

Theoretische Betrachtung von Nanosensoren für chemische Bildgebung

Theoretical Requirements of Nanosensors for Chemical Imaging

Bachelorarbeit im Studiengang
Bachelor Chemie

vorgelegt von

Taija Lena Fischer

geboren in Braunschweig

angefertigt an der Fakultät für physikalische Chemie
der Georg-August-Universität zu Göttingen

Abgabetermin: 02.08.2017

Betreuer: Daniel Meyer

Erstprüfer: Dr. Sebastian Kruss

Zweitprüfer: Prof. Dr. Ricardo Mata

Bearbeitungszeitraum der Bachelorarbeit: 15.05.2017 - 02.08.2017

Abstract

Chemische Bildgebung bezeichnet ein Verfahren in dem aus räumlich und zeitlich aufgelösten Spektren Stoffzusammensetzungen, sowie ihre Ausbreitung im Raum bildlich dargestellt wird. Da viele Reaktionen ohne spezifisches, detektierbares Signal ablaufen, müssen Sensoren eingesetzt werden um diese kenntlich zu machen. Einwandige halbleitende Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) eignen sich besonders gut für Sensoren, da alle Atome Oberflächenatome sind und sich dadurch Änderungen in der chemischen Umgebung leicht auf ihre optoelektronischen Eigenschaften auswirken können. Halbleitende SWCNTs besitzen außerdem eine Bandlücke, an der Exzitonen angeregt werden können welche zu Fluoreszenz im nahen Infrarot (nIR) führen. Um neue Sensoren für die chemische Bildgebung zu entwickeln, können Simulationen wertvolle Einblicke gewähren und ein rationales Design ermöglichen. Dazu muss, unter anderem, die Photophysik der Kohlenstoffnanoröhren beachtet werden, welche jedoch nicht vollständig verstanden ist. Es ist insbesondere kaum verstanden wie Defekte die Fluoreszenz von SWCNTs verändern. Daher wurde im Rahmen dieser Bachelorarbeit drei mögliche Modelle zur Interaktion von Exzitonen mit kovalenten Modifikationen (Defekten) simuliert und mit der Literatur verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Diffusions-Modell, indem das Exziton über die SWCNT wandert und an den Defekten zu einer bestimmten Wahrscheinlichkeit über einen neuen, radiativen Energieübergang zerfällt, die experimentellen Ergebnisse am besten beschreibt.

Abstract

Chemical imaging provides spatial and temporal information about the composition or presence of certain analytes in a sample. One way to generate chemical images is to use sensors that report about the local concentration of an analyte. Single-Walled carbon nanotubes (SWCNTs) are very promising candidate materials for such sensors because all of their atoms are surface atoms. Therefore subtle changes in the chemical environment affect their optoelectronic properties. Additionally, SWCNTs possess a bandgap at which excitons can be excited that lead to near Infrared (nIR) fluorescence. To create new sensors for chemical imaging, simulations can be very helpful to gain mechanistic insights and to derive rational design rules. For such a simulation the photophysics of a SWCNTs must be described, but so far it is not completely understood especially how defects affect fluorescence spectra. Therefor in this bachelor-thesis three different models of the interaction between excitons and covalent modifications (defects) were simulated and compared to experimental data from literature. This works shows, that a diffusion-model, in which the exciton moves along the SWCNT and decomposes with a probability by emitting a photon with the energy of a new, radiative transition describes the experimental spectra best.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Kohlenstoffnanoröhren	3
2.1.1 Struktur	3
2.1.2 Eigenschaften	5
2.1.3 Modifikation	5
2.2 Exziton	6
2.3 Kinetik	8
2.3.1 Klassische Kinetik	8
2.3.2 Stochastische Kinetik	10
3 Modellentwicklung	14
3.1 Simulation der Photochemie einer einzelnen SWCNT	14
3.2 Einfluss der Defekte auf die Photochemie	17
3.3 Modell 1: Diffusions-Modell	19
3.4 Modell 2: Energieabgabe-Modell	21
3.5 Modell 3: Fallen-Modell	23
3.6 Zusammenfassung	24
4 Auswertung	25
5 Ergebnisse und Diskussion	27
5.1 Modell 1: Diffusionsmodell	27
5.2 Modell 2: Energieabgabe-Modell	32
5.3 Modell 3: Fallen-Modell	37
5.4 Modellvergleich	41
5.5 Grenzen der Simulation	41
6 Fazit und Ausblick	43
7 Matlab-Code-Verzeichnis	45
8 Literaturverzeichnis	47

1 Einleitung

Unter chemische Bildgebung versteht man ein Verfahren indem aus räumlich und zeitlich aufgelösten (spektralen) Daten Bilder erzeugt werden, welche für die Identifikation von Stoffzusammensetzungen und/oder der Analyse ihrer räumlichen Verteilung genutzt werden können [1]. Besitzen Materialien ein spezifisches Spektrum kann dieses direkt gemessen werden, während andere Prozesse erst durch Sensoren sichtbar gemacht werden müssen. Aus diesem Grund ist die Verwendung von spezifischen Sensoren nötig, wobei die Klasse der Nanosensoren, vor allem in der biochemischen Bildgebung, immer weiter an Bedeutung gewinnt. Kohlenstoffnanoröhren sind aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften und guter Modifizierbarkeit von besonderem Interesse [2].

Die Modifikationsmöglichkeiten an Kohlenstoffnanoröhren reichen von der kovalenten Modifizierung etwa der Derivatisierung mit Alkylhalogenen oder Diazoniumsalzen [3], bis hin zur einfachen Anlagerung von (Bio)-Polymeren [4]. Zu den Polymeren, die nicht-kovalent an Kohlenstoffnanoröhren gebunden werden, zählt beispielsweise die Desoxyribonukleinsäure (DNA) [5], welche die Bio-Kompatibilität von Kohlenstoffnanoröhren erhöht [6].

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bestimmte DNA Sequenzen die Detektion von Dopamin ermöglichen [6]. Es konnte gezeigt werden, dass durch Sensor-Arrays mit (mit spezifischer DNA) modifizierten SWCNTs die räumliche und zeitlich Visualisierung der Dopaminausschüttung an Zellen durch Fluoreszenzveränderung, ermöglicht wird [7].

Um weitere Sensoren aus Kohlenstoffnanoröhren für neue Anwendungsbereiche zu erschließen sind theoretische Grundlagen zum Verständnis und Design von Sensoren nötig. Einen wichtigen Beitrag könnten Computersimulationen leisten, die Eigenschaften kostengünstig und präzise vorhersagen oder ausschließen können. Ein Beispiel für diese Idee ist die Arbeit von Meyer et al. [8], in der kinetische Voraussagen für Sensor-Arrays durch eine Monte-Carlo-Simulation gewonnen wurden. Diese Erkenntnisse können genutzt werden um eine Sensoren so zu entwerfen, mit der beispielsweise die Dopaminausschüttung an Nervenzellen mit chemischer Bildgebung untersucht werden kann. Um aufzuklären, wo und wann die Synapsen welche Konzentration des Botenstoffes freisetzt. Dies könnte dazu führen, dass durch die zeitliche, wie auch räumliche Auflösung von einzelnen Botenstoffkonzentrationen auf den Ausgangspunkt der Ausschüttung geschlossen werden kann.

Um dies in aller Vollständigkeit zu erfüllen, müssen neben der kinetischen Betrachtung auch weitere Parameter, wie etwa die photophysikalischen Eigenschaften, untersucht werden. Jedoch ist die Photophysik von Kohlenstoffnanoröhren sowie die Beeinflussung dieser durch Modifikationen nicht vollständig verstanden. Daher widmet sich diese Bachelorarbeit der genauen Simu-

lation der photophysikalischen Prozesse an kovalent modifizierten Kohlenstoffnanoröhren. Dazu wurden drei verschiedene Modelle zur, durch kovalente Modifikationen veränderten, Lichtemission an Kohlenstoffnanoröhren erarbeitet und die Quantenausbeuten verschiedener Übergänge simuliert und anschließend mit der Literatur verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass das bei der Absorption von Licht auf der Kohlenstoffnanoröhre entstehende Quasiteilchen (Exzitonen), durch die kovalenten Modifikationen über einen weiteren Energieübergang zerfallen kann und es sich während des Prozesses über die Kohlenstoffnanoröhre bewegt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können zum einen dabei zum einen helfen, den Mechanismus der Veränderung der spektralen Eigenschaften durch Modifikationen aufzuklären. Zum anderen können sie helfen bereits vorhandene Simulationen, wie die von Meyer et al. [8] weiter zu entwickeln.

2 Theorie

2.1 Kohlenstoffnanoröhren

Um ein Modell zur Interaktion zwischen Exzitonen und sogenannten sp^3 -Defekten auf Kohlenstoffnanoröhren entwickeln zu können, müssen erst einige Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren und Exzitonen sowie Grundlagen der Kinetik und ihrer Simulation aufgezeigt werden.

2.1.1 Struktur

Bei Kohlenstoffnanoröhren handelt es sich um 1991 entdeckte [9], sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffmodifikation, die als zylindrisch aufgerollte Graphenschicht beschrieben werden können (siehe Abbildung 2.1). Dabei unterscheidet man zwischen einzelnen Kohlenstoffzyllindern, den sogenannten Single-Walled Carbonnanotubes (SWCNTs), und mehreren ineinander steckenden Kohlenstoffzyllindern, den Multi-Walled Carbonnanotubes (MWNTs). Diese Arbeit behandelt schwerpunktmäßig die SWCNTs.

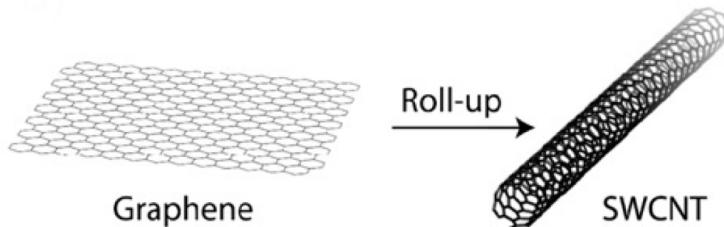


Abbildung 2.1: Struktur von SWCNTs. Die Abbildung zeigt die schematische Struktur von Graphen auf der linken und einer SWCNT auf der rechten Seite [6].

Diese können einen Durchmesser von 0.4-2.0 nm und eine Länge von bis zu mehreren Zentimetern erreichen. Infolge dieses Seitenverhältnisses werden sie oft als eindimensional beschrieben. Abhängig vom Winkel, indem die Graphenschicht aufgerollt ist, ergeben sich verschiedene Strukturen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften [6].

Um den Aufbau der SWCNTs in der Literatur eindeutig zu beschreiben, werden zwei Zahlen (n und m) in Klammern angegeben, die vor den Begriff 'SWCNT' gestellt werden ((n,m)-SWCNT). Es handelt sich dabei um die Koeffizienten, welche nach Gleichung 1 definiert sind.

$$c = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (1)$$

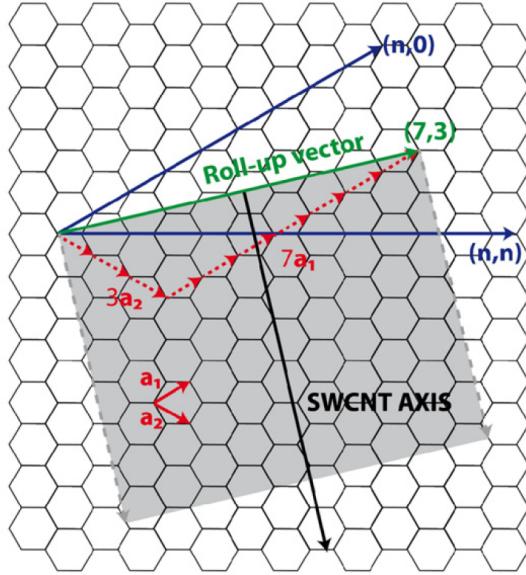


Abbildung 2.2: Chiralität von SWCNTs. In der Abbildung wird die Systematik und die Nomenklatur der SWCNT-Chiralitäten erklärt. Dabei wird der grüne Vektor, der die Kante der SWCNT darstellt, durch die Linearkombination der beiden Vektoren a_1 und a_2 gebildet. [6].

c entspricht einem Vektor, der die Kante des SWCNT-Endes beschreibt und durch die Linearkombination der beiden Richtungsvektoren a_1 und a_2 gebildet wird [6]. In Abbildung 2.2 ist dies anhand einer (7,3)-SWCNT gezeigt. Der in grün dargestellte Vektor c setzt sich aus sieben a_1 und drei a_2 Richtungsvektoren zusammen und gibt somit nicht nur die Länge der Kante, sondern auch die Richtung, in der die Graphenschicht aufgerollt wurde, an [10].

2.1.2 Eigenschaften

Die Chiralität von SWCNTs bestimmt die elektrischen und optischen Eigenschaften durch den energetischen Abstand des Valenzbandes zum Leiterband [11]. Sie reichen bei SWCNTs von metallischem Verhalten, keinem Abstand von Leiter- und Valenzband ($n = m$), bis hin zu Halbleitern, deren Leiter- und Valenzband eine Energiedifferenz von 0.5 – 1 eV aufweisen [6]. Es sind vor allem halbleitende SWCNTs fluoreszent, wie etwa (6,5)-SWCNTs, die bei einer Wellenlänge von 570 nm absorbieren [12] und Photonen mit einer Wellenlänge von 972 nm emittieren [13].

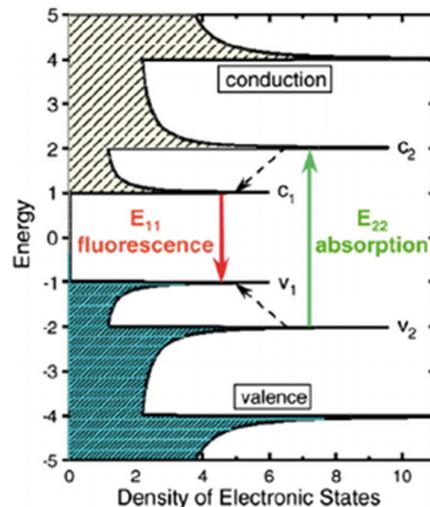


Abbildung 2.3: Energieniveaus der SWCNT. Die Abbildung zeigt das Energieniveauschema einer halbleitenden SWCNT, wobei auf der x-Achse die Besetzungsdichte aufgetragen ist. Die Energieniveaus des Valenzbandes liegen unten und sind mit v gekennzeichnet, die des Leiterbandes oben und sind mit c beschriftet. Die Absorption ist als grüner Pfeil (E_{22} -Übergang) und die Emission als roter Pfeil (E_{11} -Übergang) eingezzeichnet [6].

Zur Absorption kommt es, wenn die Energie eines Photons mit einem erlaubten Übergang vom Valenz- ins Leiterband übereinstimmt. Die Emission erfolgt umgekehrt von einem spin-erlaubten Übergang vom Leiter- ins Valenzband. Dabei entsprechen die Absorption und Emission nicht der selben Wellenlänge. Die häufigsten Übergänge sind die Absorption $v_2 \longrightarrow c_2$ (E_{22} -Übergang) und die Emission $c_1 \longrightarrow v_1$ (E_{11} -Übergang) (Vergleiche Abbildung 2.3).

2.1.3 Modifikation

Es gibt eine Vielzahl bekannter SWCNT-Modifikationsmöglichkeiten [6], wobei zwischen nicht-kovalenten und kovalenten unterschieden werden kann. Zu den nicht-kovalenten gehören beispielsweise die Anlagerungen von chemischen Stoffen mit π -System durch $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen,

wie etwa die von DNA [6]. Interessanter für diese Bachelorarbeit sind jedoch die kovalenten Defekte, bei denen durch chemische Reaktionen einige der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe in sp^3 -hybridisierte Defekte umgewandelt wurden. Dies hat Einfluss auf die Energielandschaft der SW-CNT und folglich auch auf die optischen Eigenschaften. So konnte Piao et al. [13] zeigen, dass durch die kovalente Funktionalisierung von (6,5)-SWCNTs mit Diazoniumsalzen eine Fluoreszenzerhöhung erreicht werden kann. Auffällig ist, dass die erhöhte Fluoreszenz bei einer höheren Wellenlänge (1137 nm) beobachtet wurde als der normale E_{11} -Übergang bei 972 nm.

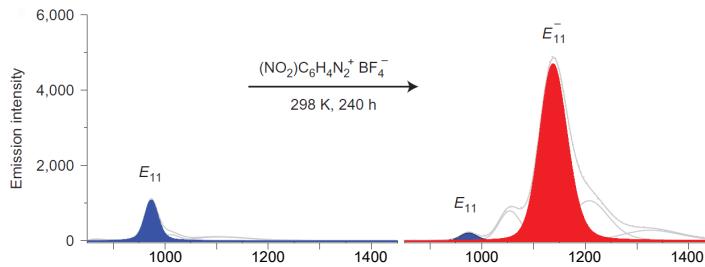


Abbildung 2.4: Fluoreszenzveränderung. Die Abbildung zeigt die von Piao et al. [13] beobachtete Fluoreszenzerhöhung durch Diazoniumsalz-Defekte auf SWCNTs. Zudem ist die Verschiebung des neuen Peaks zu höheren Wellenlängen illustriert.

Wie in Abbildung 2.4 gezeigt, findet zusätzlich zur Fluoreszenzerhöhung bei einer höheren Wellenlänge eine Abnahme der Intensität des E_{11} -Zustandes statt, der Peak bleibt jedoch vorhanden. Dies legt die Bildung eines neuen fluoreszenten Energieniveaus durch die Defekte nahe und spricht gegen eine Verschiebung der vorhandenen Energieniveaus.

2.2 Exziton

Auch wenn im vorherigen Absatz die Energieübergänge in der SWCNT zwischen Valenz- und Leiterband beschrieben wurden, handelt es sich bei ihnen nicht um elektronische Übergänge, sondern eher um exzitonische [6]. Der Unterschied besteht darin, dass in elektronischen Leitern nur die Elektronen durch das Material wandern, während es sich bei einem Exziton um ein Elektronen-Loch-Paar handelt, welches sich durch den Festkörper bewegt [14]. Es entsteht durch die Absorption von Licht, wobei ein Elektron aus dem Valenz- in das Leiterband angeregt wird und im Valenzband ein Elektronen-Loch, eine positive Ladung, zurücklässt. Die positiven und die negativen Ladung im Leiterband zeihen sich durch Coulomb-Wechselwirkungen an. Dadurch korreliert auch ihre Bewegung und das Exziton ist insgesamt elektrisch neutral. Da es aus einem Elektron und dem zugehörigen Elektronen-Loch besteht, gehört es zu den Quasiteilchen. Ähnlich wie ein Wasserstoffatom, welches ebenfalls aus einer positive und einer negative Ladung, die sich

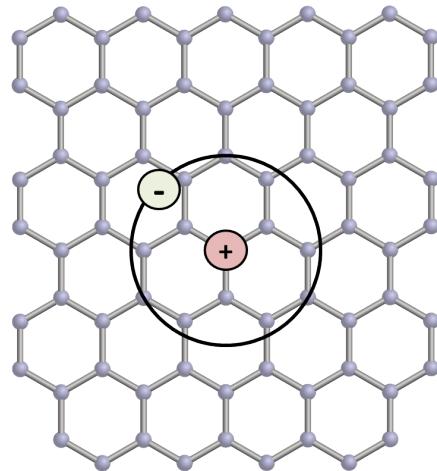


Abbildung 2.5: Exziton. Die Abbildung zeigt ein schematisch dargestelltes Exziton. Es handelt sich dabei um ein Elektronenlochpaar, bei dem sich ein Elektron im Leiterband befindet, während eine positive Ladung im Valenzband zurückbleibt. Die negative Ladung kann sich in einem bestimmten Umkreis befinden, was durch den Kreis symbolisiert ist.

durch Coulomb-Wechselwirkungen anziehen, besteht, besitzt auch ein Exziton eine räumliche Ausdehnung (Vergleiche Abbildung 2.5). Sie ist deutlich größer als die von Wasserstoff und wird spektroskopisch auf etwa 2 nm geschätzt [15].

Die Lebenszeit, also die Dauer, in welcher der angeregte Zustand besteht, wird von Avouris et al. [16] auf 10-100 ps geschätzt. In dieser Zeit bewegt sich das Exziton 100-250 nm entlang der SWCNT [17, 18]. Da die Bewegung zufällig verläuft, kann sie durch Diffusion beschrieben werden. Die Diffusionskonstante wird durch Hertel et al. [19] auf etwa $10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ geschätzt. In seiner Arbeit, in der der Einfluss der SWCNT-Länge auf die Quantenausbeute von (6,5)-SWCNTs durch eine Simulation untersucht wurde, geht davon aus, dass ein Exziton durch die Emission eines Photons (radiativ) oder thermisch (nicht radiativ) zerfallen kann und/oder an den SWCNT-Enden gequencht wird. Weitere Wege wurden in Hertel et al. [19] nicht berücksichtigt, obwohl Piao et al. [13] zeigen konnte, dass durch kovalente Defekte und die dadurch entstandene Intensitätserhöhung bei niedrigeren Energien wahrscheinlich weitere Übergänge möglich sind. Da bis jetzt noch keine Modelle zum Mechanismus des Zusammenwirkens von Exziton und Defekt vorliegen, werden im folgenden drei verschiedene Modelle simuliert und mit Messdaten verglichen. Dazu ist jedoch erst die Abschätzung der Zerfallskonstanten des Exzitons nötig. Sie sollen zunächst an einem Simulationssystem wie dem von Hertel et al. [19] abgeschätzt werden. Um eine solche Simulation zu erstellen, ist die Anwendung von stochastischer Kinetik nötig, welche im folgenden Kapitel erläutert werden soll.

2.3 Kinetik

2.3.1 Klassische Kinetik

Um die Photokinetik des Exzitons in einer Simulation durch stochastische Kinetik beschreiben zu können, müssen zunächst die Grundlagen der Kinetik aufgezeigt werden. Die Kinetik chemischer Reaktionen beschreibt die Geschwindigkeit, mit der diese ablaufen und ist in der Chemie grundsätzlich von hoher Bedeutung [20, S. 876].

Es wird die zeitliche Änderung eines Systems, dessen allgemeine Form in Gleichung 2 angegeben ist, betrachtet [21, S. 167].



Dabei entsprechen die Großbuchstaben verschiedenen Komponenten einer Reaktion und ν_i den zugehörigen Reaktionskoeffizienten. Wird nun die Änderung der Stoffmenge dn_i pro Formelumsatz durch die Änderung der Reaktionslaufzahl $d\xi$ beschrieben, erhält man Gleichung 3. Sie setzt die Änderungen der Stoffmengen direkt miteinander in Beziehung, wie in Gleichung 4 gezeigt ist [21, S. 167].

$$d\xi = \frac{1}{\nu_A} \cdot dn_A = \frac{1}{\nu_B} \cdot dn_B = \frac{1}{\nu_C} \cdot dn_C = \frac{1}{\nu_D} \cdot dn_D \quad (3)$$

$$dn_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} \cdot dn_A = \frac{\nu_B}{\nu_C} \cdot dn_C = \frac{\nu_B}{\nu_D} \cdot dn_D \quad (4)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als zeitliche Zunahme der Reaktionslaufzahl $\frac{d\xi}{dt}$ pro Volumen (V). Sie entspricht also der zeitlichen Änderung der Stoffmengen pro Volumen und pro Formelumsatz, wie in Gleichung 5 beschrieben [21, S. 167].

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d(n_i/V)}{dt} \quad (5)$$

Dabei ist $d(\xi/V)$ über Gleichung 6 mit den Änderungen der Konzentrationen ($d(n_i/V)$) verknüpft und erlaubt somit Aussagen über die Geschwindigkeits- und Konzentrationsänderungen beliebiger Komponenten [21, S. 167].

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{d(n_A/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{d(n_B/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \cdot \frac{d(n_C/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \cdot \frac{d(n_D/V)}{dt} \quad (6)$$

Da bei vielen chemischen Reaktionen mehrere Komponenten aufeinander treffen müssen, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in diesen Fällen auch von der Stoffmenge/Konzentration ab

und ein Ausdruck wie der in Gleichung 7 muss gelten [21, S. 168].

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = k \cdot \left(\frac{n_A}{V}\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{V}\right)^b \cdot \dots \quad (7)$$

Der Proportionalitätsfaktor k wird als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet und die Summe der Exponenten, a, b, \dots gibt die Ordnung der Reaktion im Bezug auf die Komponenten A, B, \dots an.

Betrachtet man nun den konkreten Fall $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$, so spricht man von einer Reaktion erster Ordnung, da die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Stoffmenge von CH_3OCH_3 abhängt (Vergleiche Gleichung 8) [21, S. 168].

$$\frac{d[n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/V]}{dt} = k \cdot \left(\frac{n(\text{CH}_3\text{OCH}_3)}{V}\right)^1 \quad (8)$$

Auch der Zerfall eines Exzitons ist eine Reaktion erster Ordnung, sie ist in Abbildung 2.6 a gezeigt. Dabei hat das Exziton (E^*) zwei mögliche Zerfallswege, die miteinander konkurrieren: den radiativen Zerfall zu $h \cdot v$ mit der Geschwindigkeitskonstante k_r und den nicht-radiativen Zerfall zu E mit der Geschwindigkeitskonstante k_{nr} . Die Änderungen der Stoffmengen hängen jedoch nur von der E^* -Stoffmenge ab, wie in den Gleichungen 9, 10 und 11 gezeigt. Das Volumen wurde dabei vernachlässigt, da der Exzitonzerfall von ihm unabhängig ist.

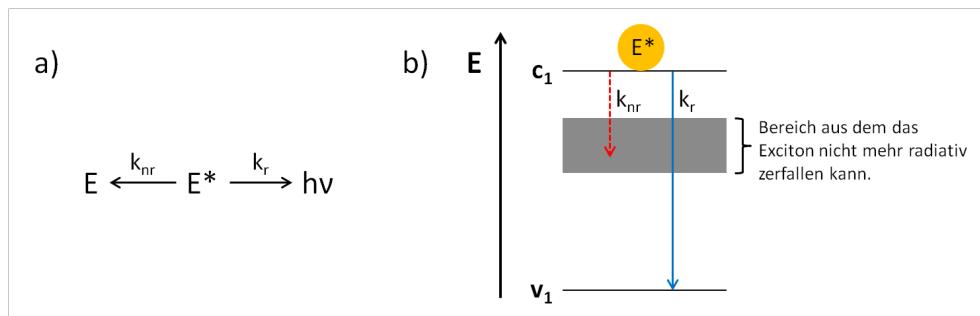


Abbildung 2.6: Reaktionsgleichung und Jablonski-Schema des Exzitonzerfalls. Abbildung a zeigt die Reaktionsgleichung für den Zerfall eines Exzitons, welcher entweder radiativ über k_r oder nicht radiativ über k_{nr} erfolgen kann. Abbildung b zeigt das zu a gehörende Jablonski Diagramm.

$$\frac{dn(h \cdot v_{E^{11}})}{dt} = k_r \cdot n(E^*) \quad (9)$$

$$\frac{dn(E)}{dt} = k_{nr} \cdot n(E^*) \quad (10)$$

$$-\frac{dn(E^*)}{dt} = k_r \cdot n(E^*) + k_{nr} \cdot n(E^*) = (k_r + k_{nr}) \cdot n(E^*) \quad (11)$$

In Gleichung 11 entspricht E^* einem Exziton im c_1 Energieniveau und $h \cdot \nu$ einem Photon mit der Energie des E_{11} -Übergangs. E steht für ein Exziton, welches durch nicht-radiativen Zerfall Energie verloren hat und nicht mehr radiativ zerfallen kann. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von *dark excitons*. Photochemische Prozesse werden dabei oft durch ein Jablonski-Diagramm (Vergleiche 2.6 b) veranschaulicht, welches die Energieniveaus und möglichen Übergänge zeigt.

Diese einfache Betrachtung der klassischen Kinetik gilt jedoch nur für große Teilchenmengen und gibt ein Durchschnittsverhalten an. Um auf individuelle Reaktionsverläufe zu schließen, ist eine Betrachtung der stochastischen Kinetik nötig.

2.3.2 Stochastische Kinetik

Bei der stochastischen Kinetik wird von einem System ausgegangen, welches aus n verschiedenen Molekülspezies S_i in einem Volumen V besteht, die unterschiedliche Reaktionen R_m miteinander eingehen können. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül der Spezies S_i im Volumen dV zu finden, durch $\frac{dV}{V}$ gegeben. Der Zustand Z des Systems ist über die Anzahl der Moleküle jeder Spezies N_i definiert: $Z = (N_1, \dots, N_n)$. Bei einer chemischen Reaktion werden in der Regel die Molekülzahlen verändert, was mit $N \longrightarrow N + \Delta\mu$ beschrieben wird [22].

Da die individuellen Reaktionspfade betrachtet werden, hängt die Wahrscheinlichkeit, dass im Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ eine Reaktion abläuft, nur vom Zustand Z zum Zeitpunkt t ab und nicht von vorherigen Zuständen. Weil anhand von vergangenen Prozessen nicht auf einen zukünftigen geschlossen werden kann, handelt es sich um einen Markov-Prozess. Jede Reaktion R_m wird durch ihre Neigungs-Funktion $a_m(N)$ beschrieben und ist wie folgt definiert [22].

$a_m(Z)dt =$ Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion R_m im System mit dem Status Z und dem Volumen V im nächsten infinitesimal kleinen Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$, abläuft [22].

Dabei ist die Neigungs-Funktion bei unimolekularen Reaktionen nur von der Anzahl der Moleküle N_i und dem Geschwindigkeitskoeffizienten k , nicht aber von dem Volumen V abhängig. Dagegen hängen Reaktionen, bei denen mehrere Komponenten miteinander reagieren, sich also treffen müssen, sehr wohl vom Volumen ab.

$$a(N_i) = k \cdot N_i \quad (12)$$

Um die Dynamik des Systems vollständig zu beschreiben, wäre eine Funktion nötig, die dessen Zustand zu jedem Zeitpunkt angibt. Die Neigungs-Funktionen beschreiben jedoch nur, ob eine bestimmte Reaktion im nächsten infinitesimal kleinen Zeitraum abläuft. Daher wird eine stochastische Betrachtung gewählt und es wird also nicht mehr der exakte Zustand des Systems zu jedem Zeitpunkt t angegeben. Stattdessen wird die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System zum Zeitpunkt t im Zustand Z befindet ($P(Z, t)$), verwendet [22].

Dazu wird die Chemical Master Equation (CME), welche die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit ($P(Z, t)$) beschreibt, genutzt [22].

$$\frac{dP(N)}{dt} = \sum_m a_m(N - \Delta\mu)P(N - \Delta\mu) - a_m(N)P(N) \quad (13)$$

Ein chemisches System wird durch Gleichung 13 stochastisch vollständig beschrieben, die CME kann jedoch analytisch kaum bis gar nicht gelöst werden [23, S. 37]. Allerdings ist es möglich, durch Kenntnis des Ausgangszustandes und der Neigungs-Funktionen die zeitliche Entwicklung des Systems mithilfe einer stochastischen Simulation zu modellieren.

Dazu können verschiedene Algorithmen, die auf (Pseudo-)Zufallszahlen basieren, genutzt werden. Simulationen dieser Art werden als Monte-Carlo-Simulationen bezeichnet, in dem vorliegenden Kontext spricht man von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen [24]. Dazu werden vorhandene Zustände modelliert und anschließend die Zeit bis zur Änderung berechnet [23]. Damit wird indirekt der zeitliche Verlauf des Systems generiert, so dass eine numerische Lösung erhalten wird, die der Gleichung 13 genügt [23].

Einer der meist verbreiteten Algorithmen ist dabei der 'Stochastic Simulation Algorithm' (SSA) von Gillespie [25]. Dabei wird zuerst die Zeit bis zur nächsten Reaktion (τ) durch eine Zufallszahl festgelegt. Dies ist nötig, da der Zeitpunkt einer einzelnen chemischen Reaktion nicht vorhergesagt werden kann. Die vom SSA mit Zufallszahlen generierten Werte, hängen jedoch von der Wahrscheinlichkeitsverteilung von τ ab, die aus der Betrachtung sehr vieler Reaktionen abgeleitet werden kann. Wenn mehrere Reaktionswege möglich sind, werden die jeweiligen τ Werte berechnet und in einem zweiten Schritt der kürzeste ausgewählt, um zu bestimmen, welche Reaktion abläuft [26].

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein System im Zustand Z zum Zeitpunkt t innerhalb des nächsten infinitesimal kleinen Zeitabschnittes ($[t, t + \Delta t]$) reagiert, ist durch ihre Neigungs-Funktion $a_m(Z)dt$ beschrieben. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass keine Änderung eintritt

$(P(A))$, durch Gleichung 14 gegeben.

$$P(A) = 1 - a_m(Z)dt \quad (14)$$

Gleichung 15 beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Zustand für j aufeinander folgende Zeitschritte erhalten bleibt:

$$(P(A))^j = (1 - a_m(Z)dt)^j \quad (15)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es nach j Zeitschritten ohne Reaktion in einem weiteren Schritt zur Reaktion kommt, ist durch Gleichung 16 gegeben.

$$P(B) = (P(A))^j \cdot a_m(Z)dt = (1 - a_m(Z)dt)^j \cdot a_m(Z)dt \quad (16)$$

Somit entspricht die Zeit bis zur Reaktion (τ) der Gleichung 17, da $j + 1$ Zeitschritte abgewartet wurden.

$$\tau = (j + 1)dt \quad (17)$$

Wird die Gleichung 17 nach dt umgestellt, wird der Ausdruck 18 erhalten.

$$dt = \frac{\tau}{(j + 1)} \quad (18)$$

Damit dt infinitesimal klein ist, muss j entsprechend unendlich groß sein. Werden diese Bedingung und Ausdruck 18 in Gleichung 16 eingesetzt, ergibt sich Gleichung 19. Sie entspricht der allgemeinen Form 20 und kann daher zu 21 umgeformt werden kann.

$$\rho(\tau)d\tau = \lim_{j \rightarrow +\infty} \left(1 - a_m(Z)\frac{\tau}{j + 1}\right)^j \cdot a_m(Z)d\tau \quad (19)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \left(\frac{a}{1 - x}\right)^x = e^{-a} \quad (20)$$

$$\rho(\tau)d\tau = e^{a_m(Z)} \cdot a_m(Z)d\tau \quad (21)$$

Dabei entspricht $\rho(\tau)$ der Wahrscheinlichkeitsdichte von τ . Sie ist kontinuierlich und entspricht einer exponentiellen Verteilung möglicher τ -Werte. Um in der Simulation einen der Werte auszuwählen, wird ein Zufallszahlen-Generator verwendet, welcher eine Zufallszahl r zwischen null und eins ($r \in [0, 1]$) generiert. Damit τ einen Wert zwischen null und unendlich annehmen

kann, wird Gleichung 22 verwendet.

$$\tau = \frac{1}{a_m(Z)} \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) \quad (22)$$

Da es sich beim Zerfall des Exzitons, um eine unimolekulare Reaktion handelt und jeweils nur ein angeregtes Exziton betrachtet wird, kann Gleichung 22 mit Gleichung 12 und $N_i = 1$ zu 23 umgeformt werden [22].

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) \quad (23)$$

Auf diesem Wege kann der SSA genutzt werden, um die Photochemie eines Exzitons zu simulieren.

3 Modellentwicklung

Um zu untersuchen, wie der Mechanismus der Fluoreszenzerhöhung durch Defekte entstehen kann, werden im folgenden drei verschiedene Modelle vorgeschlagen und anschließend miteinander verglichen. Zunächst soll die Fluoreszenz einer SWCNT ohne Defekte simuliert werden und später als Grundlage für die weiteren Simulationen dienen.

3.1 Simulation der Photochemie einer einzelnen SWCNT

Wesentliche Aspekte der Simulation müssen zunächst mit den bekannten Theorien über SWCNT in Einklang gebracht werden. Sie besagen, dass auf einer SWCNT durch ein Photon einer passenden Wellenlänge ein Exziton entstehen kann, welches sich über die SWCNT bewegt. Dabei kann das Elektronen-Loch-Paar auf verschiedenen Wegen Energie verlieren, wobei zwischen radiativem, der Abgabe eines Photons, und nicht-radiativem Zerfall, der Abgabe von Energie ohne Photonenemission, unterschieden wird. Zudem wird angenommen, dass das Exziton beim Erreichen des SWCNT-Endes gequencht wird.

Um die Quantenausbeute zu simulieren, wird die SWCNT wegen ihres geringen Durchmessers als eindimensional angenommen. Die Bewegung des Exzitons entlang dieser kann, da es sich um eine Zufallsbewegung handelt, als Diffusionsprozess beschrieben werden. Dazu nutzt man die Einstein-Schmoluchowski-Gleichung (Gleichung 24) [19].

$$\langle s^2(\tau) \rangle = 2 \cdot D \cdot \tau \quad (24)$$

$\langle s^2(\tau) \rangle$ entspricht der mittleren quadratischen Verschiebung, D der Diffusionskonstanten und τ der Dauer des Vorgangs.

Da theoretisch entlang der gesamten SWCNT der Länge l ein Exziton entstehen kann, wird durch eine Zufallszahl r zwischen null und eins sowie Gleichung 25 ein Entstehungspunkt auf der SWCNT bestimmt.

$$\text{Position} = l \cdot r \quad (25)$$

In einem nächsten Schritt wird dem Exziton eine zufällige Richtung zugeordnet. Mit Hilfe des Entstehungspunkts und der Richtung berechnet man den Abstand zum SWCNT-Ende, auf den sich das Exziton zubewegt. Die Zeit(τ_q), die es dafür benötigt, wird durch Gleichung 26 ermittelt.

$$\tau_q = \frac{s^2}{2 \cdot D} \quad (26)$$

Da radiativer und nicht-radiativer Zerfall als Wege der Energieabgabe konkurrieren, werden in der Simulation zwei Werte analog zu Gleichung 23 berechnet (Gleichungen 27 und 28) und anschließend mit τ_q verglichen. Dabei entspricht τ_r der Zeit bis zum radiativen Zerfall und k_r der zugehörigen Geschwindigkeitskonstante. τ_{nr} entspricht der Zeit bis zum nicht-radiativen Zerfall, wobei k_{nr} die entsprechende Geschwindigkeitskonstante ist.

$$\tau_r = \frac{1}{k_r} \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) \quad (27)$$

$$\tau_{nr} = \frac{1}{k_{nr}} \cdot \ln\left(\frac{1}{r}\right) \quad (28)$$

Im Anschluss wird aus τ_r , τ_{nr} und τ_q die kleinste Lebenszeit (τ_{min}) ausgewählt. Im Fall, dass $\tau_{min} = \tau_r$ gilt, wird beispielsweise ein radiativer Zerfall angenommen, was die simulierte Quantenausbeute erhöht.

Bevor die Simulation einer SWCNT ohne Defekte durchgeführt werden kann, müssen Werte für die Parameter l , D , k_r und k_{nr} gefunden werden. Dabei wird für $l = 300$ nm und $D = 10 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ angenommen [19]. Bei der Abschätzung von k_r und k_{nr} ergibt sich das Problem, dass die Werte in verschiedenen Literaturquellen stark variieren. So schätzen Miyauchi et al. [27] die Zeit bis zum radiativen Zerfall auf 3-10 ns ein, während Wang et al. [28] sie auf 110 ns abschätzt. Der nicht-radiative Zerfall ist aus vielen verschiedenen Prozessen zusammengesetzt, so dass auch hier unterschiedliche Werte in der Literatur genannt werden.

Um dennoch ein passendes Wertepaar von k_r und k_{nr} zu finden, wurde für jeweils 33 verschiedene k_r und k_{nr} zwischen 10^6 s^{-1} und 10^{14} s^{-1} die Quantenausbeute simuliert und in Abbildung 3.1 aufgetragen. Dabei fällt auf, dass bis $k_r = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ keine Quantenausbeute erreicht wird. Grund dafür ist ein vergleichsweise geringer τ_q Wert für die Diffusion des Exzitons und das damit verbundene Quenching an den SWCNT-Enden. Sind k_r und k_{nr} etwa gleichgroß, konkurrieren sie miteinander. Ist $k_{nr} > k_r$, so verringert sich die Quantenausbeute und ist $k_r > k_{nr}$, wird eine hohe Quantenausbeute erreicht.

Da in Messungen oft nur Quantenausbeuten von 10% und weniger erreicht werden [29, 30] und eine Konkurrenz zwischen k_r und k_{nr} im Modell herbeigeführt werden soll, wurden Werte von $k_r = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $k_{nr} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ausgewählt. Der Bereich ist in Abbildung 3.1 mit einem Kreis markiert. Diese Werte können auch in der Literatur gefunden werden [27] (für k_r) und [28] (für k_{nr}).

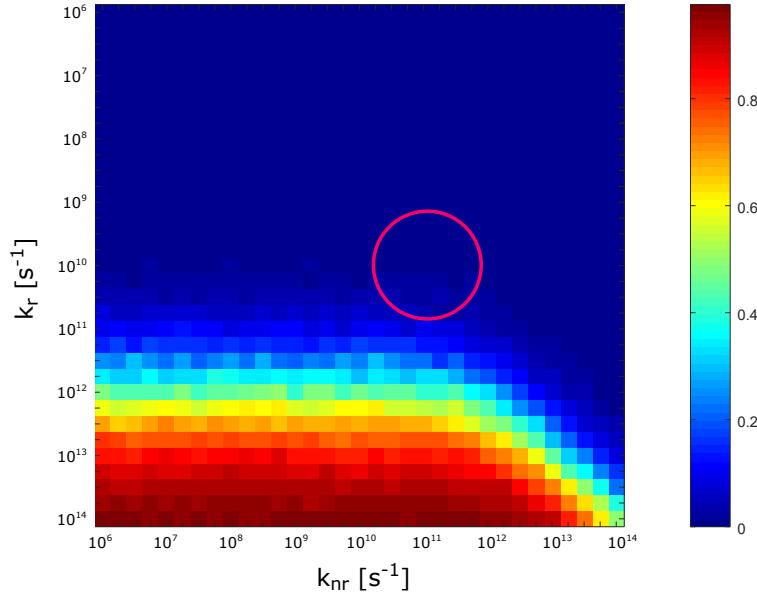
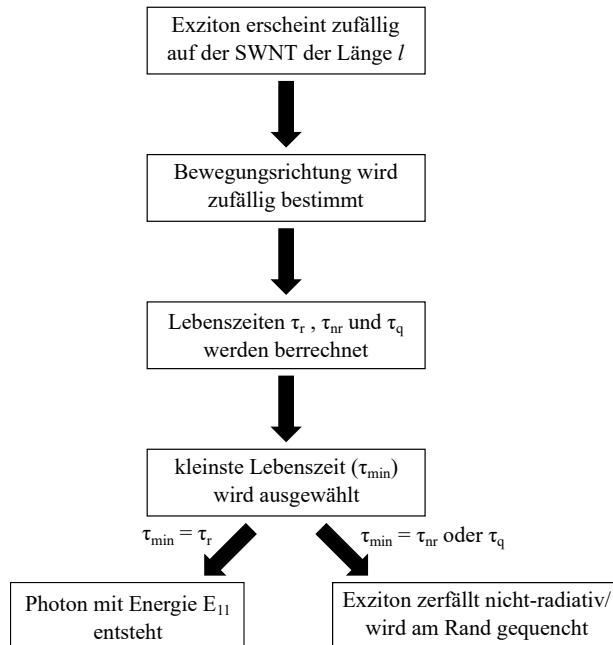


Abbildung 3.1: Abschätzung von k_r und k_{nr} . Die Abbildung zeigt die Quantenausbeute für verschiedene k_r und k_{nr} Werte anhand eines Farbverlaufs, wobei dunkelblau eine geringe und rot eine hohe Quantenausbeute symbolisiert. Der durch den Kreis markierte Bereich gibt den für k_r und k_{nr} ausgewählten Wertebereich an.

Zusammenfassend besteht die Simulation der Quantenausbeute einer SWCNT ohne Defekte somit aus folgenden Schritten:



3.2 Einfluss der Defekte auf die Photochemie

Auf dieser Grundlage aufbauend können nun Modelle für die Photochemie von SWCNTs mit Defekten entworfen werden. In der Veröffentlichung von Piao et al. [13] wurde eine Fluoreszenzerhöhung durch kovalente Diazoniumsalz-Defekte beschrieben. Interessanter Weise wurde dabei nicht nur eine Erhöhung der Intensität, sondern auch eine Verschiebung der emittierten Wellenlänge zu niederenergetischeren Photonen beobachtet. Piao et al. [13] postulieren daher die Entstehung eines neuen Energieniveaus E_{11}^- , wie in Abbildung 3.2 dargestellt.

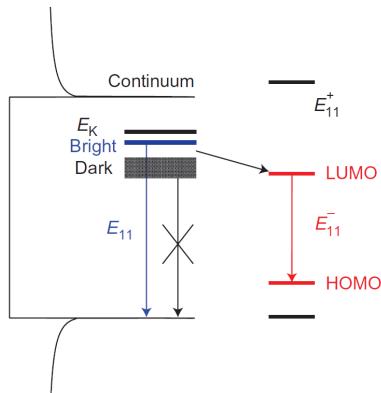


Abbildung 3.2: Neuer Fluoreszenzübergang. Die Abbildung zeigt in rot den von Piao et al. [13] postulierten neuen Fluoreszenzübergang (E_{11}^-), der wahrscheinlich im Bereich eines zuvor nicht radiativen Übergangs liegt und durch Defekte aus z.B. Diazoniumsalzen möglich wird [13].

Die Fluoreszenzerhöhung hängt von der Defektdichte ab. Dabei nimmt die Intensität des neuen E_{11}^- -Übergangs erst mit der Defektdichte zu. Ab einer Grenze, die einem Defekt etwa alle 20 nm entspricht, nimmt sie jedoch rapide ab. Zudem sinkt die Intensität des E_{11} -Übergangs mir der Defektdichte kontinuierlich, beide Prozesse konkurrieren also vermutlich miteinander. Beide Phänomene sind in Abbildung 3.3 gezeigt. Auf der x-Achse ist die Defektdichte durch die molare Konzentration der Reaktanden und auf der y-Achse die Intensität aufgetragen. In blau ist der Verlauf der E_{11} -Intensität und in rot der der Intensität des E_{11}^- -Übergangs eingezeichnet.

Modelle sollten daher die Rahmenbedingungen erfüllen, dass bei geringen Defektdichten der neue Übergang mit dem E_{11} -Übergang konkurriert, bis er vollständig überwiegt. Außerdem wird bei hohen Defektdichten das Exziton gequencht. Da das Exziton eine räumlich Ausdehnung besitzt, wird im folgenden angenommen, dass durch einen Defekt im Exzitondurchmesser der neue E_{11}^- -Zustand ermöglicht wird, während es durch zwei Defekte, die sich gleichzeitig in seinem Wirkungsbereich befinden, gequencht wird. Dabei soll durch die Modelle zum einen geklärt werden, ob das Exziton an einem Defekt grundsätzlich Energie verliert oder nur die Möglichkeit besteht auf einem weiteren Weg zu zerfallen. Zum anderen soll untersucht werden, ob das

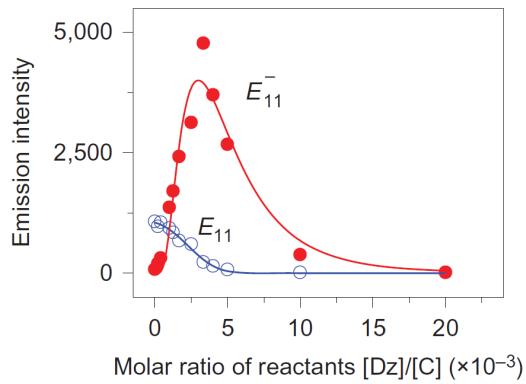


Abbildung 3.3: Intensitätsverläufe in Abhängigkeit zur Defektdichte. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Intensitäten des E_{11} -Übergangs (blau), und den des E_{11}^- -Übergangs (rot), in Abhängigkeit zu der Defektdichte. Dabei nimmt die Intensität des E_{11} -Übergangs kontinuierlich ab. Während die des E_{11}^- -Übergangs erst zunimmt, bis sie ab einer Defektdichte von alle 20 nm ein Defekt (ca. 5 $[Dz]/[C](\times 10^{-3})$) wieder abnimmt [13].

Exziton am Defekt „gefangen“ wird und von dort aus nicht weiter diffundieren kann.

Alle der folgenden Modelle haben gemeinsam, dass in einem ersten Schritt Defekte generiert werden. Dafür wurde das Programm „TubeGen 3.4“ von J.T. Frey und D.J. Doren verwendet, welches die Koordinaten von SWCNTs beliebiger Chiralität sowohl planar, als auch dreidimensional berechnen kann. (Quelle: <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html> (besucht am 19.05.2017).) Aus den Daten wurden zum Generieren von Defekten zufällig Kohlenstoffatom-Koordinaten ausgewählt und in der Simulation gespeichert, um nachher berechnen zu können, ob und auf wie viele Defekte das Exziton während seiner Lebenszeit trifft.

3.3 Modell 1: Diffusions-Modell

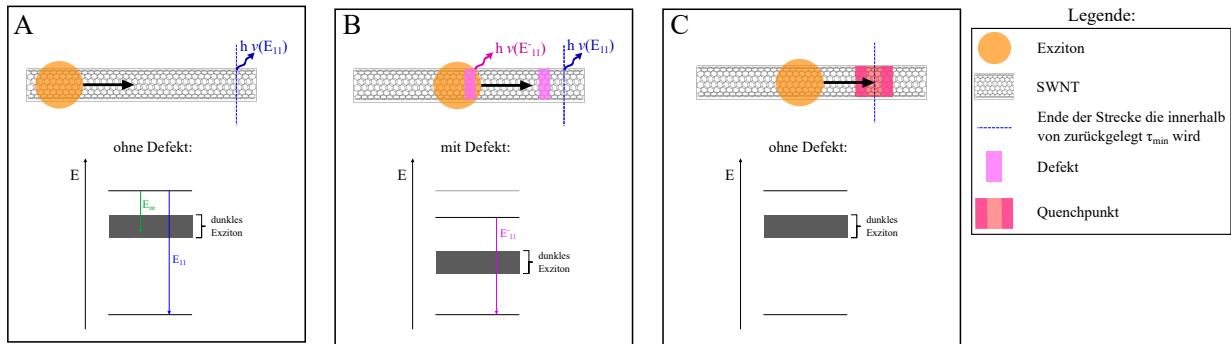


Abbildung 3.4: Beschreibung vom Diffusions-Modell. Die Abbildung zeigt die nach dem Diffusions-Modell möglichen Prozesse des Exzitons. Es wird zunächst die Strecke bestimmt, die das Exziton während τ_{min} zurücklegt. Diese ist durch die blaue, gestrichelte Linie gekennzeichnet (A). Falls $\tau_{min} = \tau_r$ entspricht, wird ein Photon der Energie des E_{11} -Übergangs erzeugt, welches im Energieniveauschema ebenfalls in blau dargestellt ist (A). Während τ_{min} kann das Exziton jedoch auch mit Defekten interagieren, wobei es jeweils mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein Photon mit der Energie des E_{11}^- -Übergangs abgeben kann (B). Dieser ist im darunter liegenden Energieniveauschema in rosa eingetragen (B). Begegnet das Exziton hingegen zwei nah beieinanderliegenden Defekten, so wird es gequenched und kann kein Photon mehr emittieren (C).

In Modell 1 diffundiert das Exziton während seiner Lebenszeit (τ_{min}) entlang der SWCNT. Dabei kann es auf Defekte treffen. Diese wurden durch zufälliges auswählen von Kohlenstoffatom-Koordinaten, welche mit „TubeGen“ generiert wurden, erstellt. Dabei wurde die Quantenausbeute für verschiedene Defektdichten/Anzahl der Defekte auf der SWCNT simuliert, um einen Kurvenverlauf wie den in Abbildung 3.3 von Piao et al. [13] zu erhalten. Um zu ermitteln ob neue Quençpunkte entstanden sind, wurden zunächst die Abstände zwischen den generierten Defekten bestimmt. Würde das Exziton während τ_{min} auf einen treffen, wäre der E_{11} -Übergang nicht mehr möglich, da das Exziton vor dem radiativen Zerfall gequenched werden würde. Anschließend wurde die Anzahl Defekte, denen das Exziton während τ_{min} begegnet (j), bestimmt. An jedem hat es die Chance mit der Wahrscheinlichkeit $P(E_{11}^-)$ auf dem E_{11}^- -Weg zu zerfallen. Somit gibt Gleichung 29 die Gesamtwahrscheinlichkeit P an, dass das Exziton nach E_{11}^- zerfällt.

$$P = \sum_{x=1}^j P(E_{11}^-) \cdot (1 - P(E_{11}^-))^{x-1} \quad (29)$$

Die verschiedenen Zerfallswege des Exzitons sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Der orange Kreis stellt das Exziton dar, welches sich entlang der SWCNT bewegt. Die blaue, gestrichelte Linie markiert die Strecke, die es ohne Defekte bis τ_{min} zurücklegt und kann dem SWCNT-Ende entsprechen, falls $\tau_{min} = \tau_q$ gilt. Gilt hingegen $\tau_{min} = \tau_r$, kann ein Photon der Energie des

E_{11} -Übergangs emittiert werden (blauer Pfeil im Energieniveauschema von A). Während seiner Lebenszeit, kann das Exziton jedoch auch mit Defekten interagieren. Trifft es auf einen Einzelnen, hat es die zusätzliche Möglichkeit, über den E_{11}^- -Übergang zu zerfallen (rosa Pfeil im Energieniveauschema von B). Dieser liegt energetisch im Bereich, der ohne Defekt nur einen nicht-radiativen Zerfall ermöglicht (Vergleiche Energieniveauschema von A und B). Befinden sich hingegen zwei Defekte gleichzeitig innerhalb des Durchmessers des Exzitons, wird es gequencht (Abbildung 3.4 C).

In der Simulation wurden jeweils mit $n=10$ Versuchsabläufen die Quantenausbeute des E_{11} - und des E_{11}^- -Übergangs von 1000 Exzitons in Abhängigkeit von der Defektdichte simuliert. Die entstehenden Kurven wurden anschließend anhand von fünf Kriterien, die im Kapitel 4 erläutert werden, ausgewertet. Dieser Prozess wurde für 21 verschiedene Exzitonradien zwischen null und fünf Nanometern und 40 $P(E_{11}^-)$ -Werte zwischen 2% und 80% wiederholt. Die so ermittelten Daten wurden anschließend anhand der jeweiligen Kurven-Parameter mit denen von Piao et al. [13] verglichen.

3.4 Modell 2: Energieabgabe-Modell

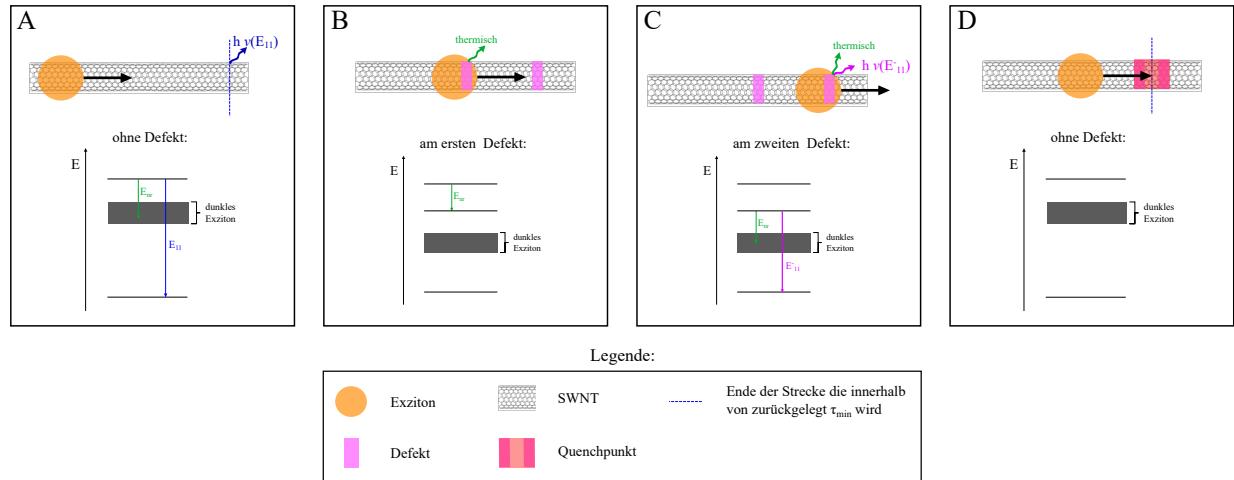


Abbildung 3.5: Beschreibung vom Energieabgabe-Modell. Die Abbildung zeigt die möglichen Zerfallsprozesse des Exzitons im Energieabgabe-Modell. Dabei gibt die blaue, gestrichelte Linie das Ende der Strecke an, welche das Exziton während seiner Lebenszeit zurücklegt. Entspricht $\tau_{min} = \tau_r$, wird ein Photon der Energie des E_{11} -Übergangs erzeugt, welches im Energieniveauschema von A in blau dargestellt ist. Während τ_{min} kann das Exziton auch mit Defekten interagieren. Dabei wird am ersten Defekt nicht-radiativ Energie abgegeben, sodass es auf ein niedrigeres Energieniveau fällt (B). Auch am zweiten Defekt gibt es Energie ab (C). Dies kann radiativ über den E_{11^-} -Übergang (in rosa Pfeil) oder nicht radiativ (grüner Pfeil) erfolgen. Da bereits am ersten Defekt Energie abgegeben wurde, kann ab diesem Schritt kein E_{11} -Photon mehr emittiert werden. Zusätzlich wird das Exziton gequencht, falls zwei Defekte zur selben Zeit in seinem Durchmesser liegen (D).

Wie im vorangehenden Diffusions-Modell diffundiert das Exziton im Energieabgabe-Modell entlang der SWCNT und kann mit Defekten interagieren, die wie vorher beschrieben generiert wurden. Auch im zweiten Modell wird das Exziton gequencht, wenn sich zwei Defekte gleichzeitig innerhalb seiner räumlichen Ausdehnung befinden. Anders als im ersten Modell verliert das Exziton an jedem Defekt, dem es begegnet, Energie. Daher kann bereits nach der ersten Interaktion mit einem Defekt kein E_{11} -Photon mehr emittiert werden. Um ein E_{11^-} -Photon zu generieren, muss das Exziton auf einen zweiten Defekt treffen, um mit einer Wahrscheinlichkeit von $P(E_{11^-})$ nach dem E_{11^-} -Übergang zu zerfallen. Erfolgt kein radiativer Zerfall, wird eine thermische Energieabgabe angenommen, so dass weder der E_{11} - noch der E_{11^-} -Übergang mehr möglich sind.

Die möglichen Zerfälle des Exzitons sind in Abbildung 3.5 illustriert. Dabei stellen der orangefarbene Kreis das Exziton, der schwarze Pfeil seine Bewegung, die blau getrichelte Linie die Strecke, die es während τ_{min} zurücklegt, und die rosa Balken die Defekte dar. In B ist die Energieabgabe am ersten Defekt dargestellt, sie erfolgt immer nicht-radiativ (grüner Pfeil im Energieniveauschema). Die zweite Defektinteraktion ist in C dargestellt. Das Exziton kann entweder über den

E_{11}^- -Übergang (rosa Pfeil im Energieniveauschema), oder thermisch zerfallen (grüner Pfeil im Energieniveauschema). Liegen zwei Defekte gleichzeitig innerhalb seines Durchmessers, entsteht ein neuer Quenchpunkt (D).

Auch für das Energieabgabe-Modell wurden in zehn Durchgängen jeweils die Quantenausbeute von 1000 Exzitonen bei verschiedenen Defektdichten simuliert. Dabei wurden analog zum ersten Modell Intensitätskurven für 21 Exzitonradien und jeweils 40 verschiedenen Wahrscheinlichkeiten generiert und nach den in Kapitel 4 erläuterten Kriterien bewertet und anschließend mit den Messdaten von Piao et al. [13] verglichen .

3.5 Modell 3: Fallen-Modell

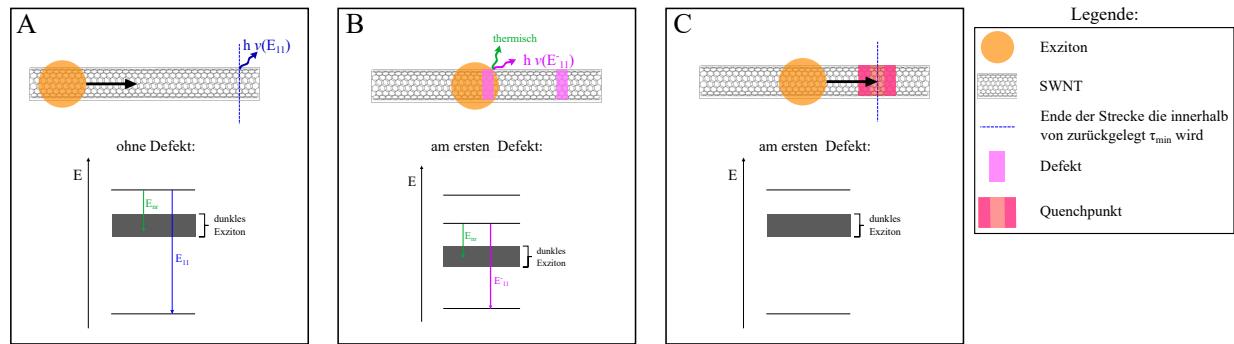


Abbildung 3.6: Beschreibung vom Fallen-Modell. Die Abbildung zeigt die nach dem Fallen-Modell möglichen Zerfallsprozesse des Exzitons. Zu Beginn wird die Strecke bestimmt, die das Exziton während τ_{min} zurücklegt. Diese ist durch die blaue, gestrichelte Linie gekennzeichnet und für den Fall, dass $\tau_{min} = \tau_r$ entspricht, wird ein Photon der Energie des E_{11} -Übergangs erzeugt. Dieser ist im zugehörigen Energieniveauschema A in blau dargestellt. Während τ_{min} kann das Exziton mit Defekten interagieren, wobei es dort in einer energetischen Senke „gefangen“ wird und nicht weiter diffundieren kann (B). Am Defekt hat es somit nur die Möglichkeiten radiativ über den E_{11}^- -Übergang (rosa Pfeile in B) oder nicht-radiativ zu zerfallen (grüner Pfeil in B). Zusätzlich wird das Exziton gequencht, wenn der erste Defekt, auf den es trifft, einen weiteren Defekt im Abstand des Exzitonradius hat.

Im Fallen-Modell kann sich das Exziton nur so lange entlang der SWCNT bewegen, bis es auf einen Defekt trifft, der wie im Diffusions- und Energieabgabe-Modell generiert wurde. Dort wird es unter Energieabgabe in einer energetischen Senke „gefangen“, sodass es nicht weiter diffundieren kann. Im Defekt kann es noch über den E_{11}^- -Weg oder thermisch zerfallen. Um ein Quenchen des Exzitons bei hohen Defektdichten zu gewährleisten, wird auch im Fallen-Modell der Abstand zwischen den Defekten ermittelt. Ist dieser kleiner gleich dem Exzitonradius, wird es gequencht.

In Abbildung 3.6 werden die verschiedenen Möglichkeiten des exzitonischen Zerfalls dargestellt. Der orange Kreis symbolisiert das Exziton, der schwarze Pfeil die Bewegung, die rosa Balken die Defekte und die blaue, gestrichelte Linie markiert die Strecke, die das Exziton während seiner Lebenszeit τ_{min} zurücklegt. Ein E_{11} -Photon, welches durch blaue Pfeile in A gekennzeichnet ist, kann in diesem Modell nur erzeugt werden, wenn $\tau_{min} = \tau_r$ gilt und das Exziton während τ_{min} auf keinen Defekt trifft (A). Bei der Interaktion mit Defekten verliert das Elektronen-Loch-Paar Energie und bleibt daher im Defekt „gefangen“, kann also nicht mehr weiter diffundieren oder ein E_{11} -Photon emittieren (B). Es zerfällt im Defekt entweder radiativ über den E_{11}^- -Übergang (rosa Pfeil) oder nicht radiativ (grüner Pfeil). Zusätzlich kann es im Defekt gequencht werden, falls ein weiterer im Abstand des Exzitonradius liegt (C).

Um das Fallen- mit dem Diffusions- und Energieabgabe-Modell sowie den Messwerten von

Piao et al. [13] vergleichen zu können, wurde wieder die Intensitätskurve in Abhängigkeit zur Defektdichte simuliert und nach ausgewählten Kriterien bewertet. Dabei wurden die selben Exzitonradien und Wahrscheinlichkeiten wie in den vorangehenden Modellen verwendet. Pro Wertepaar wurde jeweils die Quantenausbeute von 100 Exzitonen zehnmal simuliert und die mittlere Quantenausbeute ermittelt.

3.6 Zusammenfassung

Es werden drei verschiedene Modelle für die Defekt-Exziton-Interaktion betrachtet. Diffusions- und Energieabgabe-Modell können als diffusive Modelle beschrieben werden, da sich das Exziton bis zu seinem Zerfall über die SWCNT bewegt. Im dritten Modell ist dies nicht zwangsläufig der Fall, da das Exziton im ersten Defekt, dem es begegnet, in einer energetischen Senke „gefangen“ bleibt.

Der Unterschied zwischen dem Diffusions- und dem Energieabgabe-Modell ist, dass im Diffusions-Modell das Exziton am Defekt nur die Möglichkeit bekommt, über einen weiteren Weg zu zerfallen, während es im Energieabgabe-Modell an jedem Defekt Energie verliert. Dabei besitzt es nur am zweiten Defekt die Möglichkeit, über den E_{11}^- -Weg zu zerfallen.

Welches der Modelle am besten geeignet ist, um die Exziton-Defekt-Interaktion zu beschreiben, soll im folgenden anhand der Ergebnisse diskutiert werden.

4 Auswertung

Um die Modelle mit der Literatur [13] vergleichen zu können, wurden zunächst die Kurvenverläufe der Intensitätskurven aus Abbildung 3.3 untersucht. Da der Verlauf der E_{11} -Intensitätskurve kontinuierlich abnimmt, wurde für die Beschreibung des Verlaufs ein exponentieller Abfall der Form $f_1(x) = a \cdot \exp(b \cdot x)$ angenommen. Dieser ist in Abbildung 4.1 a gezeigt. Der Fit ist in rot dargestellt, die Messwerte in blau. Der Kurvenverlauf des E_{11}^- -Übergangs wurde hingegen bis zum Höhepunkt durch eine linearen Funktion der Form $f_2(x) = c \cdot x$ beschrieben, während sie ab dem Maximum ebenfalls durch eine Exponentialfunktion gefittet wurde. Beide Fits sind im Graphen in Abbildung 4.1 b in hellgrün und hellblau eingezeichnet. Dabei entspricht der hellgrüne dem linearen und der hellblaue dem exponentiellen Fit. Die Parameter der drei Fits und die zugehörigen Standardabweichungen zu den Messwerten sind in Tabelle 1 angegeben.

Parameter	E_{11}	E_{11}^-
a	0.228 ± 0.148	0.850 ± 0.148
b	-0.088 ± 0.008	-0.053 ± 0.0405
c	-	0.033 ± 0.019

Tabelle 1: Parameter und Standardabweichung der Fits.

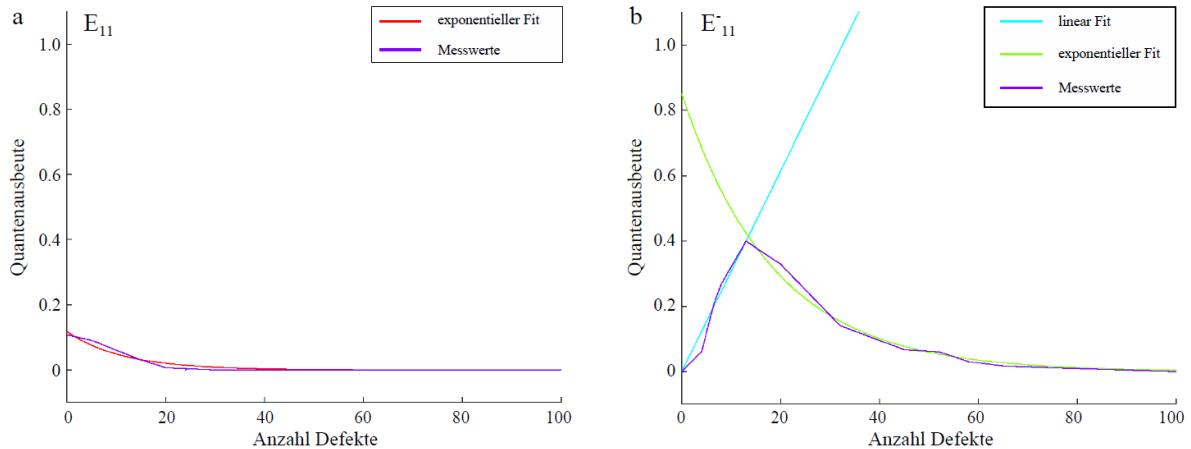


Abbildung 4.1: Messwerte und ihre Fits. Die Abbildung zeigt die Intensität des E_{11} - (a) und des E_{11}^- -Übergangs (b) in Abhängigkeit von der Defektdichte. Dabei sind in dunkelblau die Messwerte von Piao et al. [13] dargestellt und die entsprechenden Fits zur Annäherung in den anderen Farben. Der Verlauf der E_{11} -Kurve wurde durch eine Exponentialfunktion (rot) beschrieben, während der E_{11}^- -Verlauf bis zum Maximum durch einen linearen Verlauf (grün) und ab dem Maximum ebenfalls durch eine Exponentialfunktion (hellblau) gefittet wurde.

Mithilfe dieser Erkenntnisse wurden folgende Kriterien zur Bewertung der simulierten Kurven erarbeitet:

- 1) Das Intensitätsmaximum des E_{11} -Übergangs (10%)
- 2) Das Intensitätsmaximum der E_{11}^- -Übergangs (40%)
- 3) Der exponentielle Abfall der E_{11} -Kurve (-0.0881)
- 4) Der exponentielle Abfall der E_{11}^- -Kurve nach dem Maximum (-0.0533)
- 5) Die Anzahl von Defekten (Defektdichte) am E_{11}^- -Intensitätsmaximum ($1 \frac{\text{Defekt}}{20 \text{ nm}}$) [13]

Der Wert für Kriterium 1 stammt aus der Abschätzung, dass die maximale Quantenausbeute von SWCNTs 10% beträgt. Für Kriterium 2 wurde anschließend anhand Abbildung 3.3 abgeschätzt, dass das Maximum der E_{11}^- -Intensität etwa dem vierfachen der E_{11} -Übergangs ohne Defekte entspricht.

Dabei wurden alle fünf Kriterien auf alle drei Modelle für jeweils 21 verschiedene Exzitonradien, zwischen 0 und 5 nm (in 0.25 nm Schritten), und auf 40 verschiedene Wahrscheinlichkeiten, zwischen 2% und 80% (in 2% Schritten), des Exziton-Zerfalls am Defekt angewendet.

Die jeweiligen Abweichungen vom Literaturwert wurden mit Gleichung 30 berechnet und in einer Heatmap aufgetragen, wobei auf der x-Achse die Wahrscheinlichkeit, $P(E_{11}^-)$, und auf der y-Achse die Exzitonradien variiert wurden.

$$\text{Abweichung} = \frac{|X_{\text{Messwert}} - X_{\text{Literaturwert}}|}{X_{\text{Literaturwert}}} \quad (30)$$

Alle Werte der fünf Heatmaps wurden anschließend normiert, um einen Wert zwischen null und eins zu erhalten. Danach wurden alle Werte für einen Radius und eine Wahrscheinlichkeit addiert und durch die Anzahl der Werte geteilt. Aus diesen wurde eine neue Heatmap mit den kombinierten Abweichungen erstellt, welche im folgenden Kapitel 5 gezeigt und diskutiert werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Wie im Kapitel 4 beschrieben, wurden für die verschiedenen Modelle Kurven zu 21 Exzitonradien und 40 $P(E_{11}^-)$ -Werten erstellt und nach den fünf erarbeiteten Kriterien bewertet.

5.1 Modell 1: Diffusionsmodell

Die erstellten Heatmaps vom Diffusions-Modell sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

Dabei fällt auf, dass die Abweichung vom Intensitätsmaximum des E_{11} -Übergangs, bis auf wenige Ausnahmen, gleichmäßig verteilt ist und ist damit zu erklären, dass das Maximum des E_{11} -Übergangs nicht von der Defektdichte abhängt(a). Die Abweichung vom Intensitätsmaximum vom E_{11}^- -Übergang ist hingegen variabler, wobei sich das Optimum entlang einer Diagonale, von kleinen Radien und $P(E_{11}^-)$ -Werten ($r_{Exziton} = 0.25$ nm, $P(E_{11}^-) = 8\%$), hin zu großen Radien und hohen Wahrscheinlichkeiten ($r_{Exziton} = 5.00$ nm, $P(E_{11}^-) = 80\%$), erstreckt (b). Geringe Abweichungen von der Literatur sind für den exponentiellen Fit des E_{11} -Übergangs ebenfalls entlang einer Diagonale zu finden. Sie verlaufen von der oberen Mitte ($r_{Exziton} = 0.25$ nm und $P(E_{11}^-) = 40\%$) nach links unten ($r_{Exziton} = 4.00$ nm und $P(E_{11}^-) = 2\%$) (c). Abweichungen des exponentiellen Zerfalls des E_{11}^- -Übergangs sind hingegen nur vom Exzitonradius abhängig und weicht für geringe Radien (0.25 - 1.50 nm) stärker ab. Ein Optimum kann bei einem Exzitonradius von etwa 4.00 nm lokalisiert werden (d). Die Abweichung vom fünften Kriterium, der Defektanzahl am E_{11}^- -Intensitätsmaximum, ist auch vom Exzitonradius abhängig und ab $r_{Exziton} = 1.25$ nm konstant gering (e). Zusammen ergeben die normierten Abweichungen die kombinierte, welche in Abbildung 5.1 f gezeigt wird. Die geringste Werte für 5.1 f befinden sich bei 15 - 20% (dunkelblau), und liegt bei Exzitonradien von 1.25 - 2.25 nm und $P(E_{11}^-)$ -Werten von 22-36 %. Um diese liegt ein Ring aus Werten, mit einer mittleren kombinierten Abweichung von 20 - 35% (türkis-grün). Besonders hohe Abweichungen sind in rot dargestellt (40 - 50%) und befinden sich bei $r_{Exziton}$ -Werten von 0.25 - 0.75 nm sowie $P(E_{11}^-)$ -Werten von 50% und größer.

Um die Qualität des Heatmap-Optimums zu überprüfen, wurden Wertepaare aus verschiedenen Arealen ausgewählt, ihre Defektdichte-abhängigen Intensitätskurven simuliert und in Abbildung 5.2 aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Wertepaare, wurden die Standardabweichung zur Literaturkurve für den E_{11} - und den E_{11}^- -Übergang berechnet. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dazu wurden ein Wertepaar aus dem Bereich starker kombinierter Abweichung ($r_{Exziton} = 0.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 70\%$), zwei verschiedene Wertepaare aus unterschiedlichen Bereichen mittlerer kombinierter Abweichung ($r_{Exziton} = 1.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 60\%$ und $r_{Exziton} = 4.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 10\%$), und eines aus dem Heatmap-Optimum ($r_{Exziton} =$

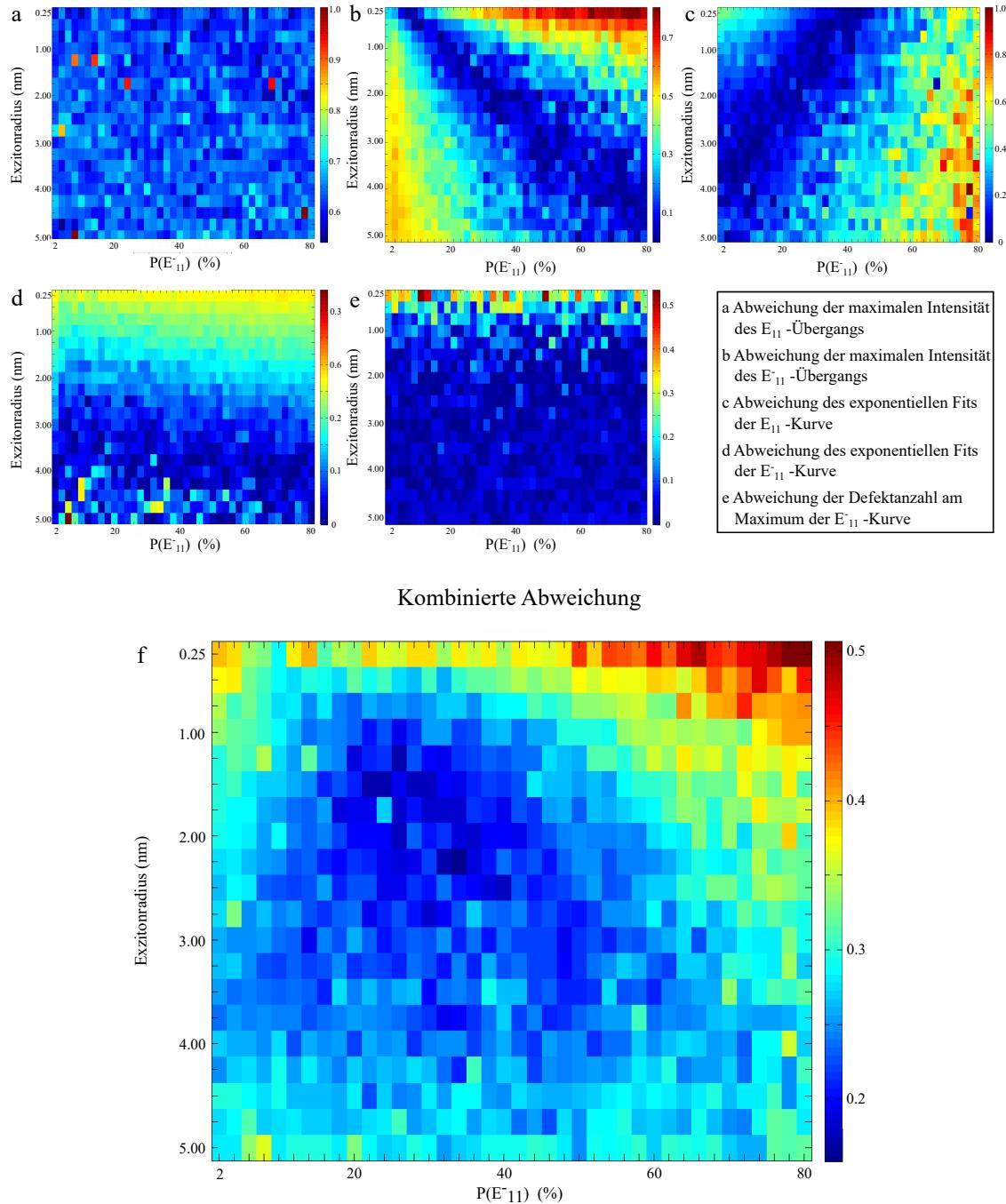


Abbildung 5.1: Vergleich vom Diffusions-Modell mit Literaturwerten. Die Abbildung zeigt die Abweichungen von Literaturwerten nach den 5 verschiedenen Kriterien, die im Kapitel 4 beschrieben wurden, (a-e) für $n = 840$ nach dem Diffusions-Modell simulierte $r_{Exziton}$ - $P(E_{-11})$ -Wertepaare. Zudem ist die Heatmap der kombinierten Abweichung in f angegeben. Auf den x-Achsen werden die Wahrscheinlichkeiten, dass das Exziton an einem Defekt radiativ zerfällt, und auf der y-Achse die Exzitoradien variiert. Das Optimum der kombinierten Abweichung befindet sich im Bereich $r_{Exziton} = 1.25\text{--}2.25$ nm und $P(E_{-11}) = 22\text{--}36\%$.

1.75 nm, $P(E_{11}^-) = 30\%$), betrachtet.

E_{11} -Photon				
Exzitonradius [nm]	0.75	1.75	1.75	4.75
$P(E_{11}^-)[\%]$	70	30	60	10
Standardabweichung	0.050	0.046	0.050	0.046
E_{11}^- -Photon				
Exzitonradius [nm]	0.75	1.75	1.75	4.75
$P(E_{11}^-)[\%]$	70	30	60	10
Standardabweichung	1.663	0.385	0.889	0.270

Tabelle 2: Standardabweichung für verschiedene Exzitonradius- $P(E_{11}^-)$ -Wertpaare nach dem Diffusions-Modell.

Werden die Werte der Tabelle 2 studiert, ist festzustellen, dass die Intensitätskurven des E_{11} -Übergangs alle eine Standardabweichung in der selben Größenordnung besitzen. Die Werte für den E_{11}^- -Übergang variieren hingegen stärker. So weichen die Standardabweichungen zur Literatur der Wertepaare $r_{Exziton} = 0.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 70\%$ und $r_{Exziton} = 1.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 60\%$ deutlich von der des Wertepaares aus dem Heatmap-Optimum für die kombinierte Wahrscheinlichkeit, $r_{Exziton} = 1.75$ nm und $P(E_{11}^-) = 30\%$, ab. und bestätigen ihre Zuordnung zu hoher, mittlerer und starker kombinierter Abweichung. Das Wertepaar $r_{Exziton} = 0.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 70\%$ bestätigt diese hingegen nicht. Es besitzt eine geringere Standardabweichung als das Optimum-Wertepaar. Dies lässt dich durch das Betrachten der simulierten Kurven in Abbildung 5.2 erklären. Die dunkelgrüne Kurve, die zum Wertepaar $r_{Exziton} = 4.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 10\%$ gehört, beschreibt die magentafarbene Literaturkurve bei hohen Defektdichten zuverlässig. Bei geringen Defektdichten wird die Literaturkurve hingegen durch die orange Kurve, die zum Heatmap-Optimum-Wertepaar gehört, besser simuliert. Da die Simulation der Modellierung des E_{11}^- -Peaks dient, kann somit bestätigt werden, dass es sich bei der orangen Kurve um die am besten geeignete handelt.

Um zu überprüfen ob die Simulation vom Diffusions-Modell der Vorstellung entspricht und die Lage des Optimums in der Heatmap kombinierter Abweichung weiter zu untersuchen wurden weitere Kurven simuliert und in Abbildung 5.3 gezeigt. Dazu wurden die $r_{Exziton}$ - und $P(E_{11}^-)$ -Werte variiert, wobei in Abbildung 5.3 a der Exzitonradius vom Optimum bei 1.75 nm aus in 1 nm Schritten verändert wurde. In Abbildung 5.3 b wurde die Wahrscheinlichkeit $P(E_{11}^-)$ von 30% aus in 20%-Schritten variiert.

Durch Variation des Exzitonradius wird die Position des Maximums, die Intensität und die Abnahme nach dem Maximum beeinflusst, während durch Veränderung der Zerfalls-Wahrscheinlichkeiten vor allem die Intensität verändert wird. Dies deckt sich mit den Vorstellungen vom Diffusions-Modell, in dem das Exziton sich entlang der SWCNT bewegt und an jedem getrof-

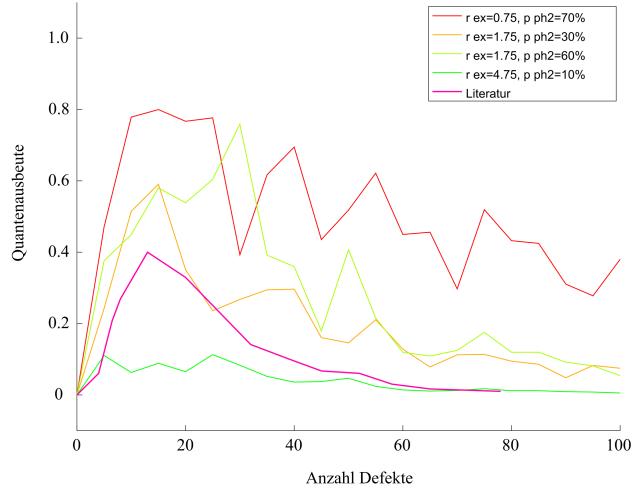


Abbildung 5.2: Wertepaare aus verschiedenen Bereichen der Heatmap kombinierter Abweichung.

In der Abbildung sind verschiedene Intensitätskurven des E_{11}^- -Übergangs unterschiedlicher Wertepaare aus der Heatmap zur kombinierten Abweichung, nach dem Diffusions-Modell, und in Abhängigkeit von der Anzahl Defekte/Defektdichte gezeigt. Dabei entspricht die magentafarbene Kurve der Literaturkurve und die orange der des Werteoptimums aus der Heatmap.

enen Defekt mit der Wahrscheinlichkeit $P(E_{11}^-)$ über den E_{11}^- -Übergang zerfällt. Ist $P(E_{11}^-)$ groß steigt auch die Intensität des E_{11}^- -Zerfalls, ist die Wahrscheinlichkeit niedrig, fällt die hingegen Quantenausbeute, da der Zerfall nach dem E_{11}^- -Übergang unwahrscheinlicher ist.

Der Definition nach wird das Exziton durch zwei (oder mehr) Defekte innerhalb des Exzitondurchmesser gequencht. Daher führen kleine Radien dazu, dass es erst bei hohen Defektdichten zum Abfall der Kurve kommt (Vergleiche Abbildung 5.3 b, $r_{Exziton} = 0.75$), während große Radien bereits bei geringen Defektdichten zum Abfall führen (Vergleiche Abbildung 5.3 b, $r_{Exziton} = 2.75, 3.75, 4.75$).

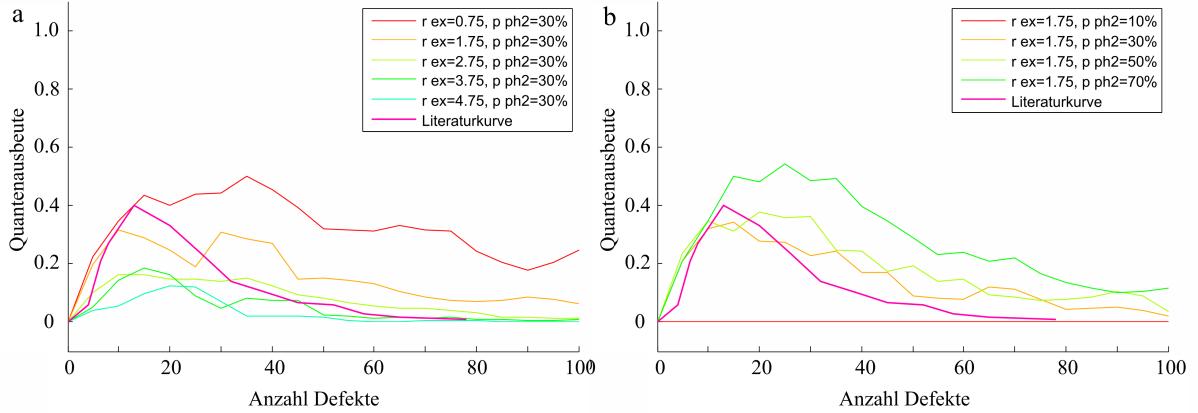


Abbildung 5.3: Variation von Parametern. In der Abbildung sind verschiedene Intensitätskurven des E_{11}^- -Übergangs nach dem Diffusions-Modell in Abhängigkeit von der Anzahl Defekte/Defektdichte gezeigt. In a wird der Exzitonradius vom Optimum bei einem Wert von $r_{Exziton} = 1.75$ nm und einem $P(E_{11}^-)$ -Wert von 30%, in 1 nm Schritten verändert. In b wurde die E_{11}^- -Zerfallswahrscheinlichkeit am Defekt in 20%-Schritten variiert. Die optimale Kurve aus der Heatmap ist in orange dargestellt, die Literaturkurve in magenta.

5.2 Modell 2: Energieabgabe-Modell

Wie auch für das Diffusions-Modell wurden, nach den in Kapitel 4 erarbeiteten Kriterien, für das Energieabgabe-Modell verschiedene Heatmaps, erstellt. Diese sind in Abbildung 5.4 dargestellt. In der Heatmap zur Abweichung der maximalen Intensität des E_{11} -Übergangs ist wie im vorangehenden Modell kein Optimum erkennbar da der Prozess unabhängig von der Defektdichte ist. Die Abweichung der Werte von der Literatur liegt für alle Werte zwischen 70 und 100% (a). In der der maximalen Intensität des E_{11}^- -Zerfalls ist zwar eine große Varianz in den Werten vorhanden (von 0% bis 90%), jedoch ebenso ein klarer Bereich geringer Abweichung zu erkennen. Dieser verläuft von der oberen Mitte ($r_{Exziton} = 0.25$ nm, $P(E_{11}^-) = 44\%$) diagonal nach unten rechts ($r_{Exziton} = 3.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 80\%$) (b). Die Abweichungen des exponentiellen Fits des E_{11} -Übergangs (c) und der Anzahl von Defekten am Intensitätmaximum vom E_{11}^- -Übergang (e) sind nur vom Exzitonradius abhängig und wechseln von einem eher zufällig wirkenden Bereich von $r_{Exziton} = 0.25$ nm bis $r_{Exziton} = 1.5$ nm zu einem mit konstant geringerer Abweichung. Die Abweichung fällt in (c) jedoch größer aus (20 - 90%), als in (e) (0 - 55%). Die Abweichung des exponentiellen Fits vom E_{11}^- -Übergang ist ebenfalls radiusabhängig und besitzt ein Optimum bei etwa $r_{Exziton} = 4.00$ nm (d).

Wie für das vorangehende Modell wurden auch für das Energieabgabe-Modell die einzelnen Heatmaps der Abweichungen von der Literatur zu einer kombinierten verrechnet und in Abbildung 5.4 f gezeigt. Vergleicht man diese mit der des Diffusions-Modells, ist festzustellen, dass ihr Optimum in einem anderen Bereich liegt ($r_{Exziton} = 3.25 - 4.25$ nm und $P(E_{11}^-) = 74 - 80\%$). Ein weiterer Unterschied ist die Spanne über die sich die kombinierte Abweichung der Heatmap verteilt. So liegt die kombinierte Abweichung vom ersten Modell zwischen 15 - 50%, während sie sich beim Energieabgabe-Modell von etwa 25% bis knapp 65% erstreckt.

Um die Simulation zu prüfen und das Heatmap-Optimum zu untersuchen, wurden erneut $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare aus verschiedenen Heatmap-Bereichen ausgewählt, ihr Defektdichte-abhängiger Kurvenverlauf in Abbildung 5.5 aufgetragen und die Standardabweichung zur Literaturkurve bestimmt. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

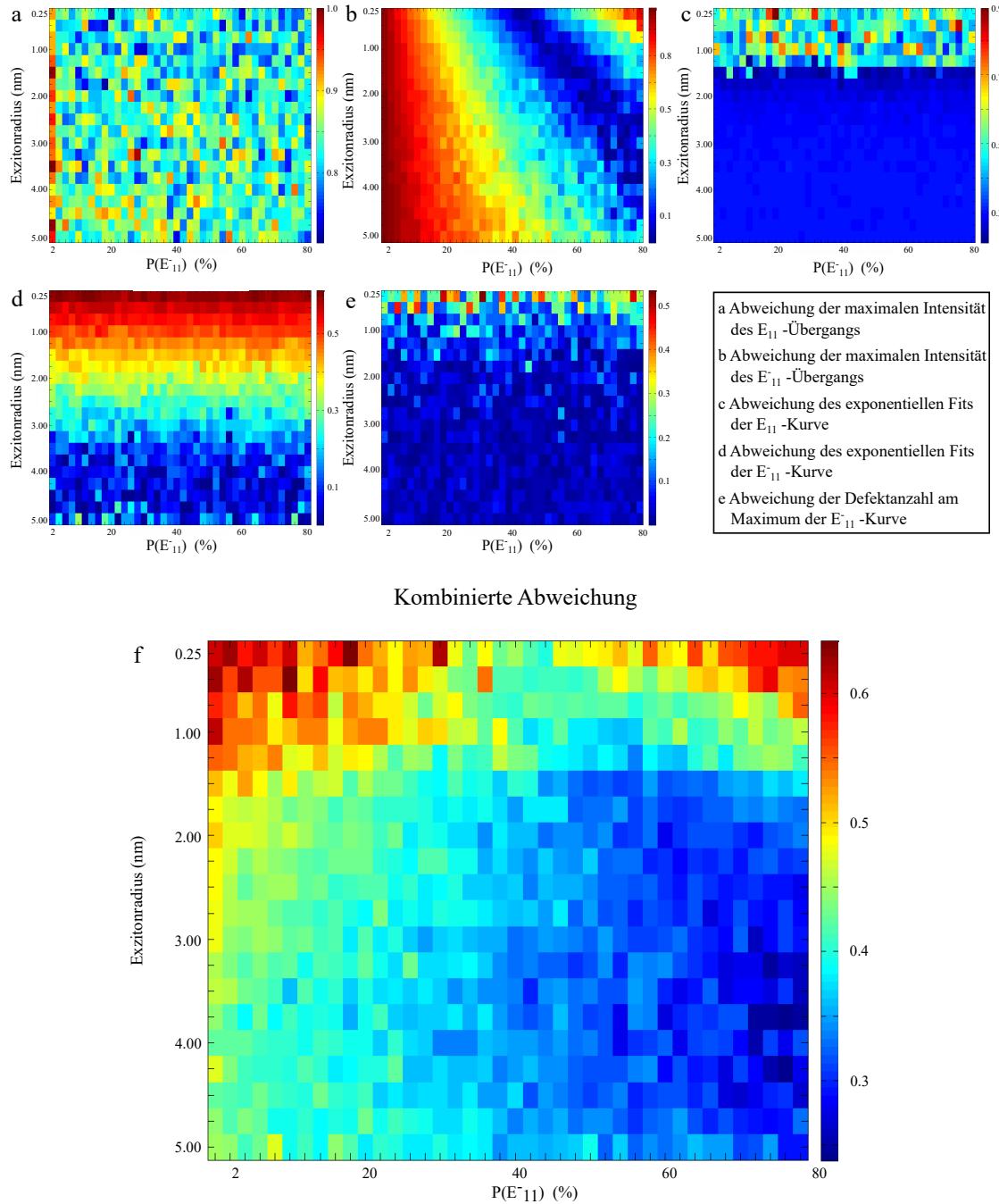


Abbildung 5.4: Vergleich vom Energieabgabe-Modell mit Literaturwerten. Die Abbildung zeigt die Abweichungen von Literaturwerten nach fünf verschiedenen Kriterien a-e, wie in Kapitel 4 beschrieben für insgesamt 840 nach dem Energieabgabe-Modell simulierte $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare. Zudem ist die Heatmap der kombinierten Abweichung f angegeben. Auf den x-Achsen werden die Wahrscheinlichkeiten, dass das Exziton an einem Defekt radiativ zerfällt, und auf der y-Achse die Exzitonradien variiert. Das Optimum der kombinierten Abweichung befindet sich im Bereich $r_{Exziton} = 3.25\text{-}4.25 \text{ nm}$ und $P(E_{11}^-) = 74\text{-}80\%$.

E_{11} -Photon				
Exzitonradius [nm]	0.75	0.75	3.75	3.75
P(E_{11}^-)[%]	18	58	38	78
Standardabweichung	0.041	0.046	0.046	0.050
E_{11}^- -Photon				
Exzitonradius [nm]	0.75	0.75	3.75	3.75
P(E_{11}^-)[%]	18	58	38	78
Standardabweichung	0.628	1.608	0.105	0.096

Tabelle 3: Standardabweichung für verschiedene Exzitonradius-P(E_{11}^-)-Wertpaare nach dem Energieabgabe-Modell.

Die Werte aus der Tabelle spiegeln die Vermutung wider, dass die Variation zwischen Wertepaaren im Energieabgabe-Modell größer ist, als im Diffusion-Modell. Es werden mit dem Energieabgabe-Modell geringere Standardabweichungen von der Literatur erreicht. Zudem stimmen alle Werte mit ihrem Bereich in der Heatmap kombinierter Abweichung überein. Die Standardabweichung beträgt am Wertoptimum ($r_{Exziton} = 3.75$ und P(E_{11}^-) = 78%) am geringsten. Die Standardabweichung des Wertepaares $r_{Exziton} = 3.75$ nm und P(E_{11}^-) = 38% liegt allerdings in der selben Größenordnung.

Werden die zugehörigen Kurven zu den Wertepaaren in Abbildung 5.5 betrachtet und mit der Literaturkurve (magenta) verglichen, ist festzustellen, dass die hell- und dunkelgrüne Kurve ähnlich verlaufen. Letztere, die zum Optimum-Wertpaar gehört, beschreibt die Literaturkurve jedoch besser. Die geringe Abweichung der hellgrünen Kurve folgt aus der guten Übereinstimmung mit der Literaturkurve bei hohen Defektdichten (etwa 45 Defekten). Interessant für die Simulation ist vor allem die Modellierung der Intensitätserhöhung durch Defekte, welche durch die Optimum-Kurve besser beschrieben wird, weswegen sie den mit dem Energieabgabe-Modell simulierbaren Optimum entspricht.

Wie bereits für Diffusions-Modell, soll auch für das Energieabgabe-Modell die Simulation geprüft und gezeigt werden, dass das Optimum der Heatmap kombinierter Abweichungen die Literaturkurve optimal beschreibt. Dazu wurden erneut $r_{Exziton}$ und P(E_{11}^-) variiert. Die zugehörigen Intensitätskurven sind in Abbildung 5.6 gezeigt. In Abbildung 5.6 a wurde $r_{Exziton}$ in 1 nm-Schritten, ausgehend vom Optimum bei 3.75 nm, in Abbildung 5.6 b der P(E_{11}^-)-Wert, von 78% aus in 20%-Abständen, verändert.

Aus Abbildung 5.6 geht hervor, dass wie im ersten Modell, die Veränderung des Exzitonradius die Position des Maximums, die Intensität und den Abfall der Kurve nach dem Maximum verändert, während die Änderung von P(E_{11}^-) vor allem die Intensität des E_{11}^- -Übergangs beeinflusst. Auch hier decken sich die Kurvenverläufe mit der Vorstellung von dieser nach dem

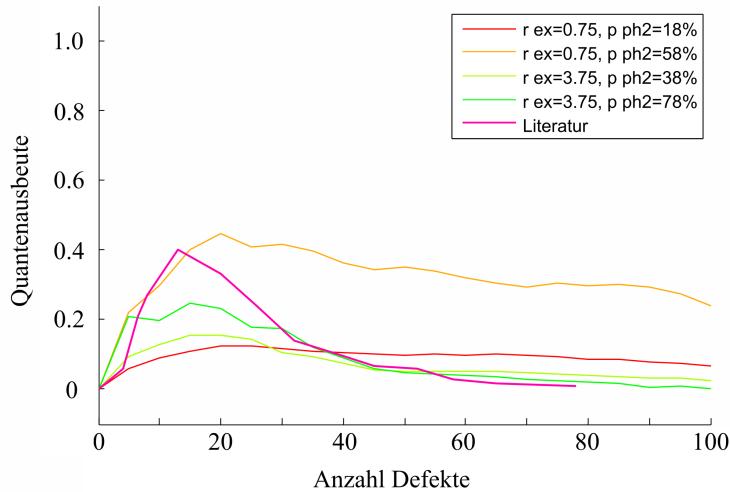


Abbildung 5.5: Wertepaare aus verschiedenen Bereichen der Heatmap. In der Abbildung sind verschiedene Intensitätskurven des E_{11}^- -Übergangs nach dem Energieabgabe-Modell in Abhängigkeit zur Anzahl Defekte/Defektdichte gezeigt. Dabei entspricht die magentafarbene der Literaturkurve und die dunkelgrüne der des Werteoptimums.

Energieabgabe-Modell.

Im Vergleich zum Diffusions-Modell besteht eine größere Abhängigkeit zwischen der Wahrscheinlichkeit und der Intensität des E_{11}^- -Übergangs (Vergleiche Abbildung 5.6, b). Während das Exziton im Diffusions-Modell mehreren Defekten begegnen kann und an jedem die Chance hat nach E_{11}^- zu zerfallen, hat das Exziton im Energieabgabe-Modell nur an einem Defekt eine solche Möglichkeit, sodass höhere Wahrscheinlichkeit benötigt werden um eine vergleichbar Intensität zu erreichen (Vergleiche Abbildung 5.4, b). Gleichzeitig ist ein größerer Exzitonradius als im Diffusions-Modell nötig, um einen Abfall nach dem E_{11}^- -Intensitätsmaximum zu erhalten. Denn auch im Energieabgabe-Modell soll das Exziton durch zwei Defekte, die sich in seinem Durchmesser befinden, gequencht werden. Dies muss jedoch bereits an den ersten beiden Defekten geschehen, da an jedem Energie verliert und bereits am dritten nicht mehr ausreichen Energie besitzt um nach dem E_{11}^- -Übergang zu zerfallen. Um also auf einer geringeren Strecke gequencht werden zu können, benötigt es einen größeren Radius, um die Wahrscheinlichkeit zwei Defekte gleichzeitig in seinem Durchmesser zu haben, als im ersten Modell.

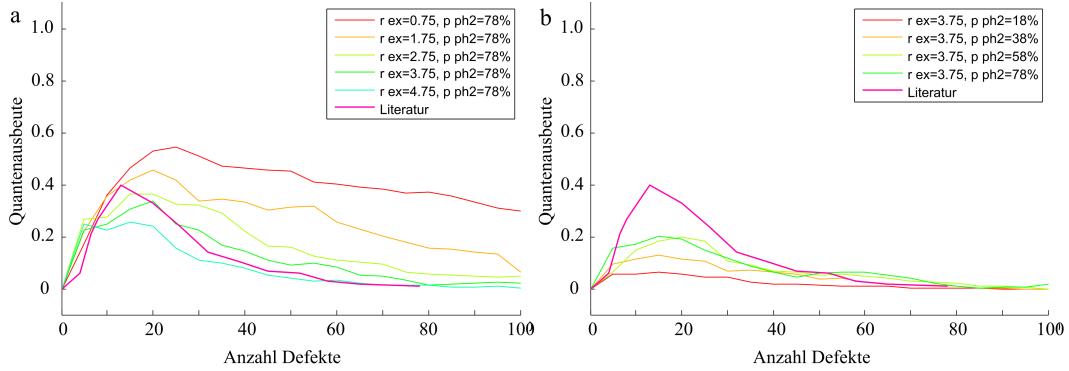


Abbildung 5.6: Variation von Parametern. In der Abbildung sind verschiedene Intensitätskurven des E_{11}^- -Übergangs nach dem Energieabgabe-Modell in Abhängigkeit von der Anzahl Defekte/Defektdichte gezeigt. In a wurde der Radius vom Optimum bei einem Exzitonradius von 3.75 nm und einem $P(E_{11}^-)$ -Wert von 78%, in 1 nm Schritten variiert. In b wurde hingegen die E_{11}^- -Zerfallswahrscheinlichkeit am Defekt in 20%-Schritten verändert. Die optimale Kurve aus der Heatmap ist in dunkelgrün dargestellt, die Literaturkurve in magenta.

5.3 Modell 3: Fallen-Modell

Wie bereits für das Diffusions- und das Energieabgabe-Modell, wurden auch für das Fallen-Modell Heatmaps mit den Abweichungen der Literatur und zu denen in Kapitel 4 beschriebenen Kriterien, erstellt. Betrachtet man diese in Abbildung 5.7, fällt auf, dass die Abweichung von der maximalen E_{11} -Intensität, wie bei den beiden vorangehenden Modellen, zufällig wirkt (a), während die Abweichung von des Intensitätsmaximums des E_{11}^- -Übergangs ein klares Optimum aufweist. Dieses verläuft von $r_{Exziton} = 0.25$ nm, $P(E_{11}^-) = 38\%$ bis $r_{Exziton} = 5.00$ nm, $P(E_{11}^-) = 54\%$ (b), fast senkrecht entlang der Heatmap. Die drei verbleibenden Heatmaps sind alle exzitonradiusabhängig und geringe Abweichung können bei hohen Exzitonradien lokalisiert werden. Um bei der Abweichung des exponentiellen Zerfalls nach E_{11} eine geringe Differenz zur Literatur (zwischen 0 und 20%) zu erhalten (c), scheint $r_{Exziton} = 4$ nm oder größer sein zu müssen. Für Abweichungen im Bereich 0 - 20%, muss der Exzitonradius, beim exponentiellen Zerfall nach E_{11}^- , einen Wert von $r_{Exziton} = 4.75$ nm annehmen (d). In der in (e) gezeigten Abweichung der Defektanzahl am E_{11}^- -Maximum werden hingegen mit Exzitonradien von 4.00 nm geringe Abweichungen von der Literatur erreicht (10% und geringer).

Die einzelnen Heatmaps zur Abweichung wurden anschließend normiert und zu der, der kombinierten Abweichung zusammengefügt (5.7 f). Wird die Spanne in der sich ihre Werte bewegen, mit der der kombinierten Abweichung der anderen Modelle verglichen, ist festzustellen, dass sie einen größeren Bereich abdeckt (25 - 85%). Ursache dafür sind jedoch nur etwa sieben $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare, mit einer besonders hohen Abweichung. Die restlichen Werte bewegen sich im Bereich von 25 - 65% und sind mit der Spanne des Energieabgabe-Modell vergleichbar. Das Diffusions-Modell besitzt hingegen eine geringer (25 - 50%). Auch das Optimum der kombinierten Abweichung vom Fallen-Modell liegt in einem anderen Bereich, als die der vorangehenden Modelle ($r_{Exziton} = 3.75$ bis $r_{Exziton} = 5.00$ nm und $P(E_{11}^-)$ -Werten von 48 - 62%).

Um auch für das dritte Modell das Optimum der Heatmap der kombinierten Abweichungen zu überprüfen, wurden wieder Wertepaare aus verschiedenen Bereichen der Heatmap kombinierter Abweichung ausgewählt, in Abbildung 5.8 aufgetragen und mit ihrer Standardabweichung von der Literatur in Tabelle 4 angegeben. Werden die Wertepaare in Tabelle 4 verglichen, ist vor allem festzustellen, dass die Standardabweichungen des E_{11} -Übergangs aller Wertepaare kaum, die des E_{11}^- -Übergangs jedoch zum Teil deutlich variiert. Die Standartabweichung von der Literatur der Wertepaare ($r_{Exziton} = 1.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 36\%$ (0.614)) und ($r_{Exziton} = 1.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 76\%$ (1.741)) weichen stark von der des Heatmap-Optimums ($r_{Exziton} = 4.75$ nm und $P(E_{11}^-) = 56\%$, (0.509)) ab. Das Wertepaar $r_{Exziton} = 4.75$ nm und $P(E_{11}^-) = 16\%$ besitzt hingegen eine geringere Standardabweichung.

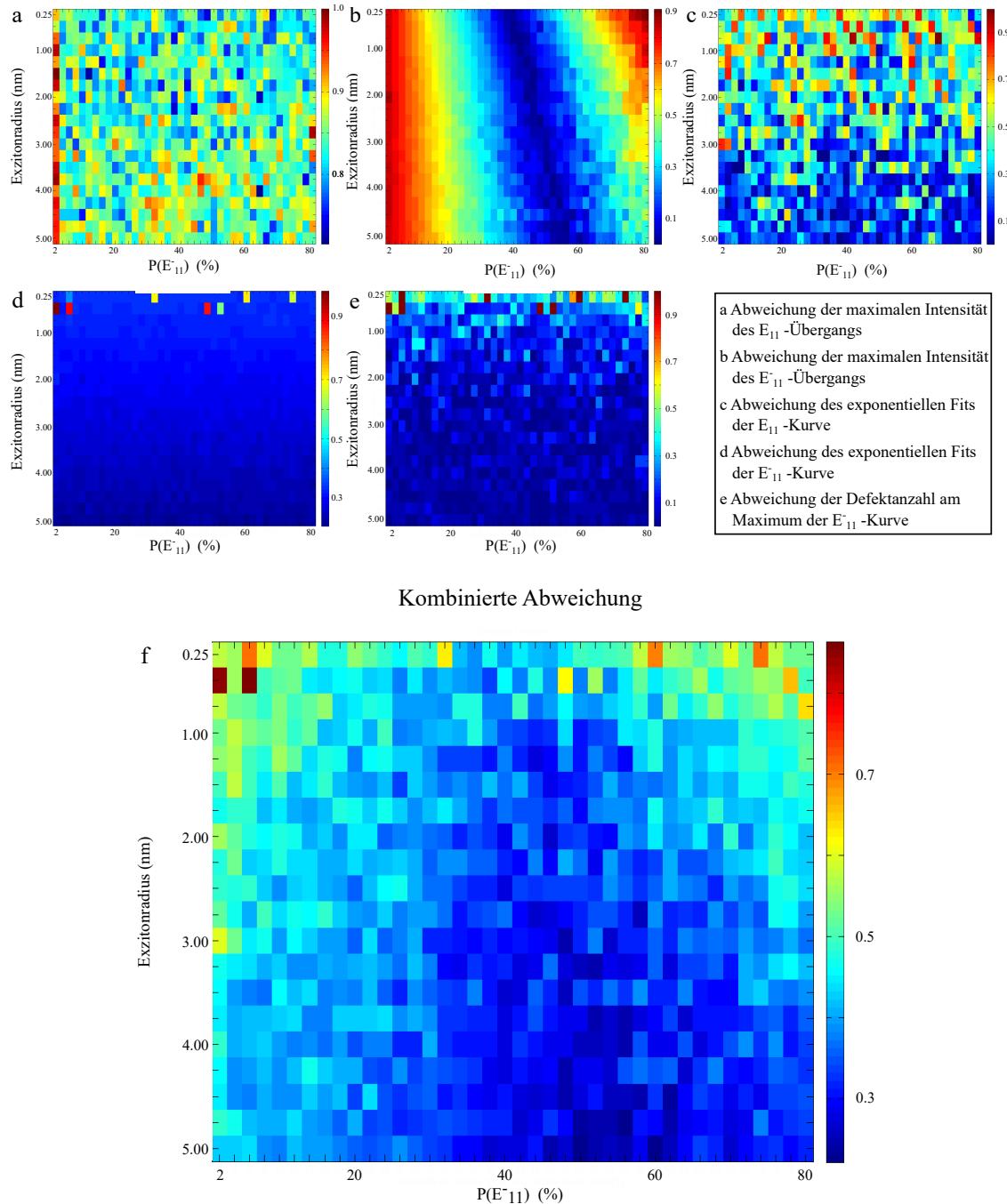


Abbildung 5.7: Vergleich vom Frenkel-Modell mit Literaturwerten. Die Abbildung zeigt die Abweichungen von Literaturwerten nach den fünf, in Kapitel 4 beschriebenen, Kriterien, für insgesamt 840 nach dem Frenkel-Modell simulierten $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare. Zudem ist die Heatmap der kombinierten Abweichung angegeben. Auf den x-Achsen werden die Wahrscheinlichkeiten, dass das Exziton an einem Defekt radiativ zerfällt, und auf der y-Achse die Exzitonradien variiert. Das Optimum der kombinierten Abweichung befindet sich im Bereich $r_{Exziton} = 3.75\text{--}5.00 \text{ nm}$ und $P(E_{11}^-) = 58\text{--}62\%$.

E_{11} -Photon				
Exzitonradius [nm]	1.75	1.75	4.75	4.75
P(E_{11}^-)[%]	36	76	16	56
Standardabweichung	0.046	0.041	0.046	0.046
E_{11}^- -Photon				
Exzitonradius [nm]	1.75	1.75	4.75	4.75
P(E_{11}^-)[%]	36	76	16	56
Standardabweichung	0.614	1.741	0.330	0.509

Tabelle 4: Standardabweichung für verschiedene Exzitonradius-P(E_{11}^-)-Wertepaare für das Fallen-Modell.

Werden die simulierten Kurven in Abbildung 5.8 hinzugezogen, ist zum einen festzustellen, dass alle Kurven flacher abfallen als in den anderen Modellen. Zum anderen besitzt die Kurve des Optimum-Wertepaares (dunkelgrün) bei hohen Defektdichten eine größere Abweichung zu der Literaturkurve (magenta), als die hellgrüne Kurve, des $r_{Exziton} = 4.75$ nm, P(E_{11}^-) = 16% Wertepaares. Da durch die Simulation der E_{11}^- -Intensitätspeak abgebildet werden sollte und die hell-grüne Kurve diesen, trotz geringerer Standardabweichung, schlechter beschreibt, als die dunkelgrüne Kurve, darf das Wertepaar $r_{Exziton} = 4.75$ nm, P(E_{11}^-) = 56% als Optimum bezeichnet werden.

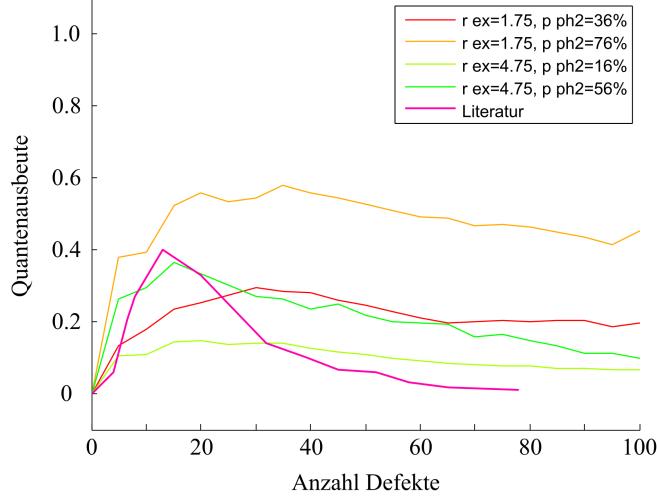


Abbildung 5.8: Wertepaare aus verschiedenen Bereichen der Heatmap. In der Abbildung sind verschiedene Intensitätskurven des E_{11}^- -Übergangs nach Modell 2 in Abhängigkeit von der Anzahl Defekte/Defektdichte gezeigt. Die magentafarbene Kurve der Literaturkurve und die dunkelgrüne der des Werteoptimums.

Um die Simulation zu untersuchen und Wahl des Optimums weiter zu begründen wurden auch für dieses Modell weitere Kurven simuliert, in denen $r_{Exziton}$ und P(E_{11}^-) variiert wurden (Abbildung 5.9). In a wird der Exzitonradius in 1 nm-Schritten vom Optimum ($r_{Exziton} = 4.75$ nm),

während in b $P(E_{11}^-)$ in 20%-Iterationen variiert. Im Vergleich zum Diffusions- und Energieabgabe-Modell wird durch den Exzitonradius im Fallen-Modell die Lage des Maximums und die Intensität kaum verändert, während der Abfall nach dem Intensitätsmaximum stärker beeinflusst wird. Die $P(E_{11}^-)$ -Änderung nimmt hingegen vor allem auf die Intensität Einfluss. Ihr Effekt ist vergleichbar mit dem vom Diffusions-Modell und größer als der im Energieabgabe-Modell.

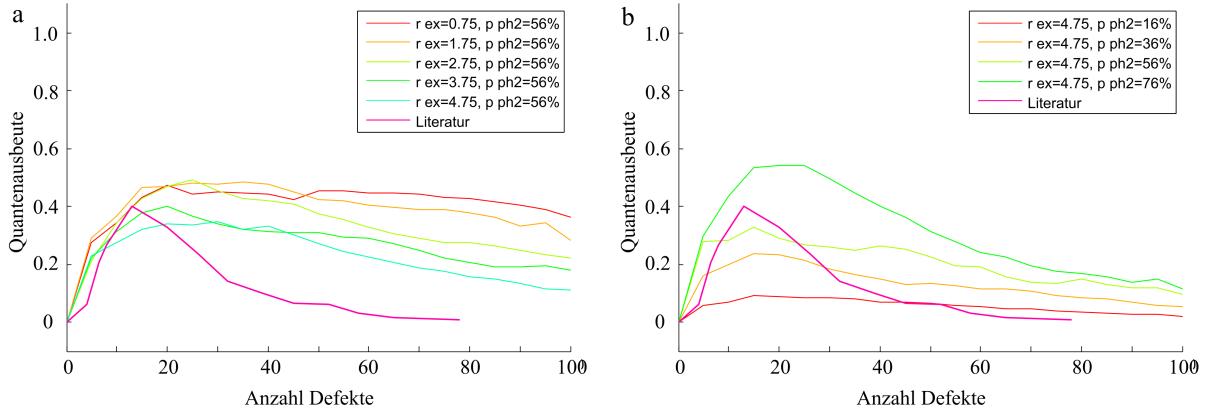


Abbildung 5.9: Variation von Parametern. In der Abbildung sind verschiedene Intensitätskurven des E_{11}^- -Übergangs für das Fallen-Modell in Abhängigkeit von der Anzahl Defekte/Defektdichte gezeigt. Dabei wurde in a der Exzitonradius vom Optimum ($r_{Exziton} = 3.75$ nm, $P(E_{11}^-) = 78\%$) in 1 nm Schritten und in b die E_{11}^- -Zerfallswahrscheinlichkeit am Defekt in 20%-Schritten verändert. Die optimale Kurve aus der Heatmap ist in dunkelgrün dargestellt, die Literaturkurve in magenta.

Auch im Fallen-Modell decken sich die Erkenntnisse aus den Kurven mit der Vorstellung von der Simulation des Modells. Der Exzitonradius beeinflusst vor allem bei welcher Defektdichte das Exziton gequencht wird, da es im ersten Defekt „gefangen“ und von dort aus nicht mehr weiter diffundieren kann. Daher muss ein weiterer Defekt im Abstand des Exzitonradius liegen, um einen Quenzzustand zu erreichen. Demnach sind also geringere Abstände, als in den vorangehenden Modellen, nötig weswegen die Kurven deutlich flacher abfallen. Um dennoch den Literaturkurvenverlauf beschreiben zu können, benötigt das Exziton den größten Radius von den drei Modellen. Zudem besitzt das Exziton, welches im Defekt festsitzt, nur eine Möglichkeit, nach dem E_{11}^- -Übergang zu zerfallen. Daher führen große $P(E_{11}^-)$ -Werte zu einer höheren Intensität, während geringe $P(E_{11}^-)$ -Werte entsprechend zu kleinen führen. Dabei ist eine Zerfalls-wahrscheinlichkeit nötig, die größer als im Diffusions-Modell ist, da es im Fallen-Modell nur eine Zerfallsmöglichkeit besitzt. Dennoch ist sie geringer, als die des Energieabgabe-Modells, da das Exziton in diesem zusätzlich zur der einmaligen Chance an zweiten Defekt zu zerfallen, auf diesen treffen muss.

5.4 Modellvergleich

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich mit allen drei Modellen die von Piao et al. [13] erzeugte Kurve beschreiben können. Das Fallen-Modell besitzt am Optimum jedoch die größte Standardabweichung (Vergleiche Tabelle 5) und benötigt zur besseren Beschreiben der Kurve einen größeren Exzitonradius. $r_{Exziton}$ entspricht am simulierten Optimum-Wert jedoch bereits dem 5-fachen Literaturwert (1 nm [15]). Zudem ist fraglich in wie weit eine Betrachtung, in der das Exziton bis zum Ende seiner Lebenszeit im Defekt verbleibt, physikalisch sinnvoll ist, da Zustände in der Realität selten endgültig sind und thermodynamisch günstige Zustände verlassen werden können. So wäre die Erweiterung des Modells durch eine Verweildauer in der Energieesenke des Defekts denkbar um die Simulation, zu verbessern.

Modell	Diffusions-Modell	Energieabgabe-Modell	Fallen-Modell
Exzitonradius [nm]	1.75	3.75	4.75
$P(E_{11}^-)[\%]$	30	78	56
Standardabweichung	0.270	0.096	0.509

Tabelle 5: Standardabweichung für die Optima der drei verschiedene Modelle.

Das Energieabgabe-Modell erreicht die geringsten Werte für die Standardabweichung, benötigt im Optimum jedoch auch einen Exzitonradius, der annährend dem 4-fachen Literaturwert entspricht. Zusätzlich ist ein hoher $P(E_{11}^-)$ -Wert nötig. Hier müsste durch weitere Simulationen geklärt werden muss, ob durch noch höhere Wahrscheinlichkeiten die Piao et al. [13]-Kurve noch besser beschrieben werden kann.

Das Diffusions-Modell besitzt zwar eine höhere Standardabweichung, als das Energieabgabe-Modell, beschreibt jedoch den Literaturkurvenverlauf in einem großen Bereich besser. Zudem weichen seine Werte für den Exzitonradius im Optimum der kombinierten Abweichung am wenigsten von dessen Literaturwert ab. Um das Modell zu verbessern, die Standardabweichung zu verringern, müssten mehr Simulationsdurchläufe durchgeführt werden, als in den anderen beiden Modellen erfolgen. Dennoch kann mit dem Diffusions-Modell der Kurvenverlauf am einfachsten modelliert und variiert werden.

5.5 Grenzen der Simulation

Auch wenn durch die $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare aus den Optima der kombinierten Abweichungen, die Literaturkurve von Piao et al. [13] bereits gut simulieren können, handelt es sich dennoch

nur um Simulationen in denen verschiedene Simplifikationen vorgenommen wurden und durch verschiedene Verbesserungsbetrachtungen optimiert werden können.

So wird in der Simulation zur Zeit nur ein Exziton auf einer SWCNT betrachtet. In Wirklichkeit ist es jedoch trotz ihrer kurzen Lebensdauer denkbar, dass auch zwei Exzitonen gleichzeitig auf einer SWCNT entstehen können, wobei die Interaktion zwischen Exzitonen betrachtet werden müsste.

Zudem wurden die Defekte nur als Punkt-förmige Kohlenstoffatomkoordinate betrachtet. Dabei ist problematisch, da es sich eine chemische Bindung zu einem Atom oder Molekül handelt, welches eine räumliche Ausdehnung besitzt. Somit könnte ein Parameter eingeführt werden, der bei der Generierung von Defekten auf der SWCNT, einen weiteren Defekt in der unmittelbaren Nachbarschaft zu einem bereits vorhandenen, unwahrscheinlicher macht. Zudem wird durch Defekte die Energielandschaft auf einer SWCNT nicht nur an einem einzelnen Atom, sondern auch in der Umgebung verändert, sodass ein effektiver Wirkungsradius um das ausgewählte Kohlenstoffatom simuliert werden könnte. Die Überlegung könnte jedoch auch die, im Vergleich zu Literatur, zu großen Exzitonradien erklären, so dass es sich in Wirklichkeit um den Exziton-durchmesser mit dem effektiven Defektradius handelt. Ob dies tatsächlich der Fall ist, dürfte schwierig zu erforschen sein, könnte aber unterschiedliche Intensitätskurvenverläufe verschiedenen Defektsorten erklären.

Für die Simulation, mussten Werte aus der Literatur angenommen werden. Diese variieren vor allem im Fall von k_r und k_{nr} stark (Siehe Kapitel 3.1), sodass im Endeffekt eine eigene Simulation für ihre Abschätzung geschrieben wurde und ein Wertepaar bestätigen konnte. Dennoch können andere Werte nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die hier untersuchte Kurve von Piao et al. [13] wurde mithilfe von Fits beschrieben, welche, wie in Kapitel 4 gezeigt und ebenso eine Abweichung von der originalen Kurve besitzen. Jedoch konnte ebenfalls gezeigt werden, dass mithilfe der Beschreibung $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare ermittelt werden konnten, die die Messdaten abbilden. Die genannte Beschreibung sollte daher genügen.

In der Auswertung wurden zwei verschiedene Perspektiven betrachtet. Zum einen wurde die nach dem Kurvenparametern gewichtete Abweichung nach den in Kapitel 4 erarbeiteten Kriterien betrachtet. Zum anderen wurden Kurven anhand ihrer Standardabweichung von der Literatur, ohne besondere Gewichtung, bewertet. Dabei werden verschiedene Ergebnisse erhalten, wie in der Diskussion zu den Standardabweichungen ausgewählter $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare aus verschiedenen Bereichen der kombinierten Abweichung gezeigt wurde.

6 Fazit und Ausblick

Durch die im Rahmen dieser Bachelorarbeit erstellten Simulationen können verschiedene Parameter, die wichtig für die chemische Bildgebung durch SWCNT-Nanosensoren sind, abgeschätzt und die Weiterentwicklung bildgebender Simulationen vorangetrieben werden. Der in Kapitel 3 entwickelten Simulation die Zerfallskonstanten des radiativen und nicht-radiativen Zerfalls eines Exzitons auf einer SWCNT ohne Defekte abgeschätzt werden. Auf Grundlage dieser Simulation können nun auch andere Parameter variiert werden. So wäre etwa eine Simulation der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der SWCNT-Länge, wie die von Hertel et al. [19] denkbar, oder es könnte eine Simulation zur näheren Untersuchung der Diffusionskonstante des Exzitons erstellt werden, indem dieser variiert und die Quantenausbeute simuliert und mit der Literatur verglichen wird. Zudem wurde die Interaktion zwischen Exzitonen und Defekten simuliert und mit den Messdaten von Piao et al. [13] verglichen. Hierbei stellte sich vor allem das Diffusions-Modell als vielversprechend heraus, da es die Literaturkurve in einem großen Bereich mit geringer kombinierter Abweichung beschreibt. Um die Simulation weiter zu entwickeln, sollten zum einen weitere Simulationsdurchläufe betrachtet und mir verschiedenen Literaturkurven verglichen werden. Etwa könnte untersucht werden, ob die Annahme eines Wirkungsbereichs von Defekten, unterschiedliche Intensitätskurvenverläufe für andere Arten von kovalenten Defekten, erklären kann. Die Erkenntnisse könnten ebenso dazu genutzt werden, um Simulationen wie die von Meyer et al. [8] zur Abschätzung von Sensorplatten-Parametern zu verbessern, indem die Photophysik integriert wird.

Eine weiterer Aspekt, der zu Beginn der Bachelorarbeit, behandelt wurde ist die Simulation von Kooperativität zwischen den Bindestellen einer SWCNT. Dazu wurde zunächst das Klotz-Modell verwendet [31] und Kalibrierkurven zu verschiedenen Bindungs- und Zerfallskonstanten der Substrat-Rezeptor-Bindung, sowie unterschiedlichen Parametern, die die Bindungsgeschwindigkeit beeinflussen erstellt. Eine der Kurven ist beispielhaft in Abbildung 6.1 gezeigt.

Aus zeitlichen Gründen wurde das Projekt nicht weiter bearbeitet, es bietet jedoch eine Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Die Simulation des Klotz-Modells wurde daher dem beiliegenden Datenträger beigefügt.

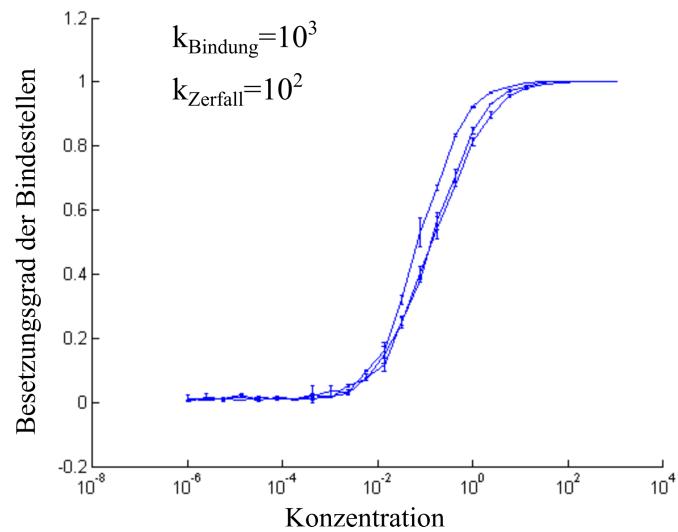


Abbildung 6.1: Kalibrationskurve nach dem Klotz-Modell. In der Abbildung ist die Kalibrationskurve für verschiedene stark ausgeprägte Kooperativitäten und einem $k_{\text{Bindung}} = 10^3$ und einem $k_{\text{Zerfall}} = 10^2$.

7 Matlab-Code-Verzeichnis

Alle Simulationen die zum Erstellen der Bachelorarbeit genutzt wurden sind in der folgenden Liste aufgeführt und kurz beschrieben. Zudem befinden sie sich auf dem beiliegenden Datenträger.

- **kr_knr_variation.m**

Programm zum Erstellen von Intensitäts-Heatmaps auf einer SWCNT ohne Defekte (vergleiche Abbildung 3.1).

- **modell_1_upm.m**

Programm, dass Werte nach den in Kapitel 4 beschriebenen Kriterien, für verschiedene $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Diffusions-Modell erstellt und in einer Matrix (upm) speichert.

- **modell_1_upm_auswertung**

Programm, dass die Abweichung von den in der upm-Matrix gespeicherten Daten von der Literatur bestimmt und Heatmaps von dieser, für das Diffusions-Modell erstellt (vergleiche Abbildung 5.1).

- **modell_1_plots.m**

Programm, dass Plots für verschiedene $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare für das Diffusion-Modell erstellt (Vergleiche Abbildungen 5.2 und 5.3).

- **modell_1_standardabweichung.m**

Programm, dass die Standardabweichung von der Literatur für $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Diffusions-Modell berechnet (Vergleiche Tabelle 2).

- **modell_2_upm.m**

Programm, dass Werte nach den in Kapitel 4 beschriebenen Kriterien, für verschiedene $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Energieabgabe-Modell erstellt und in einer Matrix (upm) speichert.

- **modell_2_upm_auswertung**

Programm, dass die Abweichung von den in der upm-Matrix gespeicherten Daten von der Literatur bestimmt und Heatmaps von dieser, für das Energieabgabe-Modell erstellt (vergleiche Abbildung 5.4).

- **modell_2_plots.m**

Programm, dass Plots für verschiedene $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare für das Energieabgabe-Modell erstellt (Vergleiche Abbildungen 5.5 und 5.6).

- **modell_2_standardabweichung.m**

Programm, dass die Standardabweichung von der Literatur für $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Energieabgabe-Modell berechnet (Vergleiche Tabelle 3).

- **modell_3_upm.m**

Programm, dass Werte nach den in Kapitel 4 beschriebenen Kriterien, für verschiedene $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Fallen-Modell erstellt und in einer Matrix (upm) speichert.

- **modell_3_upm_auswertung**

Programm, dass die Abweichung von den in der upm-Matrix gespeicherten Daten von der Literatur bestimmt und Heatmaps von dieser, für das Fallen-Modell erstellt (vergleiche Abbildung 5.7).

- **modell_3_plots.m**

Programm, dass Plots für verschiedene $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare für das Fallen-Modell erstellt (Vergleiche Abbildungen 5.8 und 5.9).

- **modell_3_standardabweichung.m**

Programm, dass die Standardabweichung von der Literatur für $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Fallen-Modell berechnet (Vergleiche Tabelle 4).

- **modell_3_standardabweichung.m**

Programm, dass die Standardabweichung von der Literatur für $r_{Exziton}$ - $P(E_{11}^-)$ -Wertepaare nach dem Fallen-Modell berechnet (Vergleiche Tabelle 4).

- **klotz_model_kalibration.m**

Programm, dass Kalibrationskurven für den Besetztheitsgrad der vorhandenen Bindestellen nach dem Klotz-Modell (Kooperativitäts-Modell) erstellt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Marcel Menezes Lyra da Cunha, Sylvain Trepout, Cédric Messaoudi, Ting-Di Wu, Richard Ortega, Jean-Luc Guerquin-Kern, and Sergio Marco. Overview of chemical imaging methods to address biological questions. *Micron*, 84:23–36, 2016.
- [2] Carmen-Mihaela Tîlmaciu and May C Morris. Carbon nanotube biosensors. *Frontiers in chemistry*, 3, 2015.
- [3] Prabhpreet Singh, Stephane Campidelli, Silvia Giordani, Davide Bonifazi, Alberto Bianco, and Maurizio Prato. Organic functionalisation and characterisation of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews*, 38(8):2214–2230, 2009.
- [4] Yan-Li Zhao and J Fraser Stoddart. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 42(8):1161–1171, 2009.
- [5] Esther S Jeng, John D Nelson, Kristala LJ Prather, and Michael S Strano. Detection of a single nucleotide polymorphism using single-walled carbon-nanotube near-infrared fluorescence. *Small*, 6(1):40–43, 2010.
- [6] Sebastian Kruss, Andrew J Hilmer, Jingqing Zhang, Nigel F Reuel, Bin Mu, and Michael S Strano. Carbon nanotubes as optical biomedical sensors. *Advanced drug delivery reviews*, 65(15):1933–1950, 2013.
- [7] Sebastian Kruss, Daniel P Salem, Lela Vuković, Barbara Lima, Emma Vander Ende, Edward S Boyden, and Michael S Strano. High-resolution imaging of cellular dopamine efflux using a fluorescent nanosensor array. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, page 201613541, 2017.
- [8] Daniel Meyer, Annika Hagemann, and Sebastian Kruss. Kinetic requirements for spatio-temporal chemical imaging with fluorescent nanosensors. *ACS nano*, 11(4):4017–4027, 2017.
- [9] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56, 1991.
- [10] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim, and Charles M Lieber. Structure and electronic properties of carbon nanotubes, 2000.
- [11] Michael J O’connell, Sergei M Bachilo, Chad B Huffman, Valerie C Moore, Michael S Strano, Erik H Haroz, Kristy L Rialon, Peter J Boul, William H Noon, Carter Kittrell,

- et al. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581):593–596, 2002.
- [12] Christoph Mann and Tobias Hertel. 13 nm exciton size in (6, 5) single-wall carbon nanotubes. *The journal of physical chemistry letters*, 7(12):2276–2280, 2016.
- [13] Yanmei Piao, Brendan Meany, Lyndsey R Powell, Nicholas Valley, Hyejin Kwon, George C Schatz, and YuHuang Wang. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp₃ defects. *Nature chemistry*, 5(10):840–845, 2013.
- [14] Yvonne Rheder. Optische Übergänge in festkörpern. In https://www.ifkp.tu-berlin.de/fileadmin/i1/Kneissl/IS08_transitionsYR.pdf (besucht am 26.07.2017), 2008.
- [15] Larry Lüer, Sajjad Hoseinkhani, Dario Polli, Jared Crochet, Tobias Hertel, and Guglielmo Lanzani. Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes. *Nature physics*, 5(1):54–58, 2009.
- [16] Phaedon Avouris, Marcus Freitag, and Vasili Perebeinos. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 2(6):341–350, 2008.
- [17] Laurent Cognet, Dmitri A Tsyboulski, John-David R Rocha, Condell D Doyle, James M Tour, and R Bruce Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316(5830):1465–1468, 2007.
- [18] Anni J Siitonen, Dmitri A Tsyboulski, Sergei M Bachilo, and R Bruce Weisman. Surfactant-dependent exciton mobility in single-walled carbon nanotubes studied by single-molecule reactions. *Nano letters*, 10(5):1595–1599, 2010.
- [19] Tobias Hertel, Sabine Himmelein, Thomas Ackermann, Dominik Stich, and Jared Crochet. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-d semiconductors: single-wall carbon nanotubes. *ACS nano*, 4(12):7161–7168, 2010.
- [20] John Ross R. Stephen Berry, Stuart A. Rice. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Inc, 2000.
- [21] Gerd Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. John Wiley & Sons, 2004.
- [22] Daniel T Gillespie. Stochastic simulation of chemical kinetics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58:35–55, 2007.

- [23] Antonius Petrus Johannes Jansen. *An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions*, volume 856. Springer, 2012.
- [24] Arthur F Voter. Introduction to the kinetic monte carlo method. *Radiation effects in solids*, pages 1–23, 2007.
- [25] Daniel T Gillespie. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *The journal of physical chemistry*, 81(25):2340–2361, 1977.
- [26] Radek Erban, Jonathan Chapman, and Philip Maini. A practical guide to stochastic simulations of reaction-diffusion processes. *arXiv preprint arXiv:0704.1908*, 2007.
- [27] Yuhei Miyauchi, Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80(8):081410, 2009.
- [28] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E Brus, and Tony F Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Physical review letters*, 92(17):177401, 2004.
- [29] Jared Crochet, Michael Clemens, and Tobias Hertel. Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26):8058–8059, 2007.
- [30] Adrian Nish, Jeong-Yuan Hwang, James Doig, and Robin J Nicholas. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nature nanotechnology*, 2(10):640–646, 2007.
- [31] Irving M Klotz. The application of the law of mass action to binding by proteins; interactions with calcium. *Archives of biochemistry*, 9:109–117, 1946.