könnte dann durch globale Analyse leicht die Anzahl der Triplett-Komponenten inklusive der zugehörigen Lebensdauer bestimmt werden.

Des Weiteren können neben individualisierten SWNTs auch Netzwerke, wie sie in Kapitel 4 vorgestellt wurden, mit den hier verwendeten Methoden untersucht werden. Die daraus zu gewinnenden Erkenntnisse zur S_1 - und T -Diffusion zwischen verschiedenen Nanoröhren wären insbesondere im Hinblick auf deren Verwendung in elektronischen Bauteilen überaus wertvoll.

6 Die Struktur supramolekularer Nanorohr-Polyfluoren-Komplexe

6.1 Motivation und Aufgabenstellung

Seit der Erkenntnis, dass sich SWNTs chiralitätsselektiv durch bestimmte Polyfluorene (PFs) isolieren lassen, werden Überlegungen zur Struktur dieser Polymere auf der SWNT-Oberfläche angestellt. Dahinter steckt die Hoffnung, dass sich daraus Rückschlüsse auf die supramolekularen SWNT-PF-Wechselwirkungen ziehen lassen, welche schließlich zu der Differenzierung zwischen einzelnen Nanorohrchiralitäten führen.^{29,168}

In den meisten Fällen wird versucht, Informationen zur Struktur der SWNT-PF-Komplexe aus kraftfeldbasierten Molekulardynamik-Simulationen zu gewinnen. Ein Vergleich publizierter Studien zeigt allerdings, dass sich die Ergebnisse zur energetisch günstigsten Konformation eines entsprechenden Polymers auf der SWNT-Oberfläche signifikant unterscheiden können. So wird beispielsweise für PFO, je nach Veröffentlichung, eine Ausrichtung des Rückgrats nahezu parallel entlang der Röhrenachse^{29,168,228} oder helikal um die SWNT gewickelt²²⁹ vorgeschlagen.

Um solche Diskrepanzen zu klären, sind experimentelle Methoden notwendig, welche Einblicke in die reale Struktur solcher supramolekularer Komplexe ermöglichen. In einer 2014 erschienenen Veröffentlichung von Shea *et al.* wurde das durch Fluoreszenzanisotropiemessungen bewerkstelligt.¹⁷⁰ Dabei wurden Winkel zwischen SWNT-Längsachse und PFO-Rückgrat von 12° bis 17° ermittelt. Zur Durchführung wurde ein Spektrometer verwendet, welches eine durchstimmbare Anregungswellenlänge vom sichtbaren bis in den UV-Bereich besitzt und zudem zur PL-Detektion im NIR befähigt ist. Alternativ sind zur Strukturaufklärung solcher nichtkristalliner Proben auch Methoden wie Transmissionselektronen-, Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskopie denkbar, wie sie schon für andere Kom-

binationen von konjugierten Polymeren mit SWNTs eingesetzt wurden.^{230,231}

Diesen Methoden ist gemein, dass sie aufwendige Messaufbauten benötigen. Um das zu umgehen, wurde in dem hier vorgestellten Teilprojekt ein Verfahren entwickelt, welches auf polarisationswinkelaufgelöster Absorptionsspektroskopie und globaler Datenanalyse beruht. Die Präparation der dafür benötigten, anisotropen SWNT-PF-Proben ist unkompliziert, zur optischen Untersuchung genügt ein breitbandiger Polarisator sowie ein UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrometer und die Datenauswertung kann wie gewohnt mit einem herkömmlichen Bürorechner durchgeführt werden. Der Einsatz dieser Technik ist dabei nicht auf SWNT-Polymer-Komplexe beschränkt, sondern lässt sich auch auf andere supramolekulare Systeme übertragen, sofern diese trennbare Signaturen in dem durch die eingesetzten Geräte begrenzten Spektralbereich aufweisen.

6.2 Anisotrope Nanorohrprobe und Referenz

Ausgangspunkt der Untersuchung ist eine nach Abschnitt 3.4 präparierte Probe, in der SWNT-PS-Komplexe in Polystyrol (PS) eingebettet wurden. Durch anschließendes mechanisches Strecken wurden die SWNT-Achsen zu einem hohen Grad entlang der Zugrichtung orientiert.^{132,133,145–148} Mit einer PFO-BPy-PS-Vergleichsprobe ohne SWNTs wurde analog verfahren, da bekannt ist, dass sich auch Ketten konjugierter Polymere so ausrichten lassen.^{134,135} Von diesen Filmen wurden mit einem UV/Vis/NIR-Absorptionsspektrometer und einem Glan-Thompson-Prisma polarisationswinkelabhängige Spektren in 15°-Schritten zwischen 0° und 360° aufgenommen. Der Winkel bezieht sich dabei auf die Verkipfung der Polarisationsebene des transmittierten Lichts im Spektrometer zur Streckrichtung der jeweiligen Probe. Das genaue Vorgehen ist in Abschnitt 3.5 beschrieben.

In Abbildung 6.1 sind die Spektren der beiden Filme zwischen Winkeln von 0° und 90° gezeigt. Anhand der Interferenzmuster im NIR-Bereich lassen sich mit einem Brechungsindex von 1.6 für PS²³² nach Gleichung (4.9) Schichtdicken von etwa 17 µm bzw. 5 µm für die Probe mit und ohne SWNTs berechnen. Sämtliche dominanten Absorptionsbanden sind bei paralleler Einstellung von Lichtpolarisation und Streckrichtung (0°) deutlich ausgeprägter als im senkrechten Fall (90°), was somit die anisotrope Ausrichtung der SWNTs und PFO-BPy-

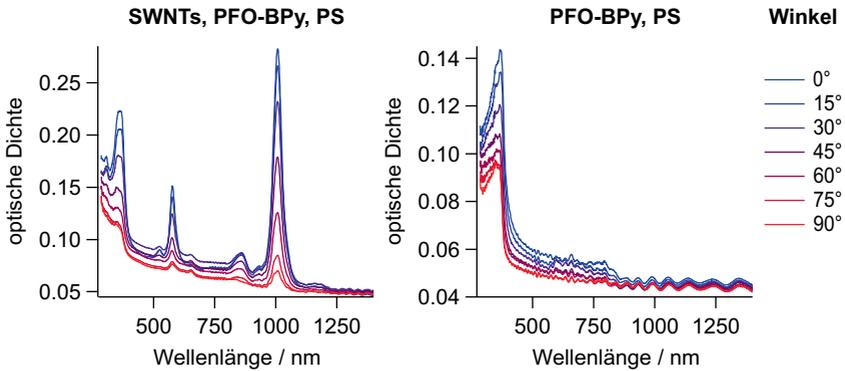


Abbildung 6.1: Polarisationswinkelabhängige Absorptionsspektren einer anisotropen SWNT-PFO-BPy-Probe in Polystyrol und einer PFO-BPy-PS-Referenzprobe ohne SWNTs.

Ketten belegt. Im Bereich von 360 nm zeigt die PFO-BPy-Bande beim SWNT-Film einen deutlich höheren Kontrast zwischen 0° und 90° , als es in der Referenz der Fall ist. Dieser Befund ist reproduzierbar und es ist trotz mehrerer Ansätze nicht gelungen, PFO-BPy-PS-Proben nach Abschnitt 3.4 herzustellen, in denen das anisotrope Verhalten der Spektren so ausgeprägt ist, wie es für SWNT-haltige Filme der Fall ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die Orientierung der PFO-BPy-Ketten nicht direkt durch das Strecken, sondern indirekt durch Adsorption an die SWNTs und deren Ausrichtung zustande kommt.

Der Diskussion in Abschnitt 2.4 folgend, liefern die in Abbildung 6.1 gezeigten Spektren vorerst nur einen Hinweis auf die Orientierungsverteilung der zu den einzelnen Banden gehörenden Übergangsdipolmomente (TDMs).¹²¹ Da für SWNTs bekannt ist, dass die TDMs der am stärksten sichtbaren Übergänge entlang der Röhrenachse orientiert sind,^{58–63} kann direkt gefolgert werden, dass die SWNTs, wie erwartet,^{132,133,145–148} bevorzugt entlang der Streckrichtung ausgerichtet sind.

Elektronisch betrachtet besteht PFO-BPy aus nahezu isolierten Pyridin-Fluoren-Pyridin- (Py-F-Py)-Fragmenten, deren π -Systeme kaum miteinander wechselwirken.²³³ L. N. Glanzmann konnte zeigen, dass das TDM des niedrigsten elektronischen Übergangs dieser Untereinheiten, wie in Abbildung 6.2 dargestellt,

entlang deren Längsachse orientiert ist.²³⁴ Da diese Resonanz den in Abbildung 6.1 sichtbaren PFO-BPy-Banden entspricht, zeigt sich bereits hier, dass sich die Py-F-Py-Glieder bevorzugt entlang der SWNT-Achse anlagern. Das deutet insgesamt auf eine eher gestreckte als eng gewickelte Struktur des PFO-BPy-Rückgrats auf der Nanorohroberfläche hin.

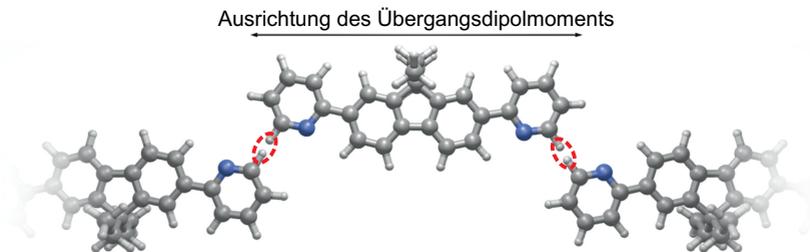


Abbildung 6.2: PFO-BPy-Modell als Kette isolierter Py-F-Py-Einheiten. Die Verknüpfungsstellen sind rot markiert, Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind hellgrau, dunkelgrau bzw. blau dargestellt. Die Daten zu Py-F-Py-Struktur und TDM wurden freundlicherweise von L. N. Glanzmann bereitgestellt.²³⁴

Der mittlere Winkel zwischen den Py-F-Py-Einheiten und der SWNT-Achse kann durch Umstellen von Gleichung (2.30) berechnet werden. Dafür müssen zuerst die Anisotropiewerte für das Polymer und die Nanoröhren aus den winkelabhängigen Absorptionsspektren bestimmt werden. Würde die PFO-BPy-Absorptionsbande spektral genauso isoliert vorliegen, wie die S_1 - und S_2 -Banden der SWNTs, wäre diese Aufgabe durch Verwendung von Gleichung (4.8) leicht zu lösen. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, lässt sich deutlich in Abbildung 6.3 erkennen. Darin sind die 0° -Spektren der SWNT-haltigen und -freien PS-Proben und das Absorptionsspektrum eines von D. Schilling zur Verfügung gestellten Gelatinefilms mit angereicherten (6,5)-SWNTs ohne PFO-BPy zu sehen. Wie sich zeigt, leisten im Bereich zwischen 300 nm und 400 nm neben dem Polymer auch die Nanoröhren einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Absorption. Dementsprechend müssen für eine exakte Auswertung die jeweiligen Anteile der beiden Spezies getrennt werden.

Ein genauer Vergleich der beiden PS-Filme zeigt, dass die PFO-BPy-Bande in der SWNT-haltigen Probe geringfügig zu kleineren Wellenlängen verschoben und insgesamt etwas schmaler zu sein scheint, als es bei Abwesenheit der Nanoröhren

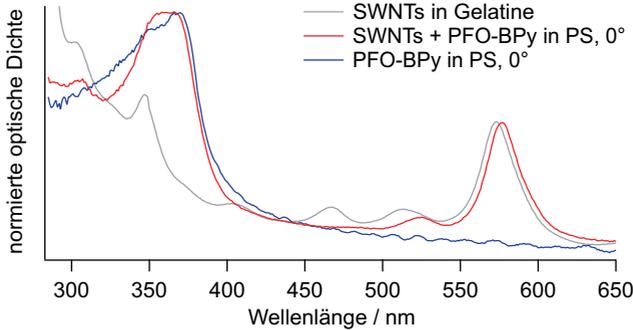


Abbildung 6.3: Vergleich der Absorptionsspektren von SWNTs in Gelatine, ausgerichtetem SWNT-PFO-BPy-Komplexen in PS und der gestreckten PFO-BPy-PS-Probe.

der Fall ist. Einerseits ist diese Beobachtung nochmals ein starker Hinweis darauf, dass sich die Polymerketten tatsächlich in Kontakt zur SWNT-Oberfläche befinden. Andererseits folgt daraus und aus einer erneuten Berücksichtigung des Gelatinefilms, dass weder die spektrale Signatur der Nanoröhren, noch die des Polymers in der SWNT-PFO-BPy-Probe genau bekannt sind.

Um die spektralen Beiträge von SWNTs, PFO-BPy und einem auf Lichtstreuung zurückzuführenden Untergrund zu trennen, bietet sich eine globale Analyse des gesamten Datensatzes der winkelabhängigen SWNT-PFO-BPy-Absorptionsmessungen an. Wie in Abschnitt 2.6 erläutert, lassen sich durch gleichzeitiges Betrachten aller Spektren bei Polarisationswinkeln θ zwischen 0° und 360° einzelne Komponenten mit unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten isolieren. Der hierfür verwendete Algorithmus wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

6.3 Algorithmus der globalen Analyse

Zur Durchführung der globalen Analyse der polarisationswinkel aufgelösten Absorptionsspektren wurde eine Revisionsroutine in dem Programm IGOR Pro 6.3 (WaveMetrics) erstellt. Der zu untersuchende Datensatz besteht aus einzelnen Messpunkten $OD(\lambda, \theta)$, wobei für jeden Lichtpolarisationswinkel θ die OD-Werte an denselben Wellenlängen λ aufgenommen wurden. Somit lassen sich die Datenpunkte in Form einer 2D-Matrix \mathcal{OD} darstellen, in der jede Spalte ein Spektrum

bei einem bestimmten θ und jede Zeile den Winkelverlauf der OD bei einem festen λ darstellt. Diese Tatsache kann für den Analysealgorithmus genutzt werden, da dann die Ausgleichsrechnung direkt durch eine Matrixmultiplikation analog zu Abbildung 2.20 durchgeführt werden kann. Bezogen auf die Rechenzeit ist diese Operation deutlich schneller als die Verwendung einer Iterationsschleife, in der für jedes θ die Modellkomponenten an das entsprechende Einzelspektrum angepasst werden.²³⁵

Wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, enthält die erste der beiden Matrizen, die zur Modellierung der Daten verwendet werden, die wellenlängenabhängigen Signaturen der berücksichtigten Komponenten und die zweite die von den Messbedingungen abhängigen Gewichtungskoeffizienten. Letztere sind hier Funktionen von θ und ihr Verlauf kann mit Gleichung (6.1) beschrieben werden:

$$f(\theta) = A \cdot [B \cdot \cos^2(\theta - \vartheta) + (1 - B) \cdot \sin^2(\theta - \vartheta)] \quad (6.1)$$

Der Parameter A hat die Funktion eines Skalierungsfaktors und wird benötigt, wenn der relative spektrale Verlauf der Komponente ganz oder teilweise bekannt ist, nicht aber ihr absoluter Beitrag bei mindestens einem Winkel θ . Über B wird die Verteilung des Gesamtbeitrags auf einen parallelen und einen senkrechten Anteil gesteuert, wobei $0 \leq B \leq 1$ gilt. Durch Verwendung von Gleichung (2.29) kann damit die Anisotropie r berechnet werden:

$$r = \frac{2B - 1}{2 - B} \quad (6.2)$$

Analog zu Gleichung (4.15) berücksichtigt der verbleibende Parameter ϑ eine eventuelle Fehlansrichtung zwischen Polarisator und Vorzugsrichtung der untersuchten Probe. Statt einer Matrix mit den jeweiligen Gewichtungskoeffizienten kann somit eine mit den entsprechenden Parametern A , B und ϑ verwendet werden, aus denen wiederum die Beiträge der Komponenten zu den gemessenen Spektren in Abhängigkeit von θ berechnet werden.

Für die globale Analyse stellen die Elemente der Modellspektren- und der Funktionsparametermatrix die Koeffizienten für die Ausgleichsrechnung dar. Diese müssen beim Aufruf einer Regressionsroutine in IGOR Pro allerdings in Form eines 1D-Zahlenstrangs vorliegen.²³⁵ Zudem soll die Möglichkeit bestehen, bestimmte Ausgleichskoeffizienten auf einen festen Wert zu setzen. Diese Anforderungen

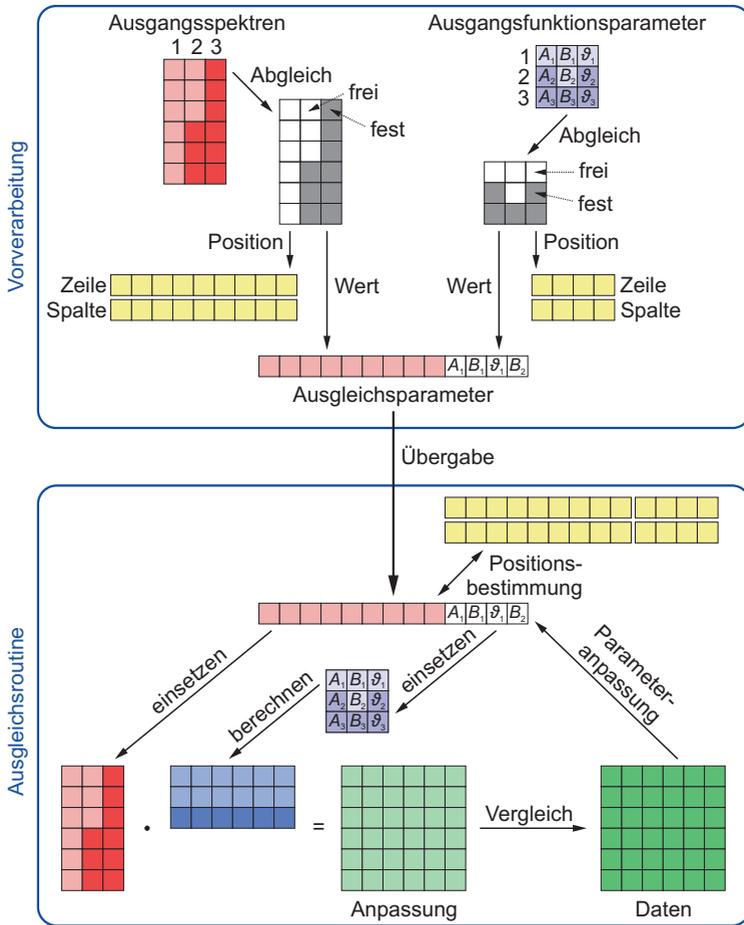


Abbildung 6.4: Schematischer Ablauf der globalen Analyse.

können mit dem in Abbildung 6.4 skizzierten Vorgehen erfüllt werden.

Ausgangspunkt sind zwei 2D-Felder mit den entsprechenden Werten der Komponentenspektren (rot) bzw. Funktionsparameter (violett) sowie zwei weitere 2D-Felder, welche in der Anzahl ihrer Zeilen und Spalten den ersten beiden entsprechen (weiß-grau). Die Elemente letzterer haben entweder den Wert 0 oder

1, je nachdem, ob ein Koeffizient variabel oder fest sein soll. Nun wird in einem Vorverarbeitungsschritt für jedes Element der Spektren- und Parametermatrizen überprüft, ob dessen Wert angepasst werden kann oder nicht. Ist dies der Fall, wird der Wert als neues Element einem 1D-Feld hinzugefügt und die entsprechenden Zeilen- und Spaltenpositionen werden in weitere Felder (gelb) geschrieben. So wird nach und nach der Zahlenstrang mit den tatsächlich benötigten Ausgleichsparametern erstellt, welcher anschließend an die Anpassungsroutine übergeben wird.

Innerhalb dieser Struktur wird durch Abgleich mit den Positionsdatenfeldern bestimmt, an welchen Stellen der Spektren- bzw. Funktionskoeffizientenmatrix die Ausgleichsparameter eingesetzt werden. Im Anschluss wird aus den Funktionskoeffizienten über den Zusammenhang in Gleichung (6.1) die eigentliche Matrix mit den winkelabhängigen Gewichtungskoeffizienten der Komponenten berechnet (blau), welche dann mit der Spektrenmatrix multipliziert wird. Das Ergebnis (hellgrün) wird mit den Messdaten (dunkelgrün) verglichen und die Elemente des 1D-Felds der Ausgleichsparameter entsprechend verändert, sodass ein neuer Anpassungszyklus durch Auslesen von selbigem erfolgen kann. Eine detaillierte Erklärung zur Abfolge des Algorithmus mit Quelltext in der Programmiersprache von IGOR Pro ist im Anhang in Abschnitt A.1 zu finden.

6.4 Auswertung der Spektren

Wie schon in den Grundlagen zur globalen Analyse in Abschnitt 2.6 angesprochen, lässt sich ein Datensatz, wie er hier vorliegt, durch eine Vielzahl an Parameterkombinationen ähnlich gut modellieren. Somit ist es auch hier naheliegend, für das Endergebnis so viele Ausgleichskoeffizienten wie möglich auf feste Werte zu setzen und die Daten Schritt für Schritt zu analysieren.^{155,156} Hierfür wird als erstes ein spektraler Ausschnitt zwischen 800 nm und 1100 nm des Gesamtdatensatzes betrachtet. Dieser Bereich wird maßgeblich durch den S_1 -Übergang und eine Phononenseitenbande (S_{1P}) geprägt, deren TDMs parallel zur SWNT-Achse liegen.^{58–63,236–238} Er lässt sich mit nur zwei Komponenten beschreiben, wovon die erste den SWNTs und die zweite einem konstanten Untergrund zuzurechnen ist. Anhand von Abbildung 6.1 lässt sich annehmen, dass letzterer keine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts zeigt.

Zur Analyse wurde für die SWNT-Komponente der Skalierungsfaktor A_{SWNT} aus Gleichung (6.1) auf 1 gesetzt und sämtliche verbleibenden Koeffizienten variabel belassen. Für den Untergrund blieb nur der Skalierungsfaktor A_U anpassbar. Sein komplettes Spektrum wurde auf einen willkürlichen, konstanten Wert gesetzt und B_U war 0.5. ϑ_U hatte aufgrund der fehlenden Winkelabhängigkeit keine Bedeutung und konnte auf 0° gehalten werden.

Das Ergebnis ist grafisch in Abbildung 6.5 gezeigt, wobei der Vollständigkeit halber ein zweiter Analyseschritt durchgeführt wurde, bei dem die OD-Werte des Untergrunds auf den aus dem ersten Durchgang erhaltenen Wert von A_U gesetzt wurden. Dies diente lediglich der übersichtlicheren visuellen Darstellbarkeit der erhaltenen Komponenten. Neben dem in Abbildung 6.5c gezeigten

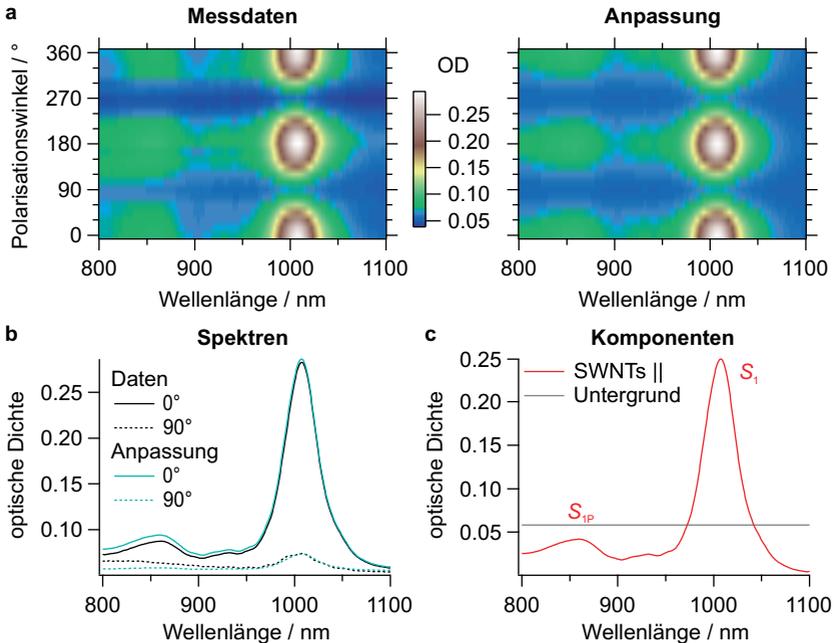


Abbildung 6.5: Ergebnis der globalen Analyse im Bereich der S_1 -Bande. **a** Falschfarbendarstellung der Mess- und Ausgleichsdaten, **b** Vergleich der Mess- und Ausgleichskurven bei 0° und 90° und **c** die Spektren der verwendeten Komponenten.

Spektrum ergaben sich für die SWNTs die Parameter $B_{\text{SWNT}} = 0.928 \pm 0.002$ und $\vartheta_{\text{SWNT}} = (-0.90 \pm 0.07)^\circ$.

Für die Analyse des Bereichs von 500 nm bis 800 nm wurden drei Komponenten verwendet. Die neu hinzugekommene entspricht einem Beitrag von SWNTs, die senkrecht zur Polarisationsebene des Lichts ausgerichtet sind. Weiterhin wurde auf die Ergebnisse im NIR zurückgegriffen. Der Polarisationsfaktor B wurde für die beiden SWNT-Komponenten fest auf 0.928 gesetzt und als ϑ -Parameter wurden -0.9° für den parallelen und 89.1° für den senkrechten Anteil verwendet. Der Untergrund war wiederum konstant und die anderen Spektren waren im ersten Anpassungsschritt vollständig variabel. Die erhaltenen Ergebnisse erschienen physikalisch weitestgehend sinnvoll, bis auf eine negative Absorptionsbande der senkrechten SWNT-Komponente im Bereich des S_2 -Exzitons. Deshalb wurde

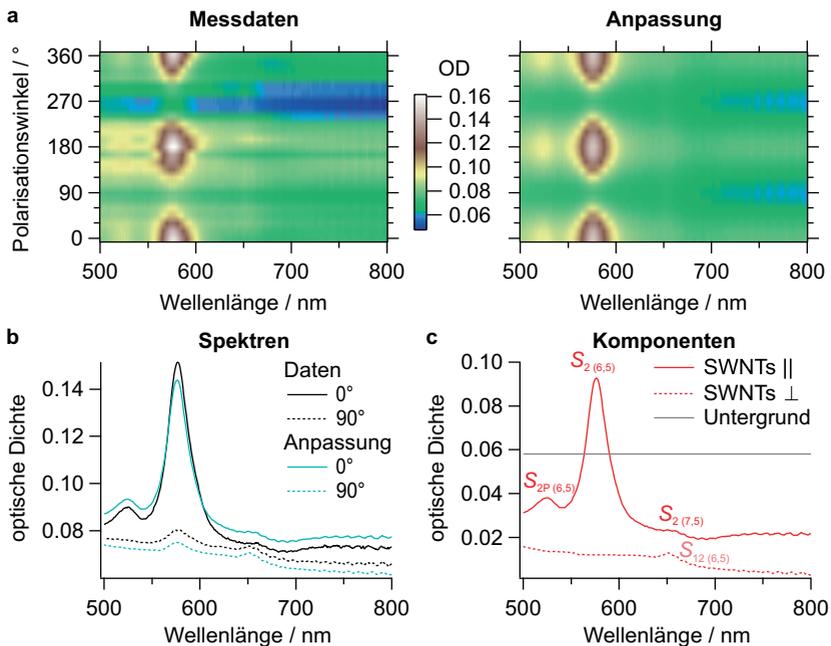


Abbildung 6.6: Modellierung der polarisationswinkelabhängigen Daten im Vis-Bereich. **a** Falschfarbendarstellung des Datensatzes, **b** Einzelspektren, **c** spektrale Signaturen der Komponenten.

ein zweiter Analysevorgang durchgeführt. Hierfür wurde der senkrechte SWNT-Beitrag fest auf das Ergebnisspektrum des ersten Durchgangs gesetzt, mit dem Unterschied, dass der Bereich zwischen 550 nm und 615 nm mit einer Geraden modelliert wurde.

Abbildung 6.6 zeigt die Ergebnisse des zweiten Durchlaufs. Im Spektrum der parallelen Komponente ist zu der (6,5)- S_2 -Absorption eine (6,5)- S_{2P} -Seitenbande zu sehen, welche wiederum aus einer Wechselwirkung mit Phononen resultiert. Daneben lässt sich eine geringe Verunreinigung mit (7,5)-SWNTs erahnen.²¹ In der Signatur des senkrechten Anteils ist ein kleiner, mit $S_{12(6,5)}$ gekennzeichnete Beitrag zu erkennen. Dieser lässt sich auf einen Übergang der (6,5)-SWNTs zurückführen, an dem die ersten elektronischen Valenz- und zweiten Leitungssubbbänder oder zweiten Valenz- und ersten Leitungssubbbänder beteiligt sind.^{42,127,128,239}

Neben diesen klar erkennbaren Banden ist in beiden Modellkomponenten ein breiter, sehr unstrukturierter Untergrund vorhanden. Inwieweit dieser auf direkte Band-zu-Band-Übergänge oder Lichtstreuung zurückzuführen ist, lässt sich hier nicht klären. Mathematisch gesehen lassen sich Beiträge, die in zwei senkrecht zueinander stehenden, aber ansonsten gleich verlaufenden Komponenten auftreten, vollständig in einen polarisationswinkelunabhängigen Anteil überführen und umgekehrt.

Abschließend wurde der Bereich von 285 nm bis 585 nm modelliert. Hierfür wurden zwei weitere Komponenten für einen parallelen und senkrechten PFO-BPy-Anteil eingesetzt. Für diese wurden dieselben ϑ -Werte wie für die Nanorohrbeiträge verwendet und die Skalierungsfaktoren A wurden zusammen mit denen der SWNTs auf 1 gehalten. Als freie Winkelfunktionsparameter blieben damit nur der Untergrundfaktor A_U sowie die Polarisationsfaktoren B_{PF} für PFO-BPy.

Die spektralen Signaturen der SWNT-Komponenten wurden zwischen 500 nm und 585 nm auf die entsprechenden Werte aus der vorherigen Anpassung festgesetzt. Zur Modellierung der restlichen, variablen Teile des parallelen Beitrags diente das in Abbildung 6.3 gezeigte Gelatinefilmspektrum als Orientierung. Für die verbleibenden Startparameter des senkrechten Anteils wurde derselbe Wert wie bei $\lambda = 500$ nm verwendet. Dem Untergrund wurde händisch ein λ^{-4} -Bestandteil hinzugefügt und die PFO-BPy-Ausgangsspektren wurden aus den in Abbildung 6.1 gezeigten, SWNT-freien Spektren gewonnen. Nach einer manuellen Hinter-

grundkorrektur wurde ihr Beitrag für $\lambda \geq 500$ nm auf 0 festgehalten.

Aufgrund der Anzahl der Komponenten und ihres teilweise sehr ähnlichen Winkelverlaufs waren hier deutlich mehr Analysedurchgänge als für die beiden anderen Spektralbereiche nötig, bis sinnvolle Modellkomponenten gefunden wurden. Da sich, wie bereits erwähnt, teilweise spektrale Beiträge zwischen den Komponenten verschieben lassen, wurden nie mehr als zwei überlappende Wellenlängensegmente zur gleichen Zeit variabel gelassen. Zwischen den Anpassungsschritten wurden die Startparameter manuell optimiert, wobei zwischen 500 nm und 585 nm nur der Untergrund zeitweise variabel war und die Nanorohr- und Polyfluorenkomponenten in diesem Bereich stets fest auf ihren Ausgangswerten blieben.

Die Ergebnisse der Analyse sind in Abbildung 6.7 abgebildet. Hier ist zwar wiederum davon auszugehen, dass während der Anpassung ein Teil des tatsächlich

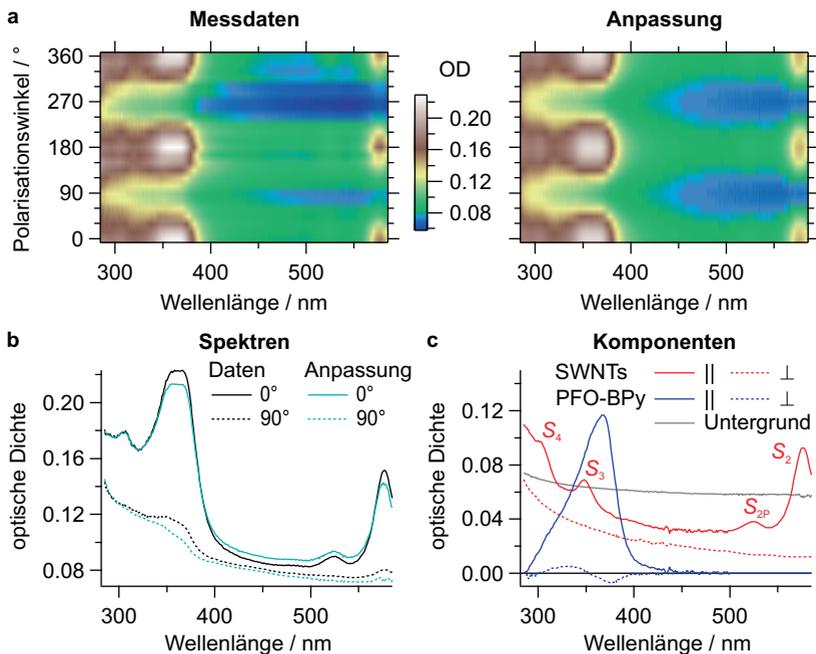


Abbildung 6.7: Globale Analyse des Bereichs von 285 nm bis 585 nm. **a** Daten- und Ausgleichsmatrix, **b** Vergleich einzelner Spektren, **c** Modellsignaturen der verwendeten Komponenten.

vorhandenen Untergrunds auf die SWNT-Modellkomponenten verlagert wurde, auf die weitere Auswertung hat das allerdings keinen Einfluss. Die Banden des parallelen Nanorohrspektrums bei 350 nm und 305 nm lassen sich den exzitoni-schen S_3 - und S_4 -Banden zuordnen.²¹ Für die beiden PFO-BPy-Beiträge ergab sich $B_{\text{PF}} = 0.90 \pm 0.01$.

In Abschnitt 6.2 wurde erwähnt, dass in dem untersuchten Spektralbereich nur parallel zur Py-F-Py-Längsachse orientierte Übergänge zur PFO-BPy-Absorption beitragen sollten.^{23,4} Somit mag die Tatsache, dass zwei Polymerkomponenten zur Modellierung benötigt wurden, zunächst verwundern. Der senkrechte Teil kann hier aber als Hilfskomponente betrachtet werden, welche eine winkelabhängige, spektrale Verschiebung des PFO-BPy-Signals während der Analyse ermöglicht. Darauf deutet schon allein das Vorliegen negativer Signalbeiträge hin. Beim Auftragen des Spektrums auf einer Energie- statt einer Wellenlängenskala und anschließender Integration zeigt sich zudem, dass dessen Gesamtfläche nahezu verschwindet. Somit wird durch den senkrechten PFO-BPy-Anteil kein spektrales Gewicht winkelabhängig hinzugefügt oder entfernt, sondern lediglich verschoben.

Der Übersichtlichkeit halber wurden in Abbildung 6.8 die spektralen Signaturen der jeweiligen Komponenten zusammengesetzt, sodass der gesamte Bereich von 285 nm bis 1100 nm betrachtet werden kann. In Teilabbildung c sind die polarisationswinkelabhängigen Verläufe der SWNT- und PFO-BPy-Beiträge gezeigt. Aus den ermittelten Parametern $B_{\text{SWNT}} = 0.928 \pm 0.002$ und $B_{\text{PF}} = 0.90 \pm 0.01$ ergeben sich nach Gleichung (6.2) die entsprechenden Nanorohr- und Polymeranisotropien $r_{\text{SWNT}} = 0.797 \pm 0.004$ und $r_{\text{PF}} = 0.73 \pm 0.02$. Wie schon in Abschnitt 6.2 diskutiert, ist die ungleichmäßige Verteilung der PFO-BPy-TDMs auf die Orientierung der SWNTs zurückzuführen. Damit lässt sich durch Umstellen von Gleichung (2.30) ein mittlerer Winkel β_{PF} zwischen den Py-F-Py-Einheiten und der (6,5)-Nanorohrachse von $(14 \pm 2)^\circ$ berechnen.

Ein quantitativer Vergleich zu publizierten Strukturen aus Molekulardynamik-Simulationen gestaltet sich schwierig, da zu diesen keine Winkelwerte angegeben wurden. Jedoch zeigt sich anhand der verfügbaren Daten, dass nach diesen Studien das PFO-BPy-Rückgrat eher entlang der (6,5)-SWNT-Achse gestreckt als eng um sie gewunden vorliegt.^{31,48} Das deckt sich mit dem hier vorliegenden, experimentellen Resultat. Zwar ist eine Rotation zwischen Fluorenyl- und Pyridyl-sowie zwischen zwei Pyridyl-Gruppen möglich, sodass sich aus der mittleren Lage

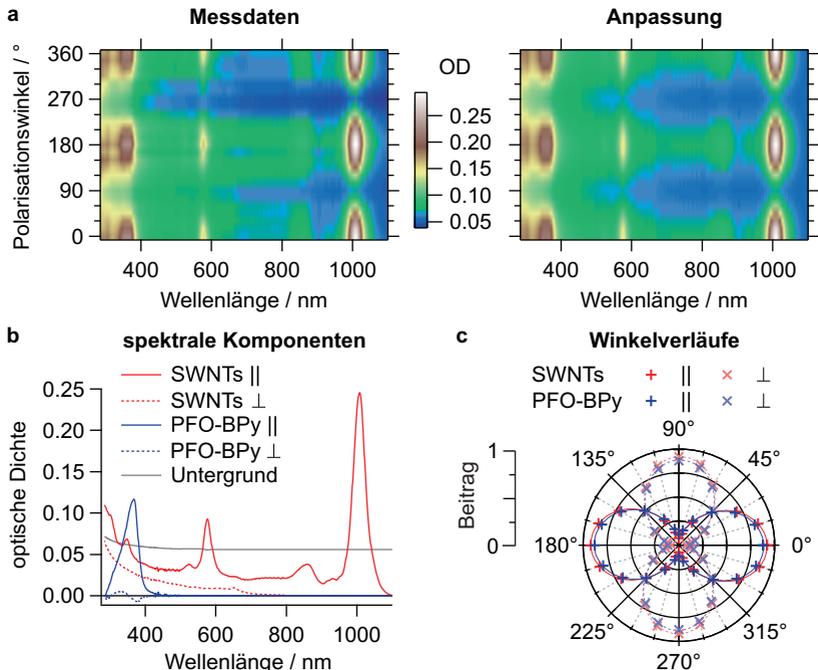


Abbildung 6.8: Gesamtübersicht zur globalen Analyse. **a** Falschfarbendarstellung von Daten- und Ausgleichsmatrix, **b** spektrale Signaturen und **c** Winkelverläufe der Komponenten.

der Py-F-Py-Einheiten nicht direkt die Ausrichtung des PFO-BPy-Rückgrats als Ganzes ergibt. Ein Wert für β_{PF} von $(14 \pm 2)^\circ$ lässt sich aber nur erreichen, wenn die beiden Stickstoffatome eines Py-Py-Fragments, wie in Abbildung 6.2 gezeigt, weitestgehend *trans* zueinander stehen. Daraus ergibt sich direkt eine gestreckte Konformation des Polymerrückgrats, wobei letzteres ebenfalls eine hohe Richtungskomponente entlang der Röhrenachse haben muss.

6.5 Vergleich mit Fluoreszenzmessungen

Es ist bekannt, dass in Nanorohr-Polyfluoren-Komplexen nach Photoanregung der Polymerkomponente ein effizienter Energietransfer auf die SWNTs stattfindet.

det.^{228,240} Dieser Umstand wurde von Shea *et al.* genutzt, um über Fluoreszenz-anisotropieexperimente Strukturinformationen zu SWNT-PFO-Komplexen zu erhalten.¹⁷⁰ Hier wird in einer ähnlichen Herangehensweise untersucht, ob durch das mechanische Strecken zur Präparation anisotroper SWNT-Proben die Ausrichtung der Py-F-Py-Einheiten in Bezug auf die Nanorohrachse verändert wird und ob die Ergebnisse der Absorptionsmessungen reproduziert werden können. Dafür werden Daten aus polarisationswinkelabhängigen PL-Experimenten unter Verwendung des in Abschnitt 3.6 beschriebenen Aufbaus diskutiert. Da sowohl ein 568 nm-Diodenlaser als auch eine UV-Lampe als Lichtquellen benutzt werden konnten, war es möglich, die SWNTs einerseits direkt durch den S_2 -Übergang und andererseits indirekt über PFO-BPy und einen anschließenden Energietransfer anzuregen.

Die Messungen wurden an in PS eingebetteten SWNT-PFO-BPy-Komplexen durchgeführt. Analog zu Abschnitt 3.4 wurde PS in einer SWNT-PFO-BPy-Dispersion gelöst und das Gemisch zum Trocknen in eine Mulde einer Tüpfelplatte gegeben. Von weiteren Verarbeitungsschritten wurde abgesehen, sodass hier von einer isotropen SWNT-Ausrichtung ausgegangen werden kann.

Um zu überprüfen, ob wirklich ein Energietransfer von PFO-BPy zu (6,5)-SWNTs möglich ist, wurde eine Vergleichsmessung mit dem bereits in Abbil-

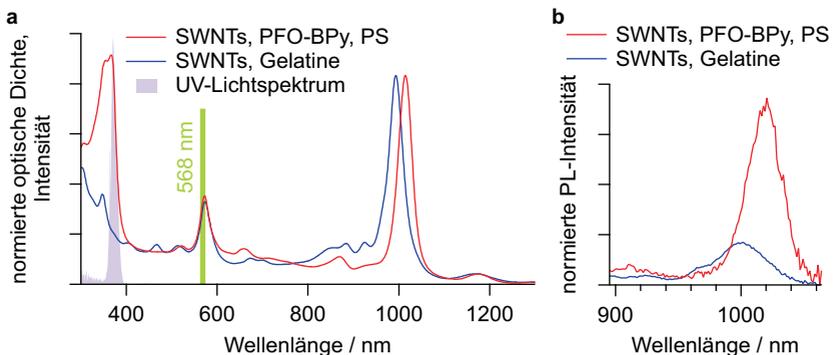


Abbildung 6.9: a) Absorptionsspektren von SWNT-PFO-BPy-Komplexen, PFO-BPy-freien SWNTs in Gelatine, UV-Lampenspektrum und 568 nm-Laserlinie. b) PL-Spektren der Proben bei Verwendung der UV-Lampe. Die Kurven wurden auf die Intensität der PL-Banden bei Anregung bei 568 nm normiert.

derung 6.3 gezeigten SWNT-Gelatine-Film von D. Schilling durchgeführt. Des- sen Absorptionsspektrum sowie das der PS-Probe ist zusammen mit dem UV- Anregungsspektrum und der Lage der 568 nm-Laserlinie in Abbildung 6.9a gezeigt. In dieser Darstellung wird deutlich, dass im PS-Film der größte Teil des absorbierten UV-Lichts auf das Vorliegen von PFO-BPy zurückzuführen ist.

Von beiden Proben wurden PL-Spektren ohne Detektionspolarisator aufgenom- men, wobei jeweils sowohl der 568 nm-Laser als auch die UV-Lampe eingesetzt wurden. Für eine Anregungsquelle wurden dabei jeweils dieselben Einstellungen für Leistung, Integrationszeit und Spaltbreite am Spektrometereingang verwendet. Anschließend wurden die durch UV-Anregung erhaltenen Spektren durch die Höhen der korrespondierenden PL-Maxima bei Verwendung des 568 nm-Lasers geteilt (Abbildung 6.9b). Aus diesen Daten geht hervor, dass die durch das UV-Licht induzierte SWNT-PL, relativ zur PL-Intensität bei S_2 -Anregung, bei der Probe mit PFO-BPy um ein Mehrfaches größer ist, als im polyfluorenen Gelatinefilm. Dieses Verhalten lässt sich im Einklang mit den Absorptionsspek- tren in Teilabbildung a auf eine Anregung von PFO-BPy und anschließendem Energietransfer auf die Nanoröhren zurückführen.

Die Ergebnisse der polarisationswinkelabhängigen PL-Experimente an der SWNT-PFO-BPy-Probe in PS sind grafisch in Abbildung 6.10 gezeigt. Für bei-

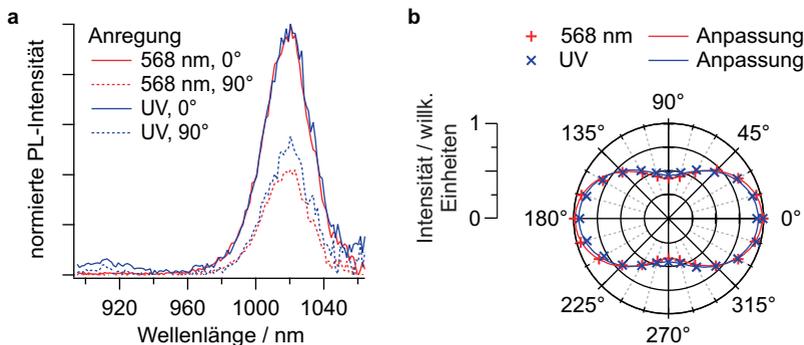


Abbildung 6.10: a) PL-Spektren der SWNT-PFO-BPy-Probe in PS mit parallel und senkrecht ausgerichteten Polarisatoren, jeweils bei Anregung im UV und bei 568 nm. b) PL-Intensitätsverlauf in Abhängigkeit des Winkels zwischen Anregungs- und Detektionspolarisator.

de Lichtquellen wurden SWNT-Emissionsspektren in Winkelschritten von 15° zwischen Anregungs- und Detektionspolarisator aufgenommen. Die in Teilabbildung **a** gezeigten Kurven wurden durch die Höhe am Maximum des jeweiligen 0° -Spektrums geteilt. Hier zeigt sich bereits, dass der relative Anteil des senkrecht zur Anregungsquelle polarisierten PL-Lichts größer ist, wenn die Anregung der SWNTs über PFO-BPy statt direkt erfolgt.

Für die in Abbildung 6.10**b** dargestellten Polarisationswinkelverläufe der PL-Intensität wurden die Flächen unter den Spektren von 960 nm bis 1030 nm berechnet und gegen den Winkel zwischen den beiden Polarisatoren aufgetragen. Durch eine Ausgleichsrechnung nach Gleichung (4.10) wurden die jeweiligen parallelen und senkrechten Intensitätsanteile $I_{\text{PL},\parallel}$ und $I_{\text{PL},\perp}$ ermittelt. Deren Verhältnisse betragen $1:(0.42 \pm 0.01)$ sowie $1:(0.48 \pm 0.02)$ im Fall der Anregung bei 568 nm bzw. im UV. Daraus ergeben sich unter Verwendung von Gleichung (2.29) die Anisotropien $r_{568} = 0.31 \pm 0.01$ und $r_{\text{UV}} = 0.26 \pm 0.01$. Dass r_{568} kleiner als der erwartete Wert von 0.4 ist,¹²¹ liegt möglicherweise an einer Vorzugsausrichtung der SWNT-Achsen innerhalb der Filmebene. Steht letztere dann nicht exakt senkrecht zum Objektiv, über das angeregt sowie das PL-Licht aufgesammelt wird, kann das zu einer Verringerung der bestimmten Anisotropie führen.

Werden nun wiederum die erhaltenen Anisotropiewerte in Gleichung (2.30) eingesetzt, folgt nach Umstellen und Auflösen $\beta_{\text{PF}} = (19 \pm 2)^\circ$. Dieser Wert ist zwar etwas größer als der aus den Absorptionsexperimenten berechnete Winkel von $(14 \pm 2)^\circ$. Dennoch wird hier die eher parallele als senkrechte Anordnung der Py-F-Py-Einheiten entlang der Nanorohrachse bestätigt. Die Beobachtung, dass SWNTs, wie in Abbildung 6.9**a** gezeigt, mit der UV-Lichtquelle auch direkt angeregt werden können, wurde an dieser Stelle nicht berücksichtigt. Besitzen die Nanoröhren eine entsprechend große Absorptionswahrscheinlichkeit für senkrecht zu ihrer Längsachse polarisiertes Licht, führt das zu einer entsprechenden Verfälschung von β_{PF} hin zu größeren Winkeln und könnte so den Unterschied zu den Absorptionmessungen erklären.

Ob die leichten Abweichungen der Ergebnisse aus dem Strecken der Probe bei den Absorptionmessungen oder aus der Vernachlässigung einer direkten SWNT-Anregung im UV bei den PL-Experimenten resultieren, lässt sich an dieser Stelle nicht feststellen. Insgesamt sind die beiden β_{PF} -Werte jedoch sehr ähnlich, sodass die Bestimmung des mittleren Winkels zwischen den Py-F-Py-Einheiten und

der Nanorohrachse über eine Kombination von polarisationswinkelaufgelöster Absorptionsspektroskopie und globaler Analyse als Erfolg gewertet werden kann.

6.6 Zusammenfassung und Ausblick zur Strukturaufklärung

Im vorliegenden Kapitel wurde gezeigt, dass bei Verfügbarkeit anisotroper Proben mit einer Kombination aus polarisationswinkelaufgelöster Absorptionsspektroskopie und globaler Datenanalyse wertvolle Informationen zur Struktur supramolekularer Systeme gewonnen werden können. Die Methode zeichnet sich durch vergleichsweise niedrige Ansprüche an die verfügbaren Instrumente aus. So werden lediglich ein konventionelles Absorptionsspektrometer und ein polarisierendes optisches Element mit ausreichender spektraler Bandbreite sowie ein einfacher Bürorechner benötigt. Durch die globale Analyse ist es möglich, stark überlappende Signale zu trennen und die zu untersuchenden Proben müssen nicht als Einkristalle vorliegen, sondern können auch amorph und nur moderat ausgerichtet sein. Als einzige weitere Information wird die Lage der TDMs der zu beobachtenden Übergänge im Molekül- bzw. Partikelkoordinatensystem benötigt.

Anstoß zur Durchführung der Experimente war die Frage nach der Struktur von Polyfluorenen auf der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren. Als Modellsystem wurden hier (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Komplexe verwendet, welche in PS eingebettet und durch mechanisches Strecken ausgerichtet wurden. Für diese wurde ein mittlerer Winkel β_{PF} zwischen Py-F-Py-Einheiten und der Nanorohrlängsachse von $(14 \pm 2)^\circ$ bestimmt. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem über Fluoreszenzexperimente bestimmten Winkel von $(19 \pm 2)^\circ$ und deutet auf eine insgesamt eher längliche und ausgedehnte Anordnung des PFO-BPy-Rückgrats entlang der SWNT-Achse hin.

Für weitere Untersuchungen bieten sich aufgrund ihrer Bekanntheit SWNT-PFO-Komplexe an. Hierbei gilt es, die von Shea *et al.*¹⁷⁰ bestimmten Winkel zu überprüfen. Interessant wären zudem Experimente an Hybriden aus SWNTs und PFO-Py (Poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(2,6-pyridin)]) oder Polyphenylenvinyl-Copolymeren. Für erstere wurde eine Zick-Zack-Struktur des Polymerrückgrats auf der Nanorohroberfläche vorgeschlagen,¹⁷⁶ für letztere wird vermutet, dass sich das Polymer sehr eng um die Röhre wickelt, was dann zu einem großen Winkel zur SWNT-Achse führt.^{179,241}

Methodisch wäre die Kombination von polarisationswinkelaufgelöster Fluoreszenzanregungsspektroskopie und globaler Analyse eine vielversprechende Weiterentwicklung. Dadurch kann einerseits der durch Polymeranregung erzeugte vom direkten SWNT-PL-Beitrag getrennt werden, andererseits wird keine anisotrope Probenorientierung benötigt. Wird die Emission zudem breitbandig und spektral aufgelöst detektiert, ist auch die Untersuchung polydisperser Proben möglich.

6.7 Ausblick zur globalen Analyse von Nanorohrspektren

Die in diesem Kapitel verwendete globale Analyseroutine kann problemlos modifiziert und so zur Untersuchung weiterer spektroskopischer Messreihen verwendet werden. Einerseits kann der generelle Ablauf weiterhin nach Abbildung 6.4 erfolgen, wobei dann zur Beschreibung der Komponentenverläufe eine andere Funktion als die in Gleichung (6.1) gezeigte verwendet werden kann. Andererseits kann auch auf funktionelle Zusammenhänge komplett verzichtet werden, sodass, wie in Abbildung 6.11 gezeigt, direkt die Beiträge der jeweiligen Komponenten als Aus-

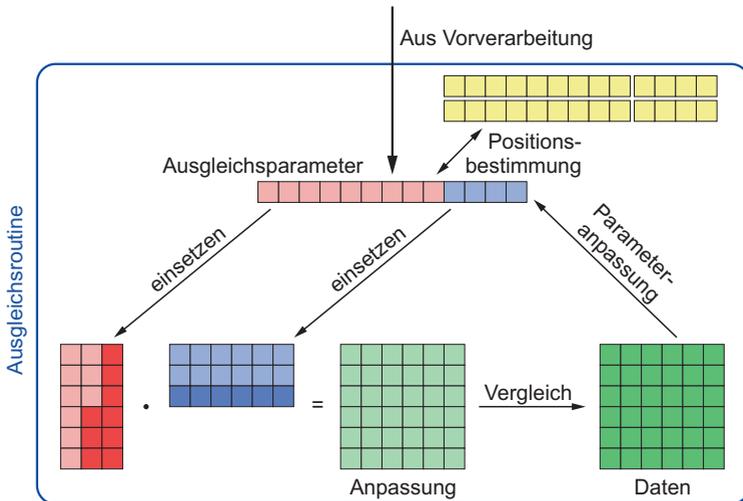


Abbildung 6.11: Schematischer Ablauf der Ausgleichsroutine einer allgemeinen globalen Analyse. Hier werden die Komponentenverläufe direkt modelliert statt über eine Funktion beschrieben.

gleichsparameter verwendet werden. Der IGOR Pro-Quelltext für einen solchen Algorithmus findet sich im Anhang in Abschnitt A.2.

In den meisten Fällen werden mehr Verlaufsmesspunkte als potenzielle Funktionsparameter vorliegen, sodass das letztgenannte Vorgehen zu einer größeren Anzahl an Ausgleichsparametern führt. Das wirkt sich wiederum nachteilig auf die benötigte Rechenzeit aus. Da die einzelnen Beitragsparameter zudem voneinander unabhängig und nicht durch den Verlauf einer mathematischen Funktion beschränkt sind, kann sich das Trennen von Komponenten, die in einer oder in beiden Messdimensionen ähnlich verlaufen, schwieriger gestalten. Dafür bietet dieses Verfahren eine deutlich größere Flexibilität, was den zu untersuchenden Datensatz angeht. Insbesondere kann eine Datenmatrix in Komponenten zerlegt werden, deren Verläufe vorher nicht bekannt sind. Dadurch lassen sich mathematische Zusammenhänge auch noch im Nachhinein untersuchen oder werden vielleicht sogar erst dann erkannt.

Zur Demonstration kann hier eine globale Analyse von Absorptionsspektren elektrochemisch dotierter (6,5)-SWNTs diskutiert werden. In einem Experiment von H. Hartleb wurde aus einer Küvette eine elektrochemische Zelle gebaut, die eine Arbeits-, eine Gegen- sowie eine Referenzelektrode besaß. Auf ersterer befand sich ein Film aus (6,5)-SWNTs, der durch Anlegen eines elektrischen Potentials dotiert und mit einem Absorptionsspektrometer untersucht werden

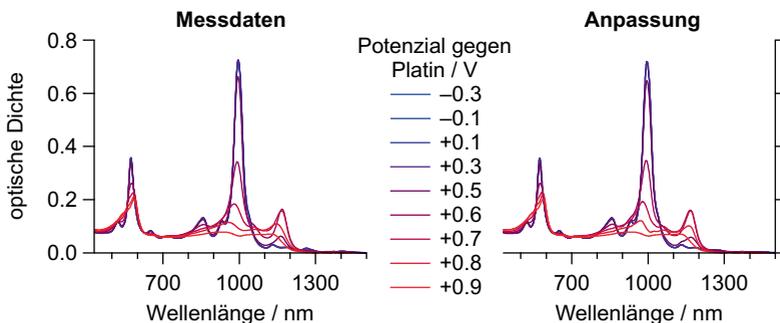


Abbildung 6.12: Absorptionsspektren elektrochemisch dotierter SWNTs und Ausgleichsspektren aus einer globalen Analyse mit direkter Anpassung der potenzialabhängigen Komponentenbeiträge. Die Messdaten wurden freundlicherweise von H. Hartleb zur Verfügung gestellt.²⁴²

konnte. Weitere Details zu Aufbau und Durchführung finden sich in Hartlebs Dissertation.²⁴²

Die gemessenen sowie die aus der Analyse erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Bei der Untersuchung wurde deutlich, dass drei Komponenten benötigt werden, um den Datensatz adäquat zu beschreiben, eine vierte jedoch keine nennenswerte Verbesserung bringt. Für den endgültigen Anpassungsschritt wurde das gemessene Spektrum bei +0.9 V fest der dritten Komponente zugewiesen. Die Beiträge bei -0.3 V und -0.1 V der ersten und zweiten Komponente wurden auf den Werten 1 bzw. 0 festgehalten. Der Potenzialverlauf der dritten Komponente wurde bis einschließlich +0.3 V auf 0 gesetzt. Durch diese Einschränkungen ergeben sich automatisch Beiträge, die neutralen, leicht dotierten und stark dotierten SWNTs entsprechen. Diese sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

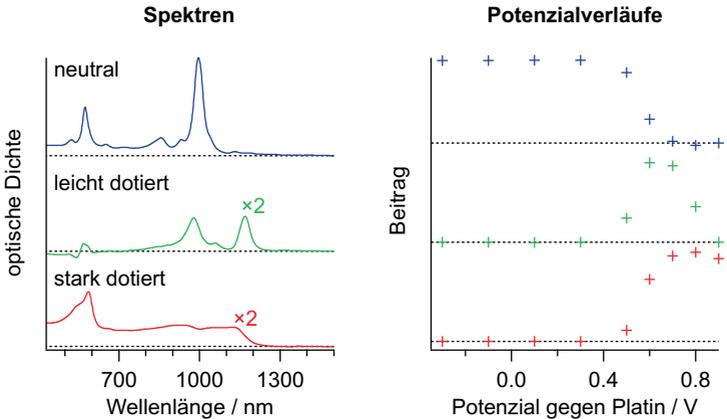


Abbildung 6.13: Spektren und Potenzialverläufe der Komponenten, die aus der globalen Analyse des Datensatzes der elektrochemisch dotierten SWNTs gewonnen wurden. Die jeweiligen Nulllinien sind gestrichelt dargestellt.

Das Spektrum der neutralen SWNTs folgt aus der Vorgabe, dass bei den niedrigsten Potenzialen nur eine Komponente einen möglichen Beitrag hat und ist typisch für (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Komplexe. Das der stark dotierten Röhren ist durch die feste Zuweisung des gemessenen Spektrums bei +0.9 V zur dritten Komponente gegeben. Ein kleines Manko hierbei ist, dass ein gewisser Anteil leicht dotierter Nanoröhren mit großer Wahrscheinlichkeit zu der Signatur beiträgt.

Das Spektrum der zweiten Komponente hingegen ergibt sich vollständig aus der globalen Analyse. Die negativen Werte bei kleinen Wellenlängen deuten analog zur senkrechten PFO-BPy-Komponente in Abschnitt 6.4 auf eine spektrale Verschiebung der Signale hin, die mit steigendem Potenzial einhergeht. Allerdings ist nicht klar zu erkennen, ob zusätzlich eine reale Absorptionsbande vorhanden ist. Zudem ist die Vermutung naheliegend, dass Abweichungen zwischen der tatsächlichen und der hier verwendeten Signatur stark dotierter SWNTs teilweise mit dieser Komponente kompensiert werden. Der Bereich um 1000 nm lässt eine Blauverschiebung der S_1 -Bande erkennen. Die Bande bei etwa 1170 nm ist eindeutig charakteristisch für leicht dotierte Nanoröhren, da sie in den anderen Komponenten nicht zu sehen ist, und lässt sich auf Trionen zurückführen.^{242–246}

Die Diskussion zur Form der Spektren und der Potenzialverläufe könnte hier noch detaillierter fortgesetzt werden. Allerdings würde das den Rahmen dieses Ausblicks zu den Möglichkeiten der globalen Analyse sprengen. Allein daran zeigt sich bereits, wie sich durch eine rechnergestützte Zerlegung einer mehrdimensionalen Datenmatrix unter Verwendung plausibler Einschränkungen neue Erkenntnisse aus komplexen spektroskopischen Messungen extrahieren lassen.

7 Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit standen (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Komplexe als Vertreter für polyfluorenstabilisierte, einwandige Kohlenstoffnanoröhren. In einem ersten Projekt wurden präparative Verfahren zur Dispergierung und Abscheidung dieser Proben weiterentwickelt. Zudem wurde die lichtinduzierte Dynamik in halbleitenden SWNTs von der ps- bis zur μ s-Zeitskala untersucht. Abschließend wurde eine Methode vorgestellt, mit der sich Informationen zur Struktur von SWNT-Polymer-Komplexen und anderen supramolekularen Systemen gewinnen lassen.

Es ist gelungen, die Ansatzgröße zur Präparation von polyfluorenstabilisierten SWNT-Dispersionen von 15 mL auf 200 mL hochzuskalieren (siehe Kapitel 4.2). Eine Ausbeute von $(2.1 \pm 0.7) \%$ wurde für die selektive Dispergierung von (6,5)-SWNTs mit PFO-BPy ermittelt. Ferner wurde ein qualitatives Modell erarbeitet, welches die Abhängigkeit der relativen PL-Quantenausbeute der Nanoröhren von den Bedingungen der Ultraschallbehandlung beschreibt. Dieses berücksichtigt das Aufbrechen von SWNT-Aggregaten, das Auseinanderbrechen einzelner Röhren sowie die Erzeugung von Defekten durch Scherkräfte. Da nun größere Mengen hoch aufgereinigter, polymerstabilisierter SWNTs zugänglich sind, kann die Entwicklung von Anwendungen, welche auf diesen Materialien basieren, effizienter gestaltet werden.

Die Herstellung dünner SWNT-Filme durch Rotationsbeschichtung ist in Kapitel 4.3 beschrieben. Hierfür wurden ungewöhnlich dichte Dispersionen mit Nanorohrkonzentrationen im Bereich von 0.1 g/L und einem Massenverhältnis zwischen SWNTs und PFO-BPy von etwa 1:3.5 verwendet. Die daraus präparierten Filme bestanden aus einem Netzwerk zufällig in der Substratebene orientierter, nur wenig gekrümmter Nanorohrstränge. Über PL-Anisotropieexperimente konnte nachgewiesen werden, dass nach Anregung mit Licht ein Energietransfer zwischen diesen Strängen stattfindet. Das unterstreicht das Anwendungspotenzial der Netzwerkfilme in makroskopischen Halbleiterelementen.

In Kapitel 5 wurde ein umfassendes Bild zur Singulett- und Triplett-Exzitonendynamik in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren gezeichnet, welches maßgeblich durch diffusionslimitierte Prozesse geprägt ist. Neben der Auswertung von zeitaufgelösten PL-Daten wurde auch ein Modell zur Beschreibung der Abhängigkeit eines Triplett-ODMR-Signals von der Anregungsintensität vorgestellt. Dieses ist auch auf andere nanoskalige Systeme anwendbar, sofern diese räumlich abgeschlossen sind. Eine Gesamtbetrachtung der vorliegenden Daten zeigt, dass in den hier untersuchten PFO-BPy-stabilisierten SWNTs $(87 \pm 1) \%$ der S_1 -Exzitonen innerhalb einiger Pikosekunden nichtstrahlend an Löschzentren zerfallen. Dabei ist nicht nur eine Rückkehr in den Grundzustand, sondern auch ein ISC zu T -Exzitonen möglich. Insgesamt ergibt sich eine Triplett-Quantenausbeute von $(32 \pm 8) \%$ und es entstehen mindestens zwei T -Spezies mit einer effektiven Lebensdauer von $(2.9 \pm 1.1) \mu\text{s}$ und $(100 \pm 40) \mu\text{s}$. Allerdings stellt T - T -Annihilation bereits bei Photonenflussdichten im Bereich von $10^{18} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ den Hauptzerfallsweg für T -Exzitonen dar. Das führt wiederum zu verzögerter Fluoreszenz, deren Beitrag bei hohen Anregungsdichten $(8 \pm 2) \%$ an der gesamten PL-Emission ist. Der T -Diffusionskoeffizient liegt zwischen $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und T - T -Wechselwirkungen werden stark durch die endliche Ausdehnung der SWNTs beeinflusst. Die hier gewonnenen Erkenntnisse, insbesondere die nicht zu vernachlässigende T -Quantenausbeute, sind relevant für einen möglichen Einsatz von halbleitenden SWNTs in Optik und Elektronik.

Abschließend wurde in Kapitel 6 eine Methode zur Strukturaufklärung supramolekularer Systeme vorgestellt. Diese basiert auf der Kombination von polarisationswinkel aufgelöster Absorptionsspektroskopie an anisotropen Proben und globaler Datenanalyse. Die Ausrichtung der entsprechenden Strukturen sowie die anschließende Messung gestalten sich einfach und die benötigten Instrumente sind leicht verfügbar. Die Untersuchung von (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Komplexen ergab einen mittleren Winkel von $(14 \pm 2)^\circ$ zwischen den Py-F-Py-Einheiten und der Nanorohrachse. Dieser Wert ist im Einklang mit einer Abschätzung aus PL-Experimenten und weist auf ein weitestgehend entlang der SWNT-Achse gestrecktes Polymerrückgrat hin. Die hier diskutierte Methode lässt auf neue Erkenntnisse zum Zusammenhang von Polymerstruktur und Selektivität in Bezug auf die SWNT-Entbündelung hoffen und der verwendete Analysealgorithmus lässt sich leicht auf die Untersuchung anderer Datensätze übertragen.

8 Summary

This work's focus was set on (6,5)-SWNT-PFO-BPy complexes as representatives for polyfluorene-stabilized single-wall carbon nanotubes. As a first project, preparative methods for dispersion and deposition of these samples were refined. Furthermore, light-induced dynamics from the ps to the μ s time scale were investigated in semiconducting SWNTs. Finally, a method providing information about the structure of SWNT-polymer complexes and other supramolecular system was introduced.

The batch size for the preparation of polyfluorene-stabilized SWNT dispersions was successfully scaled up from 15 mL to 200 mL (see chapter 4.2). The yield was determined to be (2.1 ± 0.7) % for the selective dispersion of (6,5)-SWNTs by PFO-BPy. Moreover, a qualitative model was established which describes the nanotubes' relative PL quantum yield dependence on the ultrasonication conditions. It considers the breakup of SWNT aggregates, the rupture of individual tubes and the creation of defects by shear forces. As larger amounts of highly purified, polymer-stabilized SWNTs are now accessible, the development of applications based on these materials can be conducted more efficiently.

The Fabrication of thin SWNT films by spin coating is described in chapter 4.3. For this purpose, unusually dense dispersions with nanotube concentrations in the range of 0.1 g/L and a mass ratio between SWNTs and PFO-BPy of around 1:3.5 were used. The films prepared from these samples consisted of a network of only slightly bent nanotube strands which are randomly oriented in the substrate plane. It is proved by PL anisotropy experiments that energy transfer between these strands occurs after photoexcitation. This emphasizes the network films' potential for applications in macroscopic semiconductor devices.

In chapter 5, a comprehensive picture of the singlet and triplet exciton dynamics in semiconducting SWNTs was provided, which is significantly affected by diffusion-limited processes. Besides analysis of time-resolved PL data, a model

to describe a triplet ODMR signal's dependence on excitation intensity was presented. It is also applicable to other nanoscale systems, provided that they are spatially confined. An overall view of the present data shows that in the PFO-BPy-stabilized SWNTs, which were probed here, $(87 \pm 1) \%$ of the S_1 excitons decay non-radiatively at quenching sites within some picoseconds. In doing so, not only relaxation to the ground state but also ISC to T excitons is possible. In total, a triplet quantum yield of $(32 \pm 8) \%$ was obtained and at least two T species with effective lifetimes of $(2.9 \pm 1.1) \mu\text{s}$ and $(100 \pm 40) \mu\text{s}$ arise. However, T - T -annihilation already constitutes the main decay channel for T excitons at photon fluxes in the range of $10^{18} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. This, in turn, leads to delayed fluorescence, whose contribution to the overall PL emission is $(8 \pm 2) \%$ at high excitation densities. The T diffusion coefficient is between $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and T - T -interactions are strongly influenced by the finite SWNT extension. The insights obtained here, especially the non-negligible T quantum yield, are relevant for a potential use of semiconducting SWNTs in optics and electronics.

Lastly, a structure determination method for supramolecular systems is presented in chapter 6. It is based on a combination of polarization angle-resolved absorption spectroscopy on anisotropic samples and global data analysis. The alignment of the structures of interest as well as the subsequent measurement are straightforward, and the required instruments are readily available. Investigation of (6,5)-SWNT-PFO-BPy complexes yields an average angle of $(14 \pm 2)^\circ$ between Py-F-Py units and the nanotube axis. This value is consistent with an estimation from PL experiments and refers to a polymer backbone which is mostly elongated along the SWNT axis. The method under debate evokes the hope for novel insights into the relation between polymer structure and selectivity with regard to SWNT debundling and the algorithm used for the analysis can be easily transferred to the investigation of other datasets.

Anhang zur globalen Analyse

Nachfolgend wird der Quelltext des globalen Analysealgorithmus gezeigt und erläutert, der in Kapitel 6 zur Modellierung polarisationswinkelaufgelöster Spektren verwendet wurde. Im Anschluss wird eine allgemeine Routine präsentiert, wie sie in Abschnitt 6.7 angesprochen wurde. Bei dieser werden ebenfalls zwei Komponentenmatrizen an eine Datenmatrix angepasst, jedoch werden keine funktionellen Zusammenhänge vorgegeben. Die serifenlosen Textabschnitte können direkt aus der Arbeit kopiert und in IGOR Pro (WaveMetrics) eingefügt werden. Beide Algorithmen wurden in der Programmversion 6.3.2.3 getestet. Für einen fehlerfreien Betrieb muss mindestens ein Koeffizient pro Komponentenmatrix, also ein Spektren- sowie ein Verlaufswert bzw. Funktionsparameter, variabel bleiben.

A.1 Globale Analyse polarisationswinkelabhängiger Spektren

Beim Aufruf einer Ausgleichsfunktion in IGOR Pro können nur bedingt zusätzliche Informationen übergeben werden. Um trotzdem flexibel in Bezug auf die Namen der Komponentenmatrizen und auf die Anzahl und Position der Ausgleichsparameter zu sein, bietet sich die Verwendung eines *Structure Fit*-Algorithmus an. Dabei wird in einem Vorverarbeitungsschritt eine Instanz einer zuvor definierten Struktur erzeugt und mit den benötigten Informationen versehen. Diese wird dann beim Aufruf der Ausgleichsfunktion an selbige übergeben und kann dann entsprechend ausgelesen und bearbeitet werden.²³⁵

Im Quelltext wird zuerst eine Struktur namens *GA_Aniso_Struct* definiert, welche die benötigten Referenzen auf die im weiteren Verlauf der Anpassung angesprochenen Felder enthält:

```
// Struktur zur Übergabe von Informationen an Ausgleichsroutine
Structure GA_Aniso_Struct
    wave coefw // Ausgleichsparameter
    wave yw // Ausgleichskurve
    wave xw[2] // Skalierungen der Spektren- und Winkeldimensionen

    wave dim1 // (Wellenlänge x Komponenten)-Matrix, spektrale Signaturen
    wave dim2 // (Komponenten x Winkel)-Matrix, Winkelverläufe der Komponenten
    wave dim2fkt // (Komponenten x Winkelfunktionsparameter)-Matrix
    wave dim2scale // Winkelmesspunkte
    wave ind_d1_x // Zeilenindices für Ausgleichsparameter der spektralen Signaturen
    wave ind_d1_y // Spaltenindices für Ausgleichsparameter der spektralen Signaturen
    wave ind_d2fkt_x // Zeilenindices für Ausgleichsparameter der Winkelfunktionen
    wave ind_d2fkt_y // Spaltenindices für Ausgleichsparameter der Winkelfunktionen
EndStructure
```

Darauf folgt die Ausgleichsroutine *GA_Aniso_FitFkt*. Wie in Abbildung 6.4 gezeigt, werden in ihr zuerst die Ausgleichsparameter in die entsprechenden Matrizen eingesetzt und die Winkelverläufe berechnet, bevor die Matrixmultiplikation als Kernschritt der Ausgleichsrechnung durchgeführt wird.

```
// Ausgleichsroutine, verwendet eine Instanz "s" vom Structure-Typ "GA_Aniso_Struct"
Function GA_Aniso_FitFkt(s) : FitFunc
    Struct GA_Aniso_Struct &s // Instanz "s" der Struktur "GA_Aniso_Struct"

    variable i=0 // Schleifenzähler
    variable k=0 // Zeigt auf aktuelle Position im Feld der Ausgleichsparameter (s.coefw)

    // Schreibt Ausgleichsparameter in Matrix mit Funktionskoeffizienten.
    // Durchläuft dabei die Index-Zahlenstränge der Winkelfunktionsparameter.
    do
        s.dim2fkt[s.ind_d2fkt_x[i]][s.ind_d2fkt_y[i]]=s.coefw[k]
        k+=1 // Behält Wert nach Schleife bei
        i+=1 // Wird nach Schleife wieder auf 0 gestetzt
```

```

while(i<(numpnts(s.ind_d2fkt_x)))

// Füllt Winkelverlaufsmatrix mit Werten, die aus der Funktionsmatrix berechnet werden.
// Der gesamter Ausdruck muss nach Einfügen in IGOR Pro in einer Zeile stehen!
s.dim2[][]=
    s.dim2fkt[x][0]*(s.dim2fkt[x][1]*(cos((s.dim2scale[y]-s.dim2fkt[x][2])*pi/180))^2
    +(1-s.dim2fkt[x][1])*sin((s.dim2scale[y]-s.dim2fkt[x][2])*pi/180))^2

i=0 // Setzt Schleifenzähler auf 0
// Schreibt Ausgleichsparameter in Matrix mit spektralen Koeffizienten.
// Das Vorgehen ist analog zu oben.
do
    s.dim1[s.ind_d1_x[i]][s.ind_d1_y[i]]=s.coefw[k]
    k+=1 // Fängt beim Wert aus vorheriger Schleife an
    i+=1 // Fängt von 0 an
while(i<(numpnts(s.ind_d1_x)))

// Matrixmultiplikation zur Erstellung der Ausgleichskurve
Matrixop/O s.yw =s.dim1 x s.dim2
End

```

Die Funktion *GA_Aniso* schließt den Quelltext ab. Sie ist der Teil, der in IGOR Pro direkt aus der Kommandozeile aufgerufen wird und dient der Erstellung der Ausgleichsparameter- und Indexstränge sowie der Erzeugung einer Instanz der zuvor definierten Struktur *GA_Aniso_Struct* und dem Starten der Ausgleichsroutine. Hinweise zum Gebrauch sind im nachfolgenden Programmtext gegeben.

```

// Globale Analyse-Funktion mit Vorverarbeitungsschritten und Aufruf der Ausgleichsroutine,
// wird zusammen mit der Datenmatrix, der spektralen Komponentenmatrix und der
// Matrix der Winkelfunktionsparameter aufgerufen.
//
// Existiert zum Winkelverlauf ein Zahlenstrang ("wave") mit den entsprechenden
// Messpunkten, muss dieser denselben Namen wie die Datenmatrix mit angehängtem

```

```
// "_y_scale" haben.  
// Beispiel: sind die Daten in einer Matrix "MyData" enthalten, muss diese Matrix entweder  
// bereits entsprechend der Winkelmesspositionen skaliert sein, oder die Winkelmessposi-  
// tionen müssen in einem 1D-Feld mit dem Namen "MyData_y_scale" gespeichert sein.  
//  
// Sollen bestimmte Werte der Komponentenmatrizen konstant gehalten werden,  
// müssen Matrizen derselben Größen und mit denselben Namen mit angehängtem "_h"  
// vorhanden sein.  
// Beispiel: Sind die spektralen Signaturen in "MySpecs" und die Funktionskoeffizienten in  
// "MyFunc" gespeichert, müssen die Matrizen mit den Informationen zu freien und  
// konstanten Werten die Namen "MySpecs_h" und "MyFunc_h" haben.  
// Soll ein Parameter frei bleiben, muss an der entsprechenden Stelle der "_h"-Matrix  
// der Wert 0 stehen. Jeder andere Wert (typischerweise 1) in diesem Feld setzt das  
// zugehörige Element in der Komponentenmatrix fest auf den Startwert.
```

```
Function GA_Aniso(dataw, d1comp, d2fktcomp)  
    wave dataw // Datenmatrix  
    wave d1comp // spektrale Komponentenmatrix  
    wave d2fktcomp // Matrix der Winkelfunktionsparameter  
  
    variable d1size=dimsz(dataw,0) // Anzahl der spektralen Messpunkte  
    variable d2size=dimsz(dataw,1) // Anzahl der Winkelmesspunkte  
    variable NumComp=dimsz(d1comp,1) // Anzahl der Komponenten  
    variable d2fktsize=dimsz(d2fktcomp,1) // Anzahl der Funktionskoeffizienten  
  
    // Überprüft, ob ein Zahlenstrang Winkelmesspunkten vorhanden ist.  
    if(waveexists$(NameOfWave(dataw)+"_y_scale"))==0 // Ist dieser nicht vorhanden...  
        make/O/N=(d2size) $(NameOfWave(dataw)+"_y_scale") // ...wird er erstellt.  
        wave d2scaling=$(NameOfWave(dataw)+"_y_scale") // Referenz auf Zahlenstrang  
        // Die Messpunkte werden aus der Skalierung der Datenmatrix bestimmt.  
        d2scaling=dimoffset(dataw,1)+x*dimdelta(dataw,1)  
    else // Ist der Zahlenstrang vorhanden, wird nur eine Referenz auf diesen erstellt.  
        wave d2scaling=$(NameOfWave(dataw)+"_y_scale")  
    endif
```

```

// Überprüft, ob Matrizen mit Informationen zu freien/festen Ausgleichskoeffizienten
// vorhanden sind. Falls sie nicht existieren, werden sie erstellt und jedes Element
// auf 0 gesetzt (alle Koeffizienten variabel). Das Vorgehen ist ähnlich zu gerade eben.
// Matrix der spektralen Signaturen:
if(waveexists$(NameOfWave(d1comp)+"_h")==0)
    duplicate/O d1comp $(NameOfWave(d1comp)+"_h")
    wave H_1=$(NameOfWave(d1comp)+"_h")
    H_1=0
else
    wave H_1=$(NameOfWave(d1comp)+"_h")
endif

// Selbes Vorgehen für Matrix mit Funktionskoeffizienten:
if(waveexists$(NameOfWave(d2fktcomp)+"_h")==0)
    duplicate/O d2fktcomp $(NameOfWave(d2fktcomp)+"_h")
    wave H_2fkt=$(NameOfWave(d2fktcomp)+"_h")
    H_2fkt=0
else
    wave H_2fkt=$(NameOfWave(d2fktcomp)+"_h")
endif

// Erstellt Ergebnismatrizen der Analyse, jeweils mit der Vorsilbe "fit_" und dem
// Ursprungsnamen. Eingabedaten werden somit nicht überschrieben.
duplicate/O d1comp $("fit_"+NameOfWave(d1comp))
duplicate/O d2fktcomp $("fit_"+NameOfWave(d2fktcomp))
// Erstellt Matrix für die winkelabhängigen Verläufe
make/O/N=(NumComp,d2size) $("fit_M_"+NameOfWave(d2fktcomp))
// Erstellt und skaliert Ausgleichsmatrix zu den Messdaten
duplicate/O dataw $("fit_"+NameOfWave(dataw))
copyscales dataw $("fit_"+NameOfWave(dataw))
// Setzt interne Referenzen für die Ergebnismatrizen
wave fit_dim1=$(NameOfWave(d1comp))
wave fit_dim2fkt=$(NameOfWave(d2fktcomp))
wave fit_dim2=$(NameOfWave(d2fktcomp))

```

```
wave fit_dataw=$( "fit_" +NameOfWave(dataw))

// Erstellt Felder für die Ausgleichsparameter ("pw") und deren Positionen in den
// Komponentenmatrizen ("d[...]_ind")
make/O/N=0 pw,d1x_ind,d1y_ind,d2fktx_ind,d2fky_ind

variable i,j=0 // Schleifenzähler
// Füllt "pw" mit den Ausgleichsparametern für Komponentenspektren. Dabei wird das
// Feld der spektralen Komponenten durchlaufen und für jedes Element wird anhand der
// "h"-Matrix überprüft, ob dieses variabel ist oder nicht. Im ersten Fall werden die
// Werte zu "pw" und den "d[...]_ind"-Positionenfeldern hinzugefügt.
do
  do
    if(H_1[j][i]==0)
      InsertPoints 0,1, pw
      pw[0]=d1comp[j][i]
      InsertPoints 0,1, d1x_ind
      d1x_ind[0]=j
      InsertPoints 0,1, d1y_ind
      d1y_ind[0]=i
    endif
    j+=1
  while(j<d1size)
  j=0
  i+=1
while(i<NumComp)

i=0 // Setze die Schleifenzähler wieder auf 0
j=0

// Hängt die freien Parameter der Funktionskoeffizientenmatrix an "pw" an.
// Selber Ablauf wie oben.
do
  do
```

```

if(H_2fkt[j][i]==0)
    InsertPoints 0,1, pw
    pw[0]=d2fktcomp[j][i]
    InsertPoints 0,1, d2fktx_ind
    d2fktx_ind[0]=j
    InsertPoints 0,1, d2fkty_ind
    d2fkty_ind[0]=i
endif
j+=1
while(j<NumComp)
j=0
i+=1
while(i<d2fktsize)

// Erstellt eine Instanz "fit_s" des Structure-Typs "GA_Aniso_Struct" und setzt
// die entsprechenden Referenzen zu den Matrizen/Feldern, welche in der
// Ausgleichsroutine verwendet werden.
Struct GA_Aniso_Struct fit_s
wave fit_s.dim1=fit_dim1
wave fit_s.dim2=fit_dim2
wave fit_s.dim2fkt=fit_dim2fkt
wave fit_s.dim2scale=d2scaling
wave fit_s.ind_d1_x=d1x_ind
wave fit_s.ind_d1_y=d1y_ind
wave fit_s.ind_d2fkt_x=d2fktx_ind
wave fit_s.ind_d2fkt_y=d2fkty_ind

// Startet Ausgleichsroutine
FuncFitMD GA_Aniso_FitFkt, pw, dataw /STRC=fit_s /D=fit_Dataw /R
// Löscht die Positionsfelder
KillWaves/z d1y_ind,d1x_ind,d2fkty_ind,d2fktx_ind
End

```

A.2 Unspezifische globale Analyse

Hier ist der Quelltext zu einer allgemeinen globalen Analyseprozedur gezeigt. Diese gleicht weitestgehend der für polarisationswinkelabhängige Spektren. Der einzige Unterschied ist, dass die zweite Messdimension nicht über einen funktionellen Zusammenhang beschrieben wird, sondern die jeweiligen Komponentenbeiträge, analog zur ersten Dimension, direkt als Ausgleichsparameter verwendet werden (siehe auch Abbildung 6.11).

```
// Struktur zur Übergabe von Informationen an Ausgleichsroutine
Structure GA_Matrix_Struct
    wave coefw // Ausgleichsparameter
    wave yw // Ausgleichskurve
    wave xw[2] // Skalierungen der Messdimensionen

    wave dim1 // (Dimension 1 x Komponenten)-Matrix
    wave dim2 // (Komponenten x Dimension 2)-Matrix
    wave ind_d1_x // Zeilenindices für Ausgleichsparameter der 1. Dimension
    wave ind_d1_y // Spaltenindices für Ausgleichsparameter der 1. Dimension
    wave ind_d2_x // Zeilenindices für Ausgleichsparameter der 2. Dimension
    wave ind_d2_y // Spaltenindices für Ausgleichsparameter der 2. Dimension
EndStructure

// Ausgleichsroutine, verwendet eine Instanz "s" vom Structure-Typ "GA_Matrix_Struct"
Function GA_Matrix_FitFkt(s) : FitFunc
    Struct GA_Matrix_Struct &s // Instanz "s" der Struktur "GA_Matrix_Struct"

    variable i=0 // Schleifenzähler
    variable k=0 // Zeigt auf aktuelle Position im Feld der Ausgleichsparameter (s.coefw)

    // Schreibt Ausgleichsparameter in Komponentenmatrix für Dimension 2.
    // Durchläuft dabei die Index-Zahlenstränge der Ausgleichsparameter für Dimension 2.
    do
        s.dim2[s.ind_d2_x[i]][s.ind_d2_y[i]]=s.coefw[k]
```

```

    k+=1 // Behält Wert nach Schleife bei
    i+=1 // Wird nach Schleife wieder auf 0 gestetzt
while(i<(numpnts(s.ind_d2_x)))

i=0 // Setzt Schleifenzähler auf 0
// Schreibt Ausgleichsparameter in Komponentenmatrix für Dimension 1.
// Das Vorgehen ist analog zu oben.
do
    s.dim1[s.ind_d1_x[i]][s.ind_d1_y[i]]=s.coefw[k]
    k+=1 // Fängt beim Wert aus vorheriger Schleife an
    i+=1 // Fängt von 0 an
while(i<(numpnts(s.ind_d1_x)))

// Matrixmultiplikation zur Erstellung der Ausgleichskurve
Matrixop/O s.yw =s.dim1 x s.dim2
End

// Globale Analyse-Funktion mit Vorverarbeitungsschritten und Aufruf der Ausgleichsroutine,
// wird zusammen mit der Datenmatrix und den Verlaufsmatrizen der Komponenten für
// Dimension 1 und 2 aufgerufen.
//
// Sollen bestimmte Werte der Komponentenmatrizen konstant gehalten werden,
// müssen Matrizen derselben Größen und mit denselben Namen mit angehängtem "_h"
// vorhanden sein.
// Beispiel: Sind die Modellbeiträge für Dimension 1 in "MyD1" und die für Dimension 2 in
// "MyD2" gespeichert, müssen die Matrizen mit den Informationen zu freien und
// konstanten Werten die Namen "MyD1_h" und "MyD2_h" haben.
// Soll ein Parameter frei bleiben, muss an der entsprechenden Stelle der "_h"-Matrix
// der Wert 0 stehen. Jeder andere Wert (typischerweise 1) in diesem Feld setzt das
// zugehörige Element in der Komponentenmatrix fest auf den Startwert.

Function GA_Matrix(dataw, d1comp, d2comp)
    wave dataw // Datenmatrix
    wave d1comp // Komponentenmatrix mit Beiträgen zu Dimension 1

```

```
wave d2comp // Komponentenmatrix mit Verläufen entlang Dimension 2

variable d1size=dimsz(dataw,0) // Anzahl der Messpunkte in Dimension 1
variable d2size=dimsz(dataw,1) // Anzahl der Messpunkte in Dimension 2
variable NumComp=dimsz(d1comp,1) // Anzahl der Komponenten

// Überprüft, ob Matrizen mit Informationen zu freien/festen Ausgleichskoeffizienten
// vorhanden sind. Falls sie nicht existieren, werden sie erstellt, referenziert und jedes
// Element auf 0 gesetzt (alle Koeffizienten variabel). Andernfalls werden nur
// Referenzen erstellt.
// Beitragsmatrix der ersten Dimension:
if(waveexists$(NameOfWave(d1comp)+"_h")==0)
    duplicate/O d1comp $(NameOfWave(d1comp)+"_h")
    wave H_1=$(NameOfWave(d1comp)+"_h")
    H_1=0
else
    wave H_1=$(NameOfWave(d1comp)+"_h")
endif

// Selbes Vorgehen für Matrix der zweiten Dimension:
if(waveexists$(NameOfWave(d2comp)+"_h")==0)
    duplicate/O d2comp $(NameOfWave(d2comp)+"_h")
    wave H_2=$(NameOfWave(d2comp)+"_h")
    H_2=0
else
    wave H_2=$(NameOfWave(d2comp)+"_h")
endif

// Erstellt Ergebnismatrizen der Analyse, jeweils mit der Vorsilbe "fit_" und dem
// Ursprungsnamen. Eingabedaten werden somit nicht überschrieben.
duplicate/O d1comp $("fit_"+NameOfWave(d1comp))
duplicate/O d2comp $("fit_"+NameOfWave(d2comp))
// Erstellt und skaliert Ausgleichsmatrix zu den Messdaten
duplicate/O dataw $("fit_"+NameOfWave(dataw))
copyscales dataw $("fit_"+NameOfWave(dataw))
```

```

// Setzt interne Referenzen für die Ergebnismatrizen
wave fit_dim1=$( "fit_" +NameOfWave(d1comp))
wave fit_dim2=$( "fit_" +NameOfWave(d2comp))
wave fit_dataw=$( "fit_" +NameOfWave(dataw))

// Erstellt Felder für die Ausgleichsparameter ("pw") und deren Positionen in den
// Komponentenmatrizen ("d[...]_ind")
make/O/N=0 pw,d1x_ind,d1y_ind,d2x_ind,d2y_ind

variable i,j=0 // Schleifenzähler
// Füllt "pw" mit den Ausgleichsparametern für Beiträge in Dimension 1. Dabei wird die
// Modellmatrix für Dimension 1 durchlaufen und für jedes Element wird anhand der
// "h"-Matrix überprüft, ob dieses variabel ist oder nicht. Im ersten Fall werden die
// Werte zu "pw" und den "d[...]_ind"-Positionenfeldern hinzugefügt.
do
  do
    if(H_1[j][i]==0)
      InsertPoints 0,1, pw
      pw[0]=d1comp[j][i]
      InsertPoints 0,1, d1x_ind
      d1x_ind[0]=j
      InsertPoints 0,1, d1y_ind
      d1y_ind[0]=i
    endif
    j+=1
  while(j<d1size)
  j=0
  i+=1
while(i<NumComp)

i=0 // Setze die Schleifenzähler wieder auf 0
j=0

// Hängt die freien Parameter der Matrix für Dimension 2 an "pw" an.

```

```
// Selber Ablauf wie oben.
do
  do
    if(H_2[j][i]==0)
      InsertPoints 0,1, pw
      pw[0]=d2comp[j][i]
      InsertPoints 0,1, d2x_ind
      d2x_ind[0]=j
      InsertPoints 0,1, d2y_ind
      d2y_ind[0]=i
    endif
    j+=1
  while(j<NumComp)
  j=0
  i+=1
while(i<d2size)

// Erstellt eine Instanz "fit_s" des Structure-Typs "GA_Matrix_Struct" und setzt
// die entsprechenden Referenzen zu den Matrizen/Feldern, welche in der
// Ausgleichsroutine verwendet werden
Struct GA_Matrix_Struct fit_s
wave fit_s.dim1=fit_dim1
wave fit_s.dim2=fit_dim2
wave fit_s.ind_d1_x=d1x_ind
wave fit_s.ind_d1_y=d1y_ind
wave fit_s.ind_d2_x=d2x_ind
wave fit_s.ind_d2_y=d2y_ind

// Startet Ausgleichsroutine
FuncFitMD GA_Matrix_FitFkt, pw, dataw /STRC=fit_s /D=fit_Dataw /R
// Löscht die Positionsfelder
KillWaves/z d1y_ind,d1x_ind,d2y_ind,d2x_ind
End
```

Literaturverzeichnis

- [1] R. Gaudiana, C. Brabec, *Organic materials: Fantastic plastic*, Nat. Photon. **2** (2008) 287–289, DOI: 10.1038/nphoton.2008.69.
- [2] C. Deibel, V. Dyakonov, *Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells*, Rep. Prog. Phys. **73** (2010) 096401, DOI: 10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- [3] A. Facchetti, *π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*, Chem. Mater. **23** (2010) 733–758, DOI: 10.1021/cm102419z.
- [4] H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, *Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells*, Energy Environ. Sci. **5** (2012) 5994–6011, DOI: 10.1039/c2ee02806a.
- [5] Chemical Sciences and Society Summit, *Organic Electronics for a Better Tomorrow: Innovation, Accessibility, Sustainability*, Diskussionschrift (2012), URL: www.acs.org/content/dam/acsorg/global/international/regional/events/global/2012-cs3-white-paper.pdf.
- [6] S. Holliday, J. E. Donaghey, I. McCulloch, *Advances in Charge Carrier Mobilities of Semiconducting Polymers Used in Organic Transistors*, Chem. Mater. **26** (2013) 647–663, DOI: 10.1021/cm402421p.
- [7] C. Bounioux, E. A. Katz, R. Yerushalmi-Rozen, *Conjugated polymers – carbon nanotubes-based functional materials for organic photovoltaics: a critical review*, Polym. Adv. Technol. **23** (2012) 1129–1140, DOI: 10.1002/pat.3054.
- [8] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, *Carbon-nanotube photonics and optoelectronics*, Nat. Photon. **2** (2008) 341–350, DOI: 10.1038/nphoton.2008.94.

- [9] M. Scarselli, P. Castrucci, M. D. Crescenzi, *Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes*, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 313202, DOI: 10.1088/0953-8984/24/31/313202.
- [10] 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*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 14896–14918, DOI: 10.1039/C3CP52752B.
- [11] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing*, Chem. Soc. Rev. **42** (2013) 2824–2860, DOI: 10.1039/C2CS35335K.
- [12] S. Iijima, T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature **363** (1993) 603–605, DOI: 10.1038/363603a0.
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon fibers based on C₆₀ and their symmetry*, Phys. Rev. B **45** (1992) 6234–6242, DOI: 10.1103/PhysRevB.45.6234.
- [14] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1579–1581, DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.1579.
- [15] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Electronic structure of chiral graphene tubules*, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2204–2206, DOI: 10.1063/1.107080.
- [16] 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 **297** (2002) 593–596, DOI: 10.1126/science.1072631 .
- [17] M. J. Shea, M. S. Arnold, *1% solar cells derived from ultrathin carbon nanotube photoabsorbing films*, Appl. Phys. Lett. **102** (2013) 243101, DOI: 10.1063/1.4811359.

-
- [18] W. Gomulya, J. Gao, M. A. Loi, *Conjugated polymer-wrapped carbon nanotubes: physical properties and device applications*, Eur. Phys. J. B **86** (2013) 404, DOI: 10.1140/epjb/e2013-40707-9.
- [19] S. K. Samanta, M. Fritsch, U. Scherf, W. Gomulya, S. Z. Bisri, M. A. Loi, *Conjugated Polymer-Assisted Dispersion of Single-Wall Carbon Nanotubes: The Power of Polymer Wrapping*, Acc. Chem. Res. **47** (2014) 2446–2456, DOI: 10.1021/ar500141j.
- [20] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*, Synth. Met. **103** (1999) 2555–2558, DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00278-1.
- [21] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions: An Empirical Kataura Plot*, Nano Lett. **3** (2003) 1235–1238, DOI: 10.1021/nl034428i.
- [22] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions*, J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 8058–8059, DOI: 10.1021/ja071553d.
- [23] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Optical properties of structurally sorted single-wall carbon nanotube ensembles*, Phys. Status Solidi B **244** (2007) 3964–3968, DOI: 10.1002/pssb.200776195.
- [24] F. Schöppler, N. Rühl, T. Hertel, *Photoluminescence microscopy and spectroscopy of individualized and aggregated single-wall carbon nanotubes*, Chem. Phys. **413** (2013) 112–115, DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.08.011.
- [25] T. Ando, *Excitons in Carbon Nanotubes*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1066–1073, DOI: 10.1143/JPSJ.66.1066.
- [26] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 257402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.257402.

- [27] T. Hertel, *Photophysics*, in D. M. Guldi, N. Martín (Hrsg.), *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2010.
- [28] J. N. Coleman, *Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene*, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 3680–3695, DOI: 10.1002/adfm.200901640.
- [29] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers*, *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 640–646, DOI: 10.1038/nnano.2007.290.
- [30] 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 Lett.* **7** (2007) 3013–3017, DOI: 10.1021/nl071349o.
- [31] 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*, *Chem. Lett.* **40** (2011) 239–241, DOI: 10.1246/cl.2011.239.
- [32] 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* **7** (2013) 2231–2239, DOI: doi: 10.1021/nn305336x.
- [33] W. Gomulya, G. D. Costanzo, E. J. F. de Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskyi, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann, S. J. Marrink, M. C. dos Santos, U. Scherf, M. A. Loi, *Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes on Demand by Polymer Wrapping*, *Adv. Mater.* **25** (2013) 2948–2956, DOI: 10.1002/adma.201300267.
- [34] F. Xu, M.-Y. Wu, N. S. Safron, S. S. Roy, R. M. Jacobberger, D. J. Bindl, J.-H. Seo, T.-H. Chang, Z. Ma, M. S. Arnold, *Highly Stretchable Carbon Nanotube Transistors with Ion Gel Gate Dielectrics*, *Nano Lett.* **14** (2014) 682–686, DOI: 10.1021/nl403941a.

-
- [35] G. J. Brady, Y. Joo, S. Singha Roy, P. Gopalan, M. S. Arnold, *High performance transistors via aligned polyfluorene-sorted carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett. **104** (2014) 083107, DOI: 10.1063/1.4866577.
- [36] S. P. Schießl, N. Fröhlich, M. Held, F. Gannott, M. Schweiger, M. Forster, U. Scherf, J. Zaumseil, *Polymer-Sorted Semiconducting Carbon Nanotube Networks for High-Performance Ambipolar Field-Effect Transistors*, ACS Appl. Mater. Interfaces **7** (2015) 682–689, DOI: 10.1021/am506971b.
- [37] D. J. Bindl, M.-Y. Wu, F. C. Prehn, M. S. Arnold, *Efficiently Harvesting Excitons from Electronic Type-Controlled Semiconducting Carbon Nanotube Films*, Nano Lett. **11** (2010) 455–460, DOI: 10.1021/nl1031343.
- [38] D. Bindl, A. Brewer, M. Arnold, *Semiconducting carbon nanotube/fullerene blended heterojunctions for photovoltaic near-infrared photon harvesting*, Nano Res. **4** (2011) 1174–1179, DOI: 10.1007/s12274-011-0167-0.
- [39] D. J. Bindl, M. J. Shea, M. S. Arnold, *Enhancing extraction of photogenerated excitons from semiconducting carbon nanotube films as photocurrent*, Chem. Phys. **413** (2013) 29–34, DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.08.001.
- [40] D. J. Bindl, M. S. Arnold, *Efficient Exciton Relaxation and Charge Generation in Nearly Monochiral (7,5) Carbon Nanotube/C₆₀ Thin-Film Photovoltaics*, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 2390–2395, DOI: 10.1021/jp310983y.
- [41] Y. Ye, D. J. Bindl, R. M. Jacobberger, M.-Y. Wu, S. S. Roy, M. S. Arnold, *Semiconducting Carbon Nanotube Aerogel Bulk Heterojunction Solar Cells*, Small **10** (2014) 3299–3306, DOI: 10.1002/smll.201400696.
- [42] 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*, Phys. Rev. B **77** (2008) 165429, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.165429.
- [43] E. Gaufrès, N. Izard, L. Vivien, S. Kazaoui, D. Marris-Morini, E. Cassan, *Enhancement of semiconducting single-wall carbon-nanotube photoluminescence*, Opt. Lett. **34** (2009) 3845–3847, DOI: 10.1364/OL.34.003845.

- [44] Y. Miyauchi, H. Hirori, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **80** (2009) 081410, DOI: 10.1103/PhysRevB.80.081410.
- [45] Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Femtosecond excitation correlation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: Analysis based on nonradiative multiexciton recombination processes*, Phys. Rev. B **80** (2009) 235433, DOI: 10.1103/PhysRevB.80.235433.
- [46] K. Matsuda, Y. Miyauchi, T. Sakashita, Y. Kanemitsu, *Nonradiative exciton decay dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **81** (2010) 033409, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.033409.
- [47] J. Gao, M. A. Loi, *Photophysics of polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes*, Eur. Phys. J. B **75** (2010) 121–126, DOI: 10.1140/epjb/e2009-00420-0.
- [48] L. Hong, F. Toshimitsu, Y. Niidome, N. Nakashima, *Microenvironment effect on the electronic potentials of individual (6,5)single-walled carbon nanotubes*, J. Mater. Chem. C **2** (2014) 5223–5228, DOI: 10.1039/C4TC00495G.
- [49] L. Hong, S. Mouri, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, *Redox properties of a single (7,5)single-walled carbon nanotube determined by an in situ photoluminescence spectroelectrochemical method*, Nanoscale **6** (2014) 12798–12804, DOI: 10.1039/C4NR03945A.
- [50] 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*, J. Phys. Chem. Lett. **1** (2010) 3243–3248, DOI: 10.1021/jz101338c.
- [51] D. J. Bindl, A. J. Ferguson, M.-Y. Wu, N. Kopidakis, J. L. Blackburn, M. S. Arnold, *Free Carrier Generation and Recombination in Polymer-Wrapped Semiconducting Carbon Nanotube Films and Heterojunctions*, J. Phys. Chem. Lett. **4** (2013) 3550–3559, DOI: 10.1021/jz401711m.
- [52] 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 Lett. **13** (2013) 1495–1501, DOI: 10.1021/nl304591w.
- [53] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, 1. Auflage, Imperial College Press, London 1998.
- [54] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ 2004.
- [55] T. Ogawa, *Dimensionality and Optical Responses of Materials*, in T. Ogawa, Y. Kanemitsu (Hrsg.), *Optical Properties of Low-Dimensional Materials*, Band 1, 1. Auflage, World Scientific, Singapur 1995.
- [56] M. Wohlgenannt, E. Ehrenfreund, Z. V. Vardeny, *Spectroscopy of Long-Lived Photoexcitations in π -Conjugated Systems*, in G. Lanzani (Hrsg.), *Photophysics of Molecular Materials: From Single Molecules to Single Crystals*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [57] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **5** (2005) 2495–2499, DOI: 10.1021/nl051828s.
- [58] J. Jiang, R. Saito, G. G. Samsonidze, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes: Tight-binding model*, Phys. Rev. B **75** (2007) 035407, DOI: 10.1103/PhysRevB.75.035407.
- [59] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes*, Annu. Rev. Phys. Chem. **58** (2007) 719–747, DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104628.
- [60] 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*, Phys. Rep. **431** (2006) 261–302, DOI: 10.1016/j.physrep.2006.05.007.
- [61] 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*, Phys. Rev. B **73** (2006) 241406, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.241406.
- [62] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [63] H. Ajiki, *Exciton states and optical properties of carbon nanotubes*, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 483001, DOI: 10.1088/0953-8984/24/48/483001.
- [64] L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **52** (1995) 8541–8549, DOI: 10.1103/PhysRevB.52.8541.
- [65] S. Tasaki, K. Maekawa, T. Yamabe, *π -band contribution to the optical properties of carbon nanotubes: Effects of chirality*, Phys. Rev. B **57** (1998) 9301–9318, DOI: 10.1103/PhysRevB.57.9301.
- [66] S. Uryu, T. Ando, *Exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **74** (2006) 155411, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.155411.
- [67] P. Bilalis, D. Katsigiannopoulos, A. Avgeropoulos, G. Sakellariou, *Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers*, RSC Adv. **4** (2014) 2911–2934, DOI: 10.1039/C3RA44906H.
- [68] I. D. Morrison, S. Ross, *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New York, NY 2002.
- [69] T. F. Tadros, *Polymer Surfactants*, in K. Holmberg (Hrsg.), *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Band 1, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester 2001.
- [70] M. L. Huggins, *Solutions of Long Chain Compounds*, J. Chem. Phys. **9** (1941) 440–440, DOI: 10.1063/1.1750930.
- [71] P. J. Flory, *Thermodynamics of High Polymer Solutions*, J. Chem. Phys. **9** (1941) 660–660, DOI: 10.1063/1.1750971.

-
- [72] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, 1. Auflage, Oxford University Press, New York, NY 2003.
- [73] M. Takeo, *Disperse Systems*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- [74] K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, M. M. Kappes, *Length separation studies of single walled carbon nanotube dispersions*, Phys. Status Solidi B **243** (2006) 3073–3076, DOI: 10.1002/pssb.200669196.
- [75] 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*, J. Phys. Chem. B **111** (2007) 1932–1937, DOI: 10.1021/jp065262n.
- [76] 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*, J. Phys. Chem. C **115** (2011) 14682–14686, DOI: 10.1021/jp205289h.
- [77] A. V. Naumov, D. A. Tsybouski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Length-dependent optical properties of single-walled carbon nanotube samples*, Chem. Phys. **422** (2013) 255–263, DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.12.033.
- [78] J. Park, P. Deria, J.-H. Olivier, M. J. Therien, *Fluence-Dependent Singlet Exciton Dynamics in Length-Sorted Chirality-Enriched Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **14** (2013) 504–511, DOI: 10.1021/nl403511s.
- [79] L. Luer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes*, Nat. Phys. **5** (2009) 54–58, DOI: 10.1038/nphys1149.
- [80] 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*, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 197401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.197401.

- [81] L. Cagnet, D. A. Tsybouski, 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* **316** (2007) 1465–1468, DOI: 10.1126/science.1141316.
- [82] A. J. Siitonen, D. A. Tsybouski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Surfactant-Dependent Exciton Mobility in Single-Walled Carbon Nanotubes Studied by Single-Molecule Reactions*, *Nano Lett.* **10** (2010) 1595–1599, DOI: 10.1021/nl9039845.
- [83] 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* **4** (2010) 7161–7168, DOI: 10.1021/nm101612b.
- [84] 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*, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 16920–16927, DOI: 10.1021/jp205458t.
- [85] 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 Lett.* **12** (2012) 5091–5096, DOI: 10.1021/nl301739d.
- [86] 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*, *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 034504, DOI: 10.1063/1.3530582.
- [87] A. Rajan, M. S. Strano, D. A. Heller, T. Hertel, K. Schulten, *Length-Dependent Optical Effects in Single Walled Carbon Nanotubes*, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 6211–6213, DOI: 10.1021/jp077144l.
- [88] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [89] R. Kroon, R. Sprik, *Diffusion-limited exciton kinetics in one-dimensional systems*, in V. Privman (Hrsg.), *Nonequilibrium Statistical Mechanics in*

-
- One Dimension*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1997.
- [90] R. Kopelman, *Fractal Reaction Kinetics*, *Science* **241** (1988) 1620–1626, DOI: 10.1126/science.241.4873.1620.
- [91] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [92] D. ben Avraham, S. Havlin, *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, UK 2000.
- [93] S. Redner, *Scaling theories of diffusion-controlled and ballistically controlled bimolecular reactions*, in V. Privman (Hrsg.), *Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1997.
- [94] D. C. Torney, H. M. McConnell, *Diffusion-limited reactions in one dimension*, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1941–1951, DOI: 10.1021/j100234a023.
- [95] D. Markovitsi, I. Lecuyer, J. Simon, *One-dimensional triplet energy migration in columnar liquid crystals of octasubstituted phthalocyanines*, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3620–3626, DOI: 10.1021/j100162a035.
- [96] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, A. Persson, V. Sundstroem, S. Svanberg, *Ultrafast Excitation Relaxation in Colloidal Particles of Chloroaluminum Phthalocyanine: One-Dimensional Exciton-Exciton Annihilation*, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 8118–8123, DOI: 10.1021/j100084a032.
- [97] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, L. Valkunas, V. Sundström, *Excited State Dynamics of Phthalocyanine Films*, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 2213–2219, DOI: 10.1021/jp951910j.
- [98] J. Mi, L. Guo, Y. Liu, W. Liu, G. You, S. Qian, *Excited-state dynamics of magnesium phthalocyanine thin film*, *Phys. Lett. A* **310** (2003) 486–492, DOI: 10.1016/S0375-9601(03)00458-4.

- [99] D. Toussaint, F. Wilczek, *Particle–antiparticle annihilation in diffusive motion*, J. Chem. Phys. **78** (1983) 2642–2647, DOI: 10.1063/1.445022.
- [100] R. M. Russo, E. J. Mele, C. L. Kane, I. V. Rubtsov, M. J. Therien, D. E. Luzzi, *One-dimensional diffusion-limited relaxation of photoexcitations in suspensions of single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **74** (2006) 041405, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.041405.
- [101] A. Suna, *Kinematics of Exciton-Exciton Annihilation in Molecular Crystals*, Phys. Rev. B **1** (1970) 1716–1739, DOI: 10.1103/PhysRevB.1.1716.
- [102] R. C. Johnson, R. E. Merrifield, *Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals*, Phys. Rev. B **1** (1970) 896–902, DOI: 10.1103/PhysRevB.1.896.
- [103] R. E. Merrifield, *Magnetic effects on triplet exciton interactions*, Pure Appl. Chem. **27** (1971) 481–498, DOI: 10.1351/pac197127030481.
- [104] J. Partee, E. L. Frankevich, B. Uhlhorn, J. Shinar, Y. Ding, T. J. Barton, *Delayed Fluorescence and Triplet-Triplet Annihilation in π -Conjugated Polymers*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3673–3676, DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3673.
- [105] V. Dyakonov, G. Rösler, M. Schwoerer, E. L. Frankevich, *Evidence for triplet interchain polaron pairs and their transformations in polyphenylenevinylene*, Phys. Rev. B **56** (1997) 3852–3862, DOI: 10.1103/PhysRevB.56.3852.
- [106] A. Sperlich, *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Conjugated Polymers and Fullerenes for Organic Photovoltaics*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2013), URN: urn:nbn:de:bvb:20-opus-81244.
- [107] H. Kraus, *Optically Detected Magnetic Resonance on Organic and Inorganic Carbon-Based Semiconductors*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2014), URN: urn:nbn:de:bvb:20-opus-106308.
- [108] T. Masser, D. ben Avraham, *Kinetics of coalescence, annihilation, and the q -state Potts model in one dimension*, Phys. Lett. A **275** (2000) 382–385, DOI: 10.1016/S0375-9601(00)00622-8.

-
- [109] R. Kopelman, A. L. Lin, *Experimental investigations of molecular and excitonic elementary reaction kinetics in one-dimensional systems*, in V. Privman (Hrsg.), *Nonequilibrium Statistical Mechanics in One Dimension*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge, UK 1997.
- [110] 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 **4** (2010) 5914–5920, DOI: 10.1021/nm101443d.
- [111] G. H. Weiss, R. Kopelman, S. Havlin, *Density of nearest-neighbor distances in diffusion-controlled reactions at a single trap*, Phys. Rev. A **39** (1989) 466–469, DOI: 10.1103/PhysRevA.39.466.
- [112] H. Taitelbaum, R. Kopelman, G. H. Weiss, S. Havlin, *Statistical properties of nearest-neighbor distances at an imperfect trap*, Phys. Rev. A **41** (1990) 3116–3120, DOI: 10.1103/PhysRevA.41.3116.
- [113] A. L. Lin, E. Monson, R. Kopelman, *Nonclassical dimension-dependent kinetics of a photobleaching reaction in a focused laser beam "phototrap"*, Phys. Rev. E **56** (1997) 1561–1566, DOI: 10.1103/PhysRevE.56.1561.
- [114] S. H. Park, H. Peng, S. Parus, H. Taitelbaum, R. Kopelman, *Spatially and Temporally Resolved Studies of Convectionless Photobleaching Kinetics: Line Trap*, J. Phys. Chem. A **106** (2002) 7586–7592, DOI: 10.1021/jp0141528.
- [115] P. Grassberger, I. Procaccia, *The long time properties of diffusion in a medium with static traps*, J. Chem. Phys. **77** (1982) 6281–6284, DOI: 10.1063/1.443832.
- [116] R. D. Wieting, M. D. Fayer, D. D. Dlott, *The effects of impurity scattering and transport topology on trapping in quasi-one-dimensional systems: Application to excitons in molecular crystals*, J. Chem. Phys. **69** (1978) 1996–2010, DOI: 10.1063/1.436797.
- [117] B. Y. Balagurov, V. G. Vaks, *Random walks of a particle on lattices with traps*, Sov. Phys. JETP **65** (1974) 968–971, URL: www.jetp.ac.ru/cgi-bin/e/index/e/38/5/p968?a=list.

- [118] B. Movaghar, G. Sauer, D. Würtz, *Time decay of excitations in the one-dimensional trapping problem*, J. Stat. Phys. **27** (1982) 473–485, DOI: 10.1007/BF01011087.
- [119] R. A. Auerbach, G. L. McPherson, *Emission dynamics from doped crystals of $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ (TMMC): Exciton trapping in a one-dimensional lattice*, Phys. Rev. B **33** (1986) 6815–6820, DOI: 10.1103/PhysRevB.33.6815.
- [120] W. J. Rodriguez, R. A. Auerbach, G. L. McPherson, *Emission dynamics from doped crystals of $(\text{CH}_3)_4\text{NMnBr}_3$ (TMMB)-exciton trapping in a one-dimensional lattice*, J. Chem. Phys. **85** (1986) 6442–6448, DOI: 10.1063/1.451849.
- [121] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Auflage, Springer, New York, NY 2006.
- [122] J. W. Verhoeven, *Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*, Pure Appl. Chem. **68** (1996) 2223–2286, DOI: 10.1351/pac199668122223.
- [123] B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester 2009.
- [124] R. Kopelman, C. Li, Z.-Y. Shi, *One-dimensional exciton fusion kinetics in dilute polymer blends*, J. Lumin. **45** (1990) 40–42, DOI: 10.1016/0022-2313(90)90099-W.
- [125] A. Onipko, I. Zozulenko, *Kinetics of incoherent exciton annihilation in nonideal one-dimensional structures*, J. Lumin. **43** (1989) 173–184, DOI: 10.1016/0022-2313(89)90014-8.
- [126] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R. B. Weisman, B. Lounis, *Absorption Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **7** (2007) 1203–1207, DOI: 10.1021/nl062933k.
- [127] Y. Miyauchi, M. Oba, S. Maruyama, *Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy*, Phys. Rev. B **74** (2006) 205440, DOI: 10.1103/PhysRevB.74.205440.

-
- [128] J. Lefebvre, P. Finnie, *Polarized Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 167406, DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.167406.
- [129] M. Barkelid, G. A. Steele, V. Zwiller, *Probing Optical Transitions in Individual Carbon Nanotubes Using Polarized Photocurrent Spectroscopy*, Nano Lett. **12** (2012) 5649–5653, DOI: 10.1021/nl302789k.
- [130] J.-C. Blancon, M. Paillet, H. N. Tran, X. T. Than, S. A. Guebrou, A. Ayari, A. S. Miguel, N.-M. Phan, A.-A. Zahab, J.-L. Sauvajol, N. D. Fatti, F. Vallée, *Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes*, Nat. Commun. **4** (2013) 2542, DOI: 10.1038/ncomms3542.
- [131] C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, J.-M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen, A. Maître, *Measurement of Three-Dimensional Dipole Orientation of a Single Fluorescent Nanoemitter by Emission Polarization Analysis*, Phys. Rev. X **4** (2014) 021037, DOI: 10.1103/PhysRevX.4.021037.
- [132] A. G. Rozhin, Y. Sakakibara, H. Kataura, S. Matsuzaki, K. Ishida, Y. Achiba, M. Tokumoto, *Anisotropic saturable absorption of single-wall carbon nanotubes aligned in polyvinyl alcohol*, Chem. Phys. Lett. **405** (2005) 288–293, DOI: 10.1016/j.cplett.2005.02.049.
- [133] B. Zhou, Y. Lin, L. M. Veca, K. A. S. Fernando, B. A. Harruff, Y.-P. Sun, *Luminescence Polarization Spectroscopy Study of Functionalized Carbon Nanotubes in a Polymeric Matrix*, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 3001–3006, DOI: 10.1021/jp055501r.
- [134] L.-O. Pålsson, H. L. Vaughan, A. P. Monkman, *Polarized optical spectroscopy applied to investigate two poly(phenylene-vinylene) polymers with different side chain structures*, J. Chem. Phys. **125** (2006) 164701, DOI: 10.1063/1.2354473.
- [135] S. King, H. Vaughan, A. Monkman, *Orientation of triplet and singlet transition dipole moments in polyfluorene, studied by polarised spectroscopies*, Chem. Phys. Lett. **440** (2007) 268–272, DOI: 10.1016/j.cplett.2007.04.068.

- [136] E. Charlet, E. Grelet, *Anisotropic light absorption, refractive indices, and orientational order parameter of unidirectionally aligned columnar liquid crystal films*, Phys. Rev. E **78** (2008) 041707, DOI: 10.1103/PhysRevE.78.041707.
- [137] Z. Zhang, E. Einarsson, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama, *Polarization dependence of radial breathing mode peaks in resonant Raman spectra of vertically aligned single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **81** (2010) 165442, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165442.
- [138] S. Schott, A. Steinbacher, J. Buback, P. Nuernberger, T. Brixner, *Generalized magic angle for time-resolved spectroscopy with laser pulses of arbitrary ellipticity*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **47** (2014) 124014, DOI: 10.1088/0953-4075/47/12/124014.
- [139] W. Demtröder, *Experimentalphysik*, Band 2: Elektrizität und Optik, 5. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg 2009.
- [140] W. Demtröder, *Experimentalphysik*, Band 3: Atome, Moleküle und Festkörper, 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg 2005.
- [141] M. Ameloot, M. vandeVen, A. U. Acuña, B. Valeur, *Fluorescence anisotropy measurements in solution: Methods and reference materials (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. **85** (2013) 589–608, DOI: 10.1351/PAC-REP-11-11-12.
- [142] H. Shimoda, S. Oh, H. Geng, R. Walker, X. Zhang, L. McNeil, O. Zhou, *Self-Assembly of Carbon Nanotubes*, Adv. Mater. **14** (2002) 899–901, DOI: 10.1002/1521-4095(20020618)14:12<899::AID-ADMA899>3.0.CO;2-2.
- [143] C. Zamora-Ledezma, C. Blanc, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, E. Anglaret, *Anisotropic Thin Films of Single-Wall Carbon Nanotubes from Aligned Lyotropic Nematic Suspensions*, Nano Lett. **8** (2008) 4103–4107, DOI: 10.1021/nl801525x.
- [144] M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, P. Avouris, *Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled*,

-
- Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays*, ACS Nano **2** (2008) 2445–2452, DOI: 10.1021/nm800708w.
- [145] W. Li, Q. Wang, J. Dai, *Anisotropic properties of aligned SWNT modified poly (methyl methacrylate) nanocomposites*, Bull. Mater. Sci. **29** (2006) 313–316, DOI: 10.1007/BF02706502.
- [146] J. Shaver, S. A. Crooker, J. A. Fagan, E. K. Hobbie, N. Ubrig, O. Portugall, V. Perebeinos, P. Avouris, J. Kono, *Magneto-optical spectroscopy of highly aligned carbon nanotubes: Identifying the role of threading magnetic flux*, Phys. Rev. B **78** (2008) 081402, DOI: 10.1103/PhysRevB.78.081402.
- [147] C. Zamora-Ledezma, C. Blanc, E. Anglaret, *Orientational order of single-wall carbon nanotubes in stretch-aligned photoluminescent composite films*, Phys. Rev. B **80** (2009) 113407, DOI: 10.1103/PhysRevB.80.113407.
- [148] C. Zamora-Ledezma, C. Blanc, E. Anglaret, *Controlled Alignment of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes at High Concentrations in Polymer Matrices*, J. Phys. Chem. C **116** (2012) 13760–13766, DOI: 10.1021/jp212113b.
- [149] E. Lifshitz, L. Fradkin, A. Glozman, L. Langof, *Optically Detected Magnetic Resonance Studies of Colloidal Semiconductor Nanocrystals*, Annu. Rev. Phys. Chem. **55** (2004) 509–557, DOI: 10.1146/annurev.physchem.55.091602.094359.
- [150] D. Carbonera, *Optically detected magnetic resonance (ODMR) of photoexcited triplet states*, Photosynth. Res. **102** (2009) 403–414, DOI: 10.1007/s11120-009-9407-5.
- [151] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 5. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg 2006.
- [152] K. Danzer, H. Hobert, C. Fischbacher, K.-U. Jagemann, *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*, 1. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg 2001.
- [153] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2007.

- [154] J. M. Beechem, M. Ameloot, L. Brand, *Global and Target Analysis of Complex Decay Phenomena*, Instrum. Sci. Technol. **14** (1985) 379–402, DOI: 10.1080/10739148508543585.
- [155] I. H. van Stokkum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Global and target analysis of time-resolved spectra*, Biochim. Biophys. Acta **1657** (2004) 82–104, DOI: 10.1016/j.bbabi.2004.04.011.
- [156] E. R. Henry, *The Use of Matrix Methods in the Modeling of Spectroscopic Data Sets*, Biophys. J. **72** (1997) 652–673, DOI: 10.1016/S0006-3495(97)78703-4.
- [157] F. Schöppler, *Photolumineszenzmikroskopie und -spektroskopie halbleitender Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2012), URN: urn:nbn:de:bvb:20-opus-73329.
- [158] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients*, Nano Lett. **5** (2005) 713–718, DOI: 10.1021/nl050133o.
- [159] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation*, Nat. Nanotechnol. **1** (2006) 60–65, DOI: 10.1038/nnano.2006.52.
- [160] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation*, Nat. Nanotechnol. **5** (2010) 443–450, DOI: 10.1038/nnano.2010.68.
- [161] 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*, Nat. Mater. **2** (2003) 338–342, DOI: 10.1038/nmat877.
- [162] 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 **302** (2003) 1545–1548, DOI: 10.1126/science.1091911.

- [163] X. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes*, *Nature* **460** (2009) 250–253, DOI: 10.1038/nature08116.
- [164] H. Liu, Y. Feng, T. Tanaka, Y. Urabe, H. Kataura, *Diameter-Selective Metal/Semiconductor Separation of Single-wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel*, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 9270–9276, DOI: 10.1021/jp1017136.
- [165] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, *Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography*, *Nat. Commun.* **2** (2011) 309, DOI: 10.1038/ncomms1313.
- [166] C. Y. Khripin, J. A. Fagan, M. Zheng, *Spontaneous Partition of Carbon Nanotubes in Polymer-Modified Aqueous Phases*, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 6822–6825, DOI: 10.1021/ja402762e.
- [167] N. K. Subbaiyan, S. Cambré, A. N. G. Parra-Vasquez, E. H. Hároz, S. K. Doorn, J. G. Duque, *Role of Surfactants and Salt in Aqueous Two-Phase Separation of Carbon Nanotubes toward Simple Chirality Isolation*, *ACS Nano* **8** (2014) 1619–1628, DOI: 10.1021/nn405934y.
- [168] 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*, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3543–3553, DOI: 10.1021/ja0777640.
- [169] J. Gao, R. Annema, M. Loi, *Tuning the physical parameters towards optimal polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes dispersions*, *Eur. Phys. J. B* **85** (2012) 1–5, DOI: 10.1140/epjb/e2012-30120-5.
- [170] M. J. Shea, R. D. Mehlenbacher, M. T. Zanni, M. S. Arnold, *Experimental Measurement of the Binding Configuration and Coverage of Chirality-Sorting Polyfluorenes on Carbon Nanotubes*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 3742–3749, DOI: 10.1021/jz5017813.
- [171] P. Imin, F. Cheng, A. Adronov, *The effect of molecular weight on the supra-molecular interaction between a conjugated polymer and single-walled carbon nanotubes*, *Polym. Chem.* **2** (2011) 1404–1408, DOI: 10.1039/C1PY00023C.

- [172] N. Berton, F. Lemasson, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Influence of molecular weight on selective oligomer-assisted dispersion of single-walled carbon nanotubes and subsequent polymer exchange*, Chem. Commun. **48** (2012) 2516–2518, DOI: 10.1039/C2CC17508H.
- [173] F. Jakubka, S. P. Schießl, S. Martin, J. M. Englert, F. Hauke, A. Hirsch, J. Zaumseil, *Effect of Polymer Molecular Weight and Solution Parameters on Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes*, ACS Macro Lett. **1** (2012) 815–819, DOI: 10.1021/mz300147g.
- [174] J. Han, Q. Ji, S. Qiu, H. Li, S. Zhang, H. Jin, Q. Li, *A versatile approach to obtain a high-purity semiconducting single-walled carbon nanotube dispersion with conjugated polymers*, Chem. Commun. **51** (2015) 4712–4714, DOI: 10.1039/C5CC00167F.
- [175] H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Hotta, M. Fujiki, N. Nakashima, *Rational Concept To Recognize/Extract Single-Walled Carbon Nanotubes with a Specific Chirality*, J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 2651–2657, DOI: 10.1021/ja109399f.
- [176] M. Tange, T. Okazaki, S. Iijima, *Selective Extraction of Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-pyridine) for 1.5 μm Emission*, ACS Appl. Mater. Interfaces **4** (2012) 6458–6462, DOI: 10.1021/am302327j.
- [177] F. Lemasson, N. Berton, J. Tittmann, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Polymer Library Comprising Fluorene and Carbazole Homo- and Copolymers for Selective Single-Walled Carbon Nanotubes Extraction*, Macromolecules **45** (2012) 713–722, DOI: 10.1021/ma201890g.
- [178] F. A. Lemasson, T. Strunk, P. Gerstel, F. Hennrich, S. Lebedkin, C. Barner-Kowollik, W. Wenzel, M. M. Kappes, M. Mayor, *Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes with Specific Chiral Indices by Poly(*N*-decyl-2,7-carbazole)*, J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 652–655, DOI: 10.1021/ja105722u.

- [179] Y. Chen, A. Malkovskiy, X.-Q. Wang, M. Lebron-Colon, A. P. Sokolov, K. Perry, K. More, Y. Pang, *Selection of Single-Walled Carbon Nanotube with Narrow Diameter Distribution by Using a PPE-PPV Copolymer*, ACS Macro Lett. **1** (2012) 246–251, DOI: 10.1021/mz2001093.
- [180] A. Stuparu, C. Stroh, F. Hennrich, M. M. Kappes, *Dispersion of single walled carbon nanotubes using poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl)*, Phys. Status Solidi B **247** (2010) 2653–2655, DOI: 10.1002/pssb.201000106.
- [181] H. W. Lee, Y. Yoon, S. Park, J. H. Oh, S. Hong, L. S. Liyanage, H. Wang, S. Morishita, N. Patil, Y. J. Park, J. J. Park, A. Spakowitz, G. Galli, F. Gygi, P. H.-S. Wong, J. B.-H. Tok, J. M. Kim, Z. Bao, *Selective dispersion of high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes with regioregular poly(3-alkylthiophene)s*, Nat. Commun. **2** (2011) 541, DOI: 10.1038/ncomms1545.
- [182] H. Wang, B. Hsieh, G. Jiménez-Osés, P. Liu, C. J. Tassone, Y. Diao, T. Lei, K. N. Houk, Z. Bao, *Solvent Effects on Polymer Sorting of Carbon Nanotubes with Applications in Printed Electronics*, Small **11** (2015) 126–133, DOI: 10.1002/smll.201401890.
- [183] Branson Ultraschall, G. Heinemann Ultraschall- und Labortechnik, *Ultraschall-Desintegrator Sonifier II W-250/W-450 „Classic“*, Bedienungsanleitung, Dietzenbach, Schwäbisch Gmünd (1998).
- [184] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Sonochemistry: Science and Engineering*, Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 1215–1249, DOI: 10.1021/ie9804172.
- [185] K. S. Suslick, *Sonochemistry*, Science **247** (1990) 1439–1445, DOI: 10.1126/science.247.4949.1439.
- [186] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*, Adv. Mater. **22** (2010) 1039–1059, DOI: 10.1002/adma.200904093.
- [187] SoutWest NanoTechnologies, *SWeNT[®] SG 65 Single-wall Carbon Nanotubes*, Datenblatt, Norman, OK (2008).

- [188] G. Heinemann Ultraschall- und Labortechnik, Persönliche Kommunikation, Würzburg, Schwäbisch Gmünd (2012).
- [189] G. Heinemann Ultraschall- und Labortechnik, *Amplituden von Resonatoren und Mikrospitzen beim BRANSON-SONIFIER*, Datenblatt, Schwäbisch Gmünd (2006).
- [190] K. Yang, Z. Yi, Q. Jing, R. Yue, W. Jiang, D. Lin, *Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy*, Chin. Sci. Bull. **58** (2013) 2082–2090, DOI: 10.1007/s11434-013-5697-2.
- [191] S. Mouri, Y. Miyauchi, K. Matsuda, *Dispersion-Process Effects on the Photoluminescence Quantum Yields of Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed Using Aromatic Polymers*, J. Phys. Chem. C **116** (2012) 10282–10286, DOI: 10.1021/jp212040y.
- [192] M. S. Strano, V. C. Moore, M. K. Miller, M. J. Allen, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Nanosci. Nanotechnol. **3** (2003) 81–86, DOI: 10.1166/jnn.2003.194.
- [193] T. Liu, Z. Xiao, B. Wang, *The exfoliation of SWCNT bundles examined by simultaneous Raman scattering and photoluminescence spectroscopy*, Carbon **47** (2009) 3529–3537, DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.023.
- [194] T. Hefner, *Einfluss von Dispergierungsmethode und Rohmaterialaufreinigung auf die Beschaffenheit einwandiger Kohlenstoffnanorohrsuspensionen*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2014), URN: urn:nbn:de:bvb:20-opus-105839.
- [195] K. Lu, R. Lago, Y. Chen, M. Green, P. Harris, S. Tsang, *Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound*, Carbon **34** (1996) 814–816, DOI: 10.1016/0008-6223(96)89470-X.
- [196] 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 Lett. **3** (2003) 269–273, DOI: 10.1021/nl025924u.

-
- [197] A. J. Blanch, C. E. Lenehan, J. S. Quinton, *Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate*, Carbon **49** (2011) 5213–5228, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.039.
- [198] G. Pagani, M. J. Green, P. Poulin, M. Pasquali, *Competing mechanisms and scaling laws for carbon nanotube scission by ultrasonication*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **109** (2012) 11599–11604, DOI: 10.1073/pnas.1200013109.
- [199] D. A. Heller, R. M. Mayrhofer, S. Baik, Y. V. Grinkova, M. L. Usrey, M. S. Strano, *Concomitant Length and Diameter Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 14567–14573, DOI: 10.1021/ja046450z.
- [200] D. W. Schubert, T. Dunkel, *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*, Mat. Res. Innovat. **7** (2003) 314–321, DOI: 10.1007/s10019-003-0270-2.
- [201] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. B. Larsen, *Studies of spin-coated polymer films*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. **101** (2005) 174–201, DOI: 10.1039/B408857N.
- [202] S. L. Hellstrom, H. W. Lee, Z. Bao, *Polymer-Assisted Direct Deposition of Uniform Carbon Nanotube Bundle Networks for High Performance Transparent Electrodes*, ACS Nano **3** (2009) 1423–1430, DOI: 10.1021/nn9002456.
- [203] M. Chakraborty, D. Chowdhury, A. Chattopadhyay, *Spin-Coating of Polystyrene Thin Films as an Advanced Undergraduate Experiment*, J. Chem. Educ. **80** (2003) 806–809, DOI: 10.1021/ed080p806.
- [204] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, 3. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden 2008.
- [205] M. Campoy-Quiles, G. Heliotis, R. Xia, M. Arieu, M. Pintani, P. Etchegoin, D. D. C. Bradley, *Ellipsometric Characterization of the Optical Constants of Polyfluorene Gain Media*, Adv. Funct. Mater. **15** (2005) 925–933, DOI: 10.1002/adfm.200400121.

- [206] R. Saito, C. Fantini, J. Jiang, *Excitonic States and Resonance Raman Spectroscopy of Single-Wall Carbon Nanotubes*, in A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus (Hrsg.), *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, 1. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg 2008.
- [207] G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, S. Roth, *Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5436–5439, DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.5436.
- [208] 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*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 247402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.247402.
- [209] D. Stich, *Zur Exziton- und Ladungsträgerdynamik in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2012), URN: urn:nbn:de:bvb:20-opus-70193.
- [210] A. D. Mohite, T. S. Santos, J. S. Moodera, B. W. Alphenaar, *Observation of the triplet exciton in EuS-coated single-walled nanotubes*, Nat. Nanotechnol. **4** (2009) 425–429, DOI: 10.1038/nnano.2009.122.
- [211] K. Nagatsu, S. Chiashi, S. Konabe, Y. Homma, *Brightening of Triplet Dark Excitons by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **105** (2010) 157403, DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.157403.
- [212] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Origin of low-energy photoluminescence peaks in single carbon nanotubes: K-momentum dark excitons and triplet dark excitons*, Phys. Rev. B **81** (2010) 033401, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.033401.
- [213] J. Park, P. Deria, M. J. Therien, *Dynamics and Transient Absorption Spectral Signatures of the Single-Wall Carbon Nanotube Electronically Excited Triplet State*, J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 17156–17159, DOI: 10.1021/ja2079477.

-
- [214] D. Stich, F. Späth, H. Kraus, A. Sperlich, V. Dyakonov, T. Hertel, *Triplet-triplet exciton dynamics in single-walled carbon nanotubes*, Nat. Photon. **8** (2014) 139–144, DOI: 10.1038/nphoton.2013.316.
- [215] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, G. Cerullo, *Intersubband Exciton Relaxation Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 207401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.207401.
- [216] T. Gokus, L. Cagnet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, *Mono- and Biexponential Luminescence Decays of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C **114** (2010) 14025–14028, DOI: 10.1021/jp1049217.
- [217] C. Sciascia, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Long lived photo excitations in (6, 5) carbon nanotubes*, Eur. Phys. J. B **75** (2010) 115–120, DOI: 10.1140/epjb/e2009-00374-1.
- [218] 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*, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 10849–10855, DOI: 10.1021/jp404009z.
- [219] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang, *Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics*, Adv. Mater. **26** (2014) 7931–7958, DOI: 10.1002/adma.201402532.
- [220] B. F. Habenicht, O. V. Prezhdo, *Ab Initio Time-Domain Study of the Triplet State in a Semiconducting Carbon Nanotube: Intersystem Crossing, Phosphorescence Time, and Line Width*, J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 15648–15651, DOI: 10.1021/ja305685v.
- [221] S. B. Yuste, K. Lindenberg, *Subdiffusion-Limited A + A Reactions*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 118301, DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.118301.
- [222] S. Yuste, K. Lindenberg, *Subdiffusion-limited reactions*, Chem. Phys. **284** (2002) 169–180, DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00546-3.

- [223] S. Yuste, L. Acedo, *Some exact results for the trapping of subdiffusive particles in one dimension*, Physica A **336** (2004) 334–346, DOI: 10.1016/j.physa.2003.12.048.
- [224] K. Aryanpour, S. Mazumdar, H. Zhao, *Triplet excitations in carbon nanostructures*, Phys. Rev. B **85** (2012) 085438, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085438.
- [225] L. Biczok, H. Linschitz, R. I. Walter, *Extinction coefficients of C₆₀ triplet and anion radical, and one-electron reduction of the triplet by aromatic donors*, Chem. Phys. Lett. **195** (1992) 339–346, DOI: 10.1016/0009-2614(92)85613-F.
- [226] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, *Unusually Strong Delayed Fluorescence of C₇₀*, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 9391–9394, DOI: 10.1021/ja961782s.
- [227] H. Kraus, Persönliche Kommunikation, Würzburg (2013).
- [228] F. Chen, W. Zhang, M. Jia, L. Wei, X.-F. Fan, J.-L. Kuo, Y. Chen, M. B. Chan-Park, A. Xia, L.-J. Li, *Energy Transfer from Photo-Excited Fluorene Polymers to Single-Walled Carbon Nanotubes*, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 14946–14952, DOI: 10.1021/jp904431u.
- [229] J. Gao, M. A. Loi, E. J. F. de Carvalho, M. C. dos Santos, *Selective Wrapping and Supramolecular Structures of Polyfluorene-Carbon Nanotube Hybrids*, ACS Nano **5** (2011) 3993–3999, DOI: 10.1021/nn200564n.
- [230] Y. K. Kang, O.-S. Lee, P. Deria, S. H. Kim, T.-H. Park, D. A. Bonnell, J. G. Saven, M. J. Therien, *Helical Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Water Soluble Poly(p-phenyleneethynylene)*, Nano Lett. **9** (2009) 1414–1418, DOI: 10.1021/nl8032334.
- [231] M. Giulianini, E. R. Waclawik, J. M. Bell, M. Scarselli, P. Castrucci, M. De Crescenzi, N. Motta, *Microscopic and Spectroscopic Investigation of Poly(3-hexylthiophene) Interaction with Carbon Nanotubes*, Polymers **3** (2011) 1433–1446, DOI: 10.3390/polym3031433.

-
- [232] K. Stoeckhert, W. Woebcken, *Kunststoff-Lexikon*, 8. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992.
- [233] L. N. Glanzmann, D. J. Mowbray, A. Rubio, *PFO-BPy solubilizers for SWNTs: Modelling of polymers from oligomers*, Phys. Status Solidi B **251** (2014) 2407–2412, DOI: 10.1002/pssb.201451171.
- [234] L. N. Glanzmann, D. J. Mowbray, A. Rubio, Persönliche Kommunikation, San Sebastián, Würzburg (2013).
- [235] WaveMetrics, *IGOR Pro Version 6.3*, Benutzerhandbuch, Lake Oswego, OR (2013), URL: www.wavemetrics.com/products/igorpro/manual.htm.
- [236] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 027402, DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.027402.
- [237] O. N. Torrens, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Energy of K-Momentum Dark Excitons in Carbon Nanotubes by Optical Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 157401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.157401.
- [238] W. Zhou, T. Sasaki, D. Nakamura, H. Saito, H. Liu, H. Kataura, S. Takeyama, *Survey of exciton-phonon sidebands by magneto-optical spectroscopy using highly specified (6,5) single-walled carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 021117, DOI: 10.1063/1.4813544.
- [239] J. Lefebvre, P. Finnie, *Excited Excitonic States in Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Lett. **8** (2008) 1890–1895, DOI: 10.1021/nl080518h.
- [240] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Direct spectroscopic evidence of energy transfer from photo-excited semiconducting polymers to single-walled carbon nanotubes*, Nanotechnology **19** (2008) 095603, DOI: 10.1088/0957-4484/19/9/095603.
- [241] W. Yi, A. Malkovskiy, Q. Chu, A. P. Sokolov, M. L. Colon, M. Meador, Y. Pang, *Wrapping of Single-Walled Carbon Nanotubes by a π -Conjugated Polymer: The Role of Polymer Conformation-Controlled Size Selectivity*, J. Phys. Chem. B **112** (2008) 12263–12269, DOI: 10.1021/jp804083n.

- [242] H. Hartleb, *Spektroelektrochemische Untersuchung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2015), URN: urn:nbn:de:bvb:20-opus-116628.
- [243] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Observation of Charged Excitons in Hole-Doped Carbon Nanotubes Using Photoluminescence and Absorption Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 037404, DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.037404.
- [244] 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*, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 187401, DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.187401.
- [245] 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*, J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 14461–14466, DOI: 10.1021/ja304282j.
- [246] T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, *Ultrafast formation and decay dynamics of trions in p-doped single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **87** (2013) 165430, DOI: 10.1103/PhysRevB.87.165430.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konstruktion der (6,5)-SWNT aus Graphengittervektoren	5
2.2	Energiedispersion von Graphen und SWNTs und SWNT-Zustandsdichte	6
2.3	Vereinfachtes Energieniveauschema halbleitender SWNTs	7
2.4	Mischungsenergie für Polymere in einem Lösemittel	9
2.5	Wechselwirkungen bei der Polymeradsorption	11
2.6	Zusammenspiel attraktiver und repulsiver Kräfte sterisch stabilisierter Kolloide	11
2.7	Strukturprinzip von Pfcopolymere und PFO	12
2.8	Domänenbildung auf 2D-Gitter	14
2.9	Simulation zur Teilchen-Teilchen-Annihilation	15
2.10	Vergleich der Abnahme der Partikeldichte für eine Teilchen-Teilchen- und eine Teilchen-Antiteilchen-Reaktion in 1D-Systemen	17
2.11	Simulation zum Zerfall von Teilchen an einer stationären Falle	18
2.12	Mechanismen der verzögerten Fluoreszenz	19
2.13	Orientierung eines Übergangsdipolmoments im Raum	21
2.14	Verteilung von Dipolen für 3D- und 2D-Systeme	22
2.15	Dipolverteilung nach Anregung mit linear polarisiertem Licht für 3D- und 2D-Systeme	23
2.16	Nullfeld- und Zeeman-Aufspaltung eines Triplett-Exzitons und magnetfeldabhängige Mikrowellenabsorption	26
2.17	Kopplung zwischen Triplett-Exzitonen und Photolumineszenz	27
2.18	Beispiel zur multivariaten Datenanalyse	28
2.19	Beispiel zur globalen Datenanalyse	29
2.20	Matrizen der globalen Ausgleichsrechnung	31
3.1	Strukturformel von PFO-BPy	33

3.2	Ultraschallaufbau für 200 mL-Ansätze	34
3.3	Schema zur SWNT-Ablösung von einer Filtermembran	36
3.4	Rotationsbeschichter	37
3.5	Vorverarbeitung von SWNT-Polystyrol-Filmen	39
3.6	Strecken von Polystyrolfilmen	39
3.7	Aufbau zur Messung polarisationswinkelabhängiger Absorptionsspektren	40
3.8	Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopieaufbau	41
3.9	Aufbau für zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	43
4.1	Komponenten des Ultraschalldesintegrators	47
4.2	Absorptionsspektrum einer (6,5)-SWNT-PFO-BPy-Dispersion aus einem 15 mL-Ansatz	49
4.3	Beschallungszeitabhängige Absorptionsspektren und (6,5)-SWNT-Konzentrationen	50
4.4	Beschallungszeitabhängige Photolumineszenzspektren	53
4.5	Schema zur beschallungszeitabhängigen PL-Quantenausbeute	55
4.6	Zunahme der Löschzentrendichte mit der Ultraschallbehandlung	56
4.7	Schema zur Rotationsbeschichtung	57
4.8	Absorptionsspektren einer SWNT-Dispersion und eines Netzwerkfilms	58
4.9	Verdünnungsreihe zur Rotationsbeschichtung	60
4.10	Mehrfache SWNT-Abscheidung	61
4.11	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines SWNT-Netzwerks	62
4.12	Polarisationsabhängige Absorptionsspektren eines SWNT-Netzwerks	63
4.13	Absorptionsspektrum von SWNTs in PFO-BPy-Matrix	64
4.14	Polarisationsabhängige Raman-Spektroskopie an SWNTs	65
4.15	Polarisationsabhängige Photolumineszenzspektroskopie an SWNTs	66
5.1	Leistungsabhängige Fluoreszenzzerfälle und -intensitäten	71
5.2	Direkter Fluoreszenzzerfall polymerstabilisierter SWNTs mit einfach exponentieller Anpassung	72
5.3	Direkter Fluoreszenzzerfall und Ausgleichskurven mit Berücksichtigung von Löschzentren	74

5.4	Verzögerte Fluoreszenz als konstantes Signal bei TCSPC-Messungen	76
5.5	SWNT-Fluoreszenzzerfall bis zum μs -Bereich	78
5.6	Verzögerte Fluoreszenz und Ausgleichskurven	79
5.7	SWNT-ODMR-Spektrum und Verlauf der Halbfeldbande mit der Laserintensität	81
5.8	Reaktionswege in SWNTs nach Anregung mit Licht	82
5.9	Simulierter ODMR-Signalverlauf mit der Photonenflussdichte . .	86
5.10	Leistungsabhängige ODMR-Daten und Ausgleichskurve	89
5.11	Verzögerter Fluoreszenzzerfall und Anpassung nach Onipko und Zozulenko	91
6.1	Polarisationswinkelabhängige SWNT- und Referenzabsorptions- spektren	95
6.2	Ausrichtung des Übergangsdipolmoments in Pyridin-Fluoren-Pyridin- Einheiten	96
6.3	Absorptionsspektren von SWNT-, SWNT-PFO-BPy- und PFO- BPy-Proben	97
6.4	Schema zum Ablauf der globalen Analyse	99
6.5	Ergebnis der globalen Analyse im NIR-Bereich	101
6.6	Ergebnis der globalen Analyse im sichtbaren Bereich	102
6.7	Ergebnis der globalen Analyse im S_3 - und PFO-BPy-Bereich . .	104
6.8	Gesamtübersicht zu spektraler Signatur und Verlauf der Kompo- nenten der globalen Analyse	106
6.9	Absorptions- und PL-Spektren von SWNTs in Polystyrol und in Gelatine	107
6.10	PL-Anisotropie von SWNT-PFO-BPy-Komplexen bei Anregung im UV und im sichtbaren Bereich	108
6.11	Ablauf der globalen Analyse mit direkten Komponentenverläufen	111
6.12	Globale Analyse von Spektren elektrochemisch dotierter SWNTs	112
6.13	Komponenten aus der Analyse spektroelektrochemischer Experi- mente	113

Danksagung

Selbstverständlich bedanke ich mich bei meinem Doktorvater **Prof. Dr. Tobias Hertel** für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg anzufertigen. Aber besonderes danken möchte ich ihm dafür, dass er mir während dieser Zeit die Chance zur persönlichen Entfaltung gegeben hat. Hierzu haben neben den direkten wissenschaftlichen Aspekten insbesondere die vielen Dienstreisen, Teilnahmen an Konferenzen und Kooperationsprojekte beigetragen. Diese und die Menschen, denen ich dabei begegnet bin, haben maßgeblich zu meiner charakterlichen Entwicklung in den letzten Jahren beigetragen.

Prof. Dr. Vladimir Dyakonov, **Dr. Andreas Sperlich** und besonders **Dr. Hannes Kraus** (Physikalisches Institut, Julius-Maximilians-Universität Würzburg) möchte ich meinen Dank für die fruchtbare Kooperation, den freundlichen und unkomplizierten Umgang und die Überlassung von ODMR-Daten aussprechen. Bei **Prof. Dr. Angel Rubio**, **Dr. Duncan J. Mowbray** und vor allem bei **Livia N. Glanzmann** (Departamento de Física de Materiales, Universidad del País Vasco, Donostia-San Sebastián) bedanke ich mich für die Rechnungen an PFO-BPy. Zudem danke ich **Livia** für ihr freundliches und offenes Wesen und die gute Zeit auf diversen Dienstreisen. **Andreas Muzha** gilt mein Dank für die Aufnahme von REM-Bildern von SWNT-Filmen und die tolle Atmosphäre während seiner Zeit als Diplomand in unserem Arbeitskreis. **Dr. Holger Hartleb** danke ich für die Bereitstellung von Messdaten zu elektrochemisch dotierten SWNTs.

Bei **Dr. Larry Lüer** und **Dr. Johannes Gierschner** (IMDEA Nanociencia, Madrid) sowie bei **Prof. Dr. Jorge Morgado** (Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lissabon) möchte ich mich herzlich für die lehrreichen Gespräche und Diskussionen bedanken, welche mir sehr bei der Auswertung und Interpretation meiner Daten geholfen haben. Besonders **Larry**

sei zudem dafür gedankt, dass ich an Aktivitäten des *POCAONTAS*-Projekts (pocaontas-network.eu) in Madrid und auf Ventotene teilnehmen durfte. Des Weiteren danke ich **Prof. Dr. Guglielmo Lanzani**, **Dr. Annamaria Petrozza** und **Francesca Bottacchi** für ihre Gastfreundlichkeit während meines zehntägigen Aufenthalts am Center for Nano Science and Technology des Istituto Italiano di Tecnologia in Mailand.

Ein großer Dank gebührt **Dr. Timo Hefner**, **Dr. Tilman C. Hain** und **Daniel Schilling** für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ein viel größerer Dank kommt ihnen aber für die vielen Gespräche und Aktivitäten und die gemeinsame Zeit im Arbeitskreis zu, die ich mit ihnen verbringen durfte. An dieser Stelle möchte ich auch meine Bürokollegen erwähnen: **Dr. Nicolas Rühl**, mit dem ich mir seit Beginn meiner Diplomarbeit ein Büro geteilt habe, **Han Li**, der 2011 zu unserer Gruppe stieß und **Imge Namal**, die thematisch teilweise meine Nachfolge übernommen hat. Ihnen bin ich sehr dankbar für die freundliche, offene, produktive und vor allem heitere Atmosphäre in unserem Arbeitszimmer.

Sabine Walther danke ich ganz besonders für ihre kompetente und schnelle Hilfe bei sämtlichen administrativen Herausforderungen und **Sabine Stahl** für ihre herausragende Organisation von allem was zum Thema „Chemielabor“ gehört. Außerdem danke ich den übrigen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, **Melanie Achsnich**, **Felix Bergler**, **Belinda Böhm**, **Dr. Frank Brunecker**, **Klaus Eckstein**, **Sabine Fuchs**, **Matthias Kastner**, **Dr. Kristin Kröker**, **Dr. Christoph Mann**, **Kerstin Müller**, **Dr. Friedrich Schöppler** und **Dr. Dominik Stich**. Sie sind der Grund dafür, dass ich immer gern im Institut anwesend war. Den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstätten, **Gerhard Bömmel**, **Reiner Eck**, **Ralf Kohrmann**, **Peter Lang**, **Wolfgang Liebler**, **Katharina Schreckling** und **Jürgen Zimmermann** danke ich für ihre schnelle und kompetente Hilfe bei technischen Problemstellungen sowie für den Bau des Rotationsbeschichters.

Ganz besonders bedanken will ich mich auch bei **Dr. Charlotte Grzeskiewicz**, **Dr. Florian Hering**, **Katrin Arnold** sowie meinen aktuellen und ehemaligen Mitbewohnern in der **G14** und all den anderen Leuten, die mich hier in Würzburg ein Stück meines Lebens begleitet haben und dies hoffentlich zumindest teilweise noch weiter tun werden. Ohne diese Menschen wären die letzten Jahre nicht so wunderbar gewesen, wie ich sie erlebt habe.

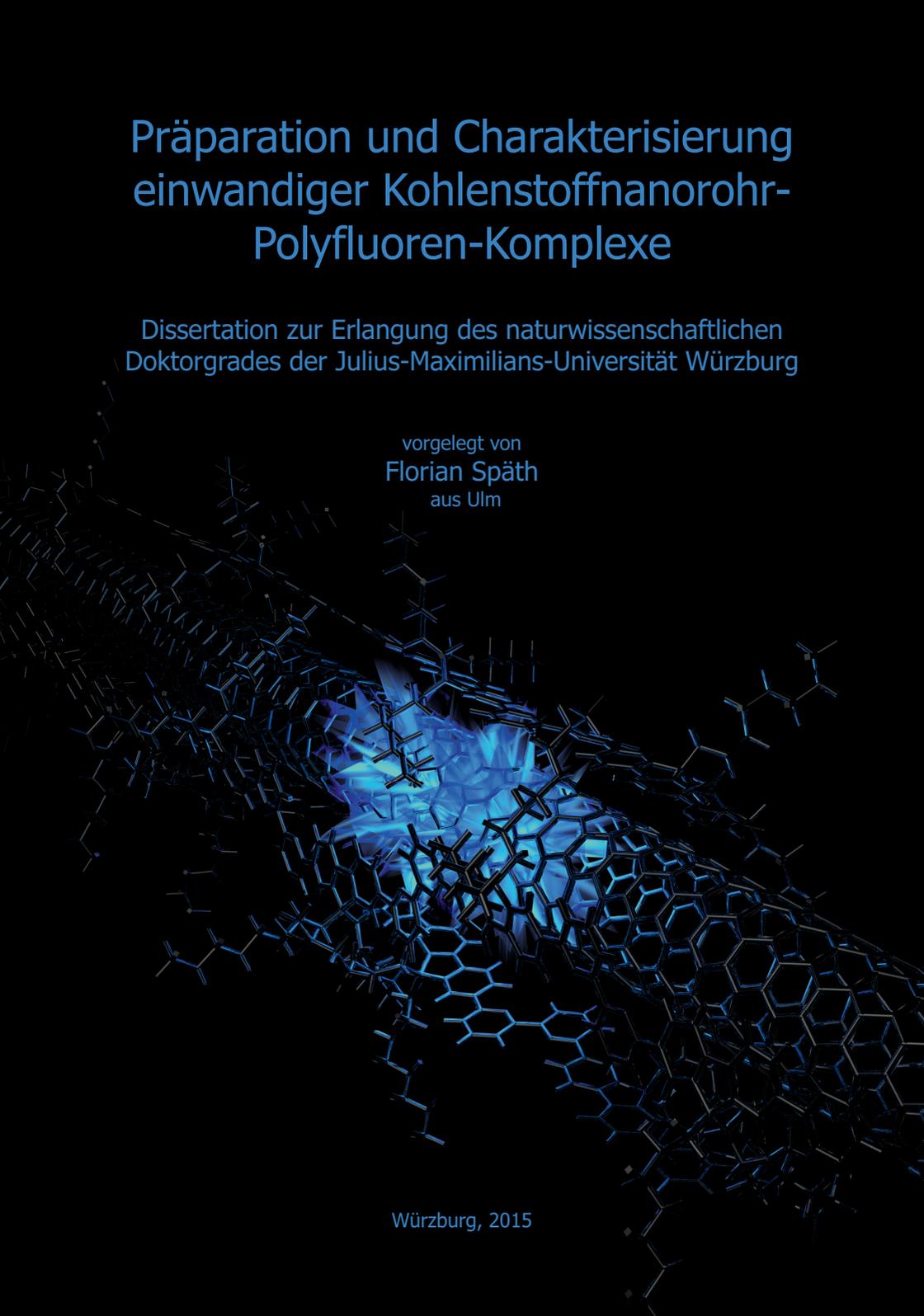
Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meinem Bruder **Daniel Späth** danke ich speziell für die Korrektur der englischen Zusammenfassung meiner Arbeit. Bei meinen Eltern **Marlene** und **Gerhard Späth** bedanke ich mich zutiefst dafür, dass sie mich stets in meinem Leben unterstützt haben und mir so viel Freiheit wie möglich und soviel Halt wie nötig gaben.

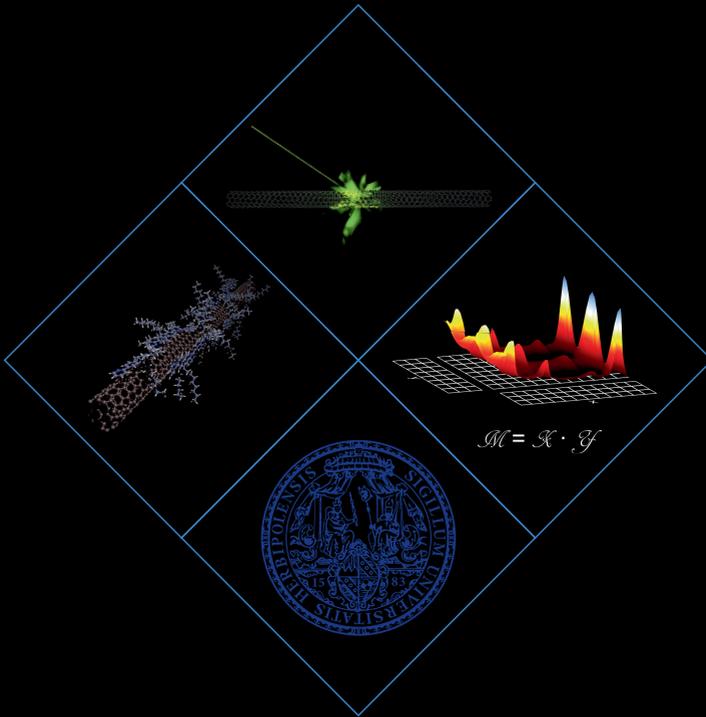
Präparation und Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanorohr- Polyfluoren-Komplexe

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

vorgelegt von
Florian Späth
aus Ulm

Würzburg, 2015





Florian Späth — Präparation und Charakterisierung
einwandiger Kohlenstoffnanorohr-Polyfluoren-Komplexe

—
Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg,
Würzburg, 2015