

## Supplementary Material

# Unfolding of Helical Poly(*L*-Glutamic Acid) in *N,N*-Dimethylformamide Probed by Pyrene Excimer Fluorescence (PEF)

Weize Yuan, Remi Casier and Jean Duhamel \*

Institute for Polymer Research, Waterloo Institute of Nanotechnology, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, ON N2L 3G1, Canada: w96yuan@mit.edu (W.Y.); remi.casier@uwaterloo.ca (R.C.)

\* Correspondence: jduhamel@uwaterloo.ca; Tel.: +1-519-888-4567 (ext. 35916)

### Table of Contents

(A) Equations Used to Analyze the Fluorescence Decays of Py-PLGA and Py-PDLGA. ....	1
(B) Example Global-Fit of the Monomer and Excimer Decays According to the FBM .....	3
(C) Parameters Retrieved Using the FBM Analysis .....	4

### (A) Equations Used to Analyze the Fluorescence Decays of Py-PLGA and Py-PDLGA.

The monomer and excimer decays of the pyrene-labeled PGAs were fit with Equations (S1) and (S2), respectively.

$$\begin{aligned}
 [Py^*]_{(t)} = & [Py_{diff}^*]_{(t)} + [Py_{k_2}^*]_{(t)} + [Py_{free}^*]_{(t)} = [Py_{diff}^*]_o \exp\left(-\left(A_2 + \frac{1}{\tau_M}\right)t - A_3(1 - \exp(-A_4 t))\right) \\
 & + \left([Py_{k_2}^*]_o + [Py_{diff}^*]_o e^{-A_3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_3^i}{i!} \frac{A_2 + iA_4}{A_2 + iA_4 - k_2}\right) \exp\left(-\left(k_2 + \frac{1}{\tau_M}\right)t\right) \\
 & - [Py_{diff}^*]_o e^{-A_3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_3^i}{i!} \frac{A_2 + iA_4}{A_2 + iA_4 - k_2} \exp\left(-\left(A_2 + iA_4 + \frac{1}{\tau_M}\right)t\right) \\
 & + [Py_{free}^*]_o \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right)
 \end{aligned} \tag{S1}$$

$$[E^*]_{(t)} = [E0^*]_{(t)} + [D^*]_{(t)} + [ES^*]_{(t)} = k_2 \left( \left( [Py_{k_2}^*]_o + [Py_{diff}^*]_o e^{-A_3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_3^i}{i!} \frac{A_2 + iA_4}{A_2 + iA_4 - k_2} \right) \right)$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_{E0}}\right) - \exp\left(-\left(k_2 + \frac{1}{\tau_M}\right)t\right)}{k_2 + \frac{1}{\tau_M} - \frac{1}{\tau_{E0}}} \\
& + [Py_{diff}^*]_o e^{-A_3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_3^i}{i!} \frac{A_2 + iA_4}{A_2 + iA_4 - k_2} \frac{\exp\left(-\left(A_2 + iA_4 + \frac{1}{\tau_M}\right)t\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{E0}}\right)}{A_2 + iA_4 + \frac{1}{\tau_M} - \frac{1}{\tau_{E0}}} \Bigg) \\
& + k_2 \left( \left( [Py_{k2}^*]_o + [Py_{diff}^*]_o e^{-A_3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_3^i}{i!} \frac{A_2 + iA_4}{A_2 + iA_4 - k_2} \right) \times \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) - \exp\left(-\left(k_2 + \frac{1}{\tau_M}\right)t\right)}{k_2 + \frac{1}{\tau_M} - \frac{1}{\tau_D}} \right. \\
& \left. + [Py_{diff}^*]_o e^{-A_3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{A_3^i}{i!} \frac{A_2 + iA_4}{A_2 + iA_4 - k_2} \frac{\exp\left(-\left(A_2 + iA_4 + \frac{1}{\tau_M}\right)t\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)}{A_2 + iA_4 + \frac{1}{\tau_M} - \frac{1}{\tau_D}} \right) \\
& + [E0^*]_o \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_{E0}}\right) + [D^*]_o \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)
\end{aligned} \tag{S2}$$

In Equations (S1) and (S2), the parameters  $A_2$ ,  $A_3$ , and  $A_4$  are given in Equation S3.a-c.

$$A_2 = \langle n \rangle \times \frac{k_{blob} k_e [blob]}{k_{blob} + k_e [blob]} \tag{S3.a}$$

$$A_3 = \langle n \rangle \times \left( \frac{k_{blob}}{k_{blob} + k_e [blob]} \right)^2 \tag{S3.b}$$

$$A_4 = k_{blob} + k_e [blob] \tag{S3.c}$$

A full description of the parameters in Equations (S1)–(S3) is provided in the Experimental section of the main text. Equation S1 yields the molar fractions  $f_{Mdiff}$ ,  $f_{Mk2}$ , and  $f_{Mfree}$  of the pyrene species  $Py_{diff}^*$ ,  $Py_{k2}^*$ , and  $Py_{free}^*$ , where the M-subscript indicates that these pyrene species were detected in the monomer fluorescence decays. Analysis of the excimer fluorescence decays with Equation S2 yields the molar fractions  $f_{EdiffE0}$ ,  $f_{EdiffD}$ ,  $f_{Ek2E0}$ ,  $f_{Ek2D}$ ,  $f_{EE0}$ , and  $f_{ED}$  of the pyrene species  $Py_{diffE0}^*$ ,  $Py_{diffD}^*$ ,  $Py_{k2E0}^*$ ,  $Py_{k2D}^*$ ,  $E0^*$ , and  $D^*$ , where the E-subscript indicates that these pyrene species were detected in the excimer fluorescence decays. The molar fractions obtained from the monomer or the excimer fluorescence decays were used to determine the molar fractions  $f_{diff}$ ,  $f_{k2}$ ,  $f_{free}$ ,  $f_{E0}$ , and  $f_D$  whose expressions are given in Equations (S4)–(S8).

$$f_{diff} = \frac{1}{1 + \frac{f_{Mk2} + f_{Mfree}}{f_{Mdiff}} + \frac{f_{EE0} + f_{ED}}{f_{EdiffE0} + f_{EdiffD}}} \quad (S4)$$

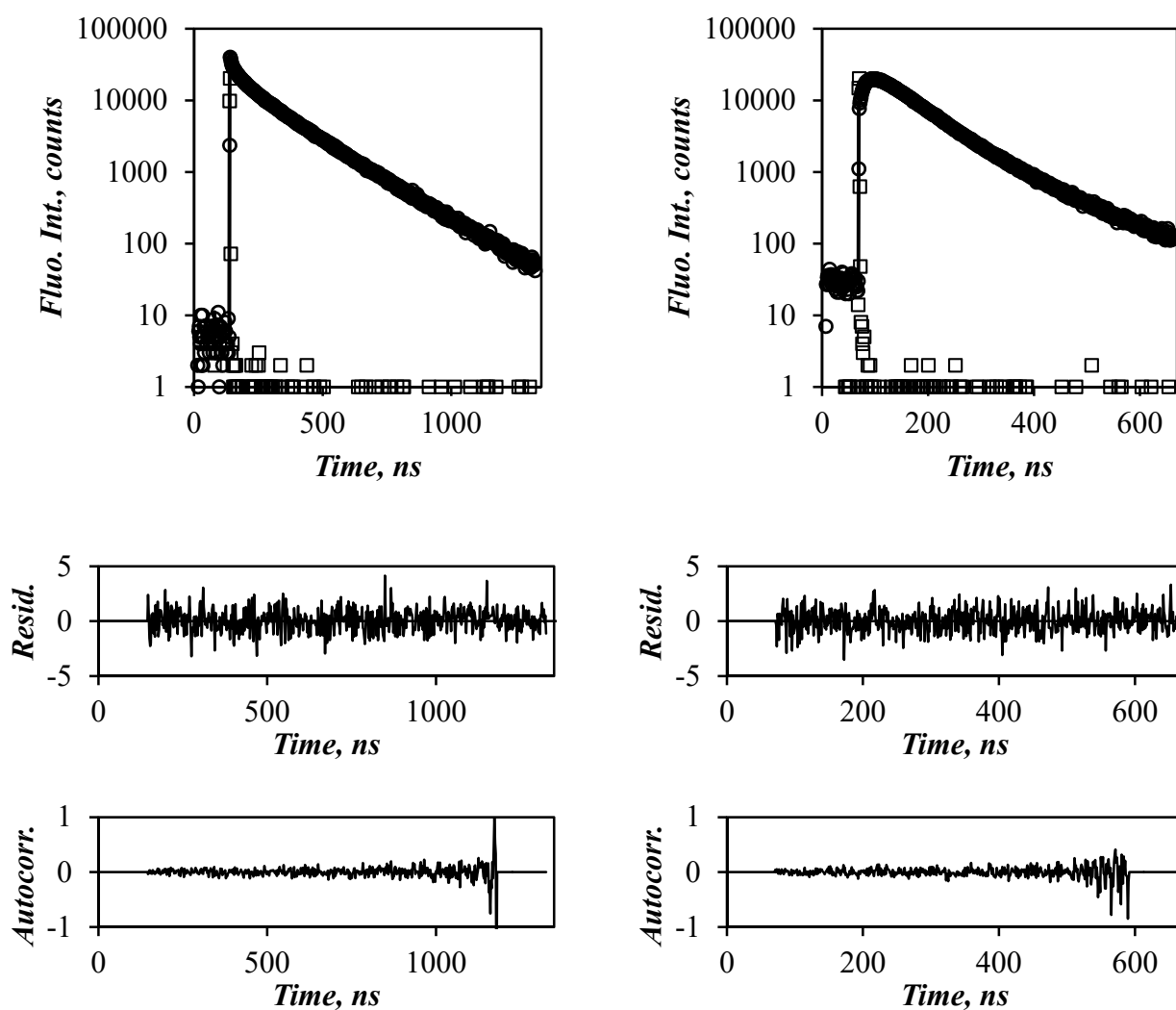
$$f_{k2} = f_{diff} \times \frac{f_{Mk2}}{f_{Mdiff}} = f_{diff} \times \frac{f_{Ek2E0} + f_{Ek2D}}{f_{EdiffE0} + f_{EdiffD}} \quad (S5)$$

$$f_{free} = f_{diff} \times \frac{f_{Mfree}}{f_{Mdiff}} \quad (S6)$$

$$f_{E0} = f_{diff} \times \frac{f_{EE0}}{f_{EdiffE0} + f_{EdiffD}} \quad (S7)$$

$$f_D = f_{diff} \times \frac{f_{ED}}{f_{EdiffE0} + f_{EdiffD}} \quad (S8)$$

**(B) Example Global-Fit of the Monomer and Excimer Decays According to the FBM**



**Figure S1.** Monomer (left,  $\lambda_{em} = 375$  nm) and excimer (right,  $\lambda_{em} = 510$  nm) fluorescence decays ( $\square$ ) of Py(7.7)-PLGA in DMF containing 1.0 M GdHCl. The instrument response function ( $\circ$ ) and the fit of the global analysis of the FBM ( $—$ ) are overlaid with the fluorescence decays.  $\lambda_{ex} = 344$  nm,  $[Py] = 2.5 \times 10^{-6}$  M.  $\chi^2 = 1.10$ .

### (C) Parameters Retrieved Using the FBM Analysis

**Table S1.** Parameters retrieved using the FBM analysis of the monomer decays of Py( $x$ )-PLGA in DMF solutions containing GdHCl.

[GdHCl] (M)	$\tau_M$ (ns)	$k_2$ (ns $^{-1}$ )	$x$ (mol%)	$f_{Mk2}$	$k_e[blob]$ ( $\mu s^{-1}$ )	$\langle n \rangle$	$k_{blob}$ ( $\mu s^{-1}$ )	$f_{Mdiff}$	$f_{Mfree}$	$\chi^2$
0.0	215	0.147	0.1	0.47	4.2	3.12	11.3	0.44	0.08	1.06
			4.4	0.21	3.5	1.12	13.6	0.51	0.25	1.14
			4.9	0.21	5.0	1.15	10.9	0.61	0.18	1.12
			6.9	0.35	5.3	1.80	13.1	0.52	0.11	1.04
			9.0	0.35	3.3	1.83	11.8	0.59	0.06	1.11
0.1	207	0.119	0.1	0.48	3.4	2.53	11.1	0.41	0.12	1.05
			4.4	0.21	1.0	1.14	11.7	0.44	0.36	1.18
			4.9	0.20	4.9	1.15	11.1	0.62	0.18	1.12
			6.9	0.36	4.1	1.47	11.5	0.44	0.20	1.21
			9.0	0.39	3.5	1.75	13.3	0.50	0.11	1.03
0.3	206	0.102	0.1	0.55	1.9	2.24	9.6	0.38	0.07	1.11
			4.4	0.21	2.3	1.26	11.6	0.38	0.41	1.09
			4.9	0.20	2.8	1.22	11.1	0.44	0.36	1.14
			6.9	0.33	6.8	1.44	11.7	0.50	0.18	1.16
			9.0	0.40	2.4	1.60	9.8	0.49	0.11	1.01
0.5	206	0.092	0.1	0.55	2.0	2.17	8.8	0.39	0.07	1.05
			4.4	0.23	1.3	1.18	11.3	0.39	0.38	1.14
			4.9	0.21	2.8	1.16	10.5	0.44	0.35	1.11
			6.9	0.27	3.5	1.34	9.6	0.53	0.19	1.11
			9.0	0.35	3.1	1.62	9.3	0.51	0.14	1.03
0.7	205	0.085	0.1	0.52	2.5	2.11	9.1	0.38	0.09	1.08
			4.4	0.21	2.0	1.23	10.6	0.37	0.42	1.15
			4.9	0.21	2.7	1.11	10.3	0.44	0.35	1.11
			6.9	0.28	3.1	1.47	9.1	0.48	0.24	1.11
			9.0	0.37	3.0	1.63	9.0	0.49	0.13	1.21
0.9	204	0.079	0.1	0.43	2.3	2.08	8.4	0.46	0.11	1.04
			4.4	0.22	1.2	0.95	11.3	0.41	0.36	1.09
			4.9	0.22	2.2	1.20	8.5	0.42	0.36	1.06
			6.9	0.29	3.2	1.34	8.9	0.45	0.27	1.02
			9.0	0.38	2.3	1.62	8.0	0.49	0.13	1.19
1.0	204	0.077	0.1	0.43	1.9	1.97	8.1	0.46	0.11	1.08
			4.4	0.23	1.3	1.04	11.3	0.37	0.40	1.06
			4.9	0.21	2.3	1.26	8.4	0.41	0.37	1.10
			6.9	0.31	2.7	1.34	8.3	0.46	0.23	1.23
			9.0	0.39	2.7	1.53	8.3	0.48	0.13	1.23
[GdHCl] (M)	$\tau_M$ (ns)	$k_2$ (ns $^{-1}$ )	$x$ (mol%)	$f_{Mk2}$	$k_e[blob]$ ( $\mu s^{-1}$ )	$\langle n \rangle$	$k_{blob}$ ( $\mu s^{-1}$ )	$f_{Mdiff}$	$f_{Mfree}$	$\chi^2$
2.0	200	0.061	0.1	0.51	4.5	2.02	6.5	0.38	0.11	1.11
			4.4	0.21	1.3	0.86	10.0	0.42	0.36	1.08
			4.9	0.24	3.4	1.03	11.0	0.36	0.40	1.13

			6.9	0.34	4.7	1.13	12.4	0.47	0.20	1.19
			9.0	0.37	2.8	1.47	7.8	0.49	0.14	1.02
3.0	197	0.052	0.1	0.52	4.5	2.04	5.5	0.38	0.10	1.17
			4.4	0.22	0.9	0.79	8.3	0.45	0.32	1.11
			4.9	0.22	3.6	1.10	7.4	0.38	0.40	1.09
			6.9	0.30	2.8	1.09	7.1	0.46	0.23	1.10
			9.0	0.39	2.9	1.37	7.2	0.47	0.14	1.04
			0.1	0.54	2.9	1.62	6.2	0.40	0.06	1.19
4.0	194	0.045	4.4	0.22	0.9	0.56	9.1	0.53	0.25	1.07
			4.9	0.21	6.9	1.13	7.4	0.33	0.46	1.11
			6.9	0.30	6.2	0.93	11.7	0.46	0.24	1.14
			9.0	0.35	3.0	1.33	6.7	0.51	0.14	1.08
			0.1	0.46	0.9	1.55	5.1	0.49	0.05	1.06
5.0	191	0.040	4.4	0.21	0.4	0.44	8.1	0.61	0.18	1.06
			4.9	0.22	6.2	0.93	8.4	0.33	0.45	1.27
			6.9	0.23	4.4	0.95	8.1	0.44	0.33	1.09
			9.0	0.40	8.5	1.06	9.7	0.38	0.22	1.14

**Table S2.** Parameters retrieved using the FBM analysis of the excimer decays of Py(x)-PLGA in DMF solutions containing GdHCl.

[GdHCl] (M)	$k_2$ (ns <sup>-1</sup> )	$x$ (mol%)	$f_{E2}$	$\tau_{E0}$ (ns)	$f_{E\text{diff}E0}$	$f_{EE0}$	$\tau_D$ (ns)	$f_{E\text{diff}D}$	$f_{ED}$	$\chi^2$
0.0	0.147	0.1	0.35	41	0.18	0.33	69	0.14	0.00	1.06
		4.4	0.25	44	0.45	0.14	81	0.17	0.00	1.14
		4.9	0.22	44	0.48	0.11	82	0.18	0.00	1.12
		6.9	0.29	48	0.32	0.28	81	0.12	0.00	1.04
		9.0	0.33	41	0.35	0.07	68	0.22	0.04	1.11
0.1	0.119	0.1	0.34	48	0.23	0.37	79	0.06	0.00	1.05
		4.4	0.29	42	0.50	0.10	102	0.11	0.00	1.18
		4.9	0.22	42	0.46	0.11	78	0.22	0.00	1.12
		6.9	0.33	46	0.30	0.26	83	0.10	0.01	1.21
		9.0	0.29	49	0.29	0.33	83	0.09	0.00	1.03
0.3	0.102	0.1	0.47	45	0.25	0.17	69	0.08	0.03	1.11
		4.4	0.30	47	0.46	0.15	105	0.09	0.00	1.09
		4.9	0.28	42	0.47	0.10	89	0.15	0.00	1.14
		6.9	0.28	45	0.33	0.25	82	0.11	0.03	1.16
		9.0	0.37	46	0.31	0.17	76	0.14	0.00	1.01
0.5	0.092	0.1	0.45	47	0.25	0.23	71	0.07	0.00	1.05
		4.4	0.32	46	0.43	0.13	105	0.11	0.00	1.14
		4.9	0.29	44	0.46	0.11	90	0.14	0.00	1.11
		6.9	0.28	48	0.42	0.17	86	0.12	0.00	1.11
		9.0	0.36	41	0.44	0.01	75	0.08	0.12	1.03
0.7	0.085	0.1	0.42	47	0.23	0.27	71	0.08	0.01	1.08
		4.4	0.31	46	0.47	0.12	108	0.07	0.03	1.15
		4.9	0.30	43	0.45	0.10	86	0.15	0.00	1.11
		6.9	0.29	46	0.37	0.18	87	0.12	0.04	1.11
		9.0	0.37	44	0.36	0.14	72	0.13	0.00	1.21
0.9	0.079	0.1	0.31	47	0.25	0.35	72	0.08	0.00	1.04
		4.4	0.30	46	0.45	0.15	104	0.08	0.00	1.09

		4.9	0.31	45	0.49	0.10	97	0.11	0.00	1.06
		6.9	0.33	47	0.40	0.15	85	0.11	0.01	1.02
		9.0	0.38	46	0.38	0.13	79	0.11	0.00	1.19
1.0	0.077	0.1	0.33	41	0.21	0.20	61	0.14	0.12	1.08
		4.4	0.33	46	0.41	0.15	97	0.08	0.00	1.06
		4.9	0.30	45	0.49	0.10	99	0.10	0.00	1.10
		6.9	0.34	47	0.40	0.14	84	0.11	0.00	1.23
		9.0	0.39	46	0.35	0.13	72	0.13	0.00	1.23
2.0	0.061	0.1	0.42	47	0.23	0.22	60	0.09	0.04	1.11
		4.4	0.29	45	0.49	0.11	106	0.07	0.04	1.08
		4.9	0.33	49	0.38	0.17	97	0.10	0.02	1.13
		6.9	0.33	48	0.35	0.20	80	0.11	0.01	1.19
		9.0	0.34	43	0.32	0.19	69	0.14	0.00	1.02
3.0	0.052	0.1	0.44	46	0.22	0.17	61	0.09	0.08	1.17
		4.4	0.28	49	0.51	0.14	124	0.06	0.01	1.11
		4.9	0.32	50	0.46	0.13	104	0.08	0.00	1.09
		6.9	0.33	49	0.35	0.10	83	0.15	0.06	1.10
		9.0	0.36	45	0.31	0.19	73	0.13	0.01	1.04
4.0	0.045	0.1	0.40	49	0.21	0.20	68	0.08	0.10	1.19
		4.4	0.25	49	0.53	0.12	118	0.07	0.03	1.07
		4.9	0.30	57	0.44	0.24	159	0.03	0.00	1.11
		6.9	0.26	51	0.32	0.32	90	0.09	0.01	1.14
		9.0	0.31	47	0.32	0.21	77	0.13	0.02	1.08
5.0	0.040	0.1	0.35	46	0.29	0.21	75	0.09	0.06	1.06
		4.4	0.22	52	0.57	0.13	136	0.07	0.01	1.06
		4.9	0.32	57	0.42	0.16	121	0.07	0.02	1.27
		6.9	0.27	51	0.38	0.16	94	0.12	0.08	1.09
		9.0	0.34	59	0.29	0.33	119	0.03	0.00	1.14

**Table S3.** Global fractions of pyrene species calculated using parameters retrieved from the FBM analysis of Py(x)-PLGA in DMF solutions containing GdHCl.

[GdHCl] (M)	$x$ (mol%)	$f_{k2}$	$f_{diffE0}$	$f_{diffD}$	$f_{diff}$	$f_{E0}$	$f_D$	$f_{agg}$	$f_{free}$	$\chi^2$
0.0	0.1	0.33	0.17	0.13	0.31	0.31	0.00	0.31	0.06	1.06
	4.4	0.19	0.34	0.13	0.47	0.10	0.00	0.10	0.23	1.14
	4.9	0.19	0.40	0.15	0.56	0.09	0.00	0.09	0.16	1.12
	6.9	0.27	0.29	0.11	0.40	0.25	0.00	0.25	0.08	1.04
	9.0	0.31	0.33	0.21	0.53	0.06	0.04	0.10	0.06	1.11
0.1	0.1	0.31	0.21	0.05	0.27	0.34	0.00	0.34	0.08	1.05
	4.4	0.19	0.34	0.07	0.41	0.07	0.00	0.07	0.33	1.18
	4.9	0.18	0.38	0.18	0.56	0.09	0.00	0.09	0.16	1.12
	6.9	0.28	0.25	0.09	0.34	0.22	0.01	0.23	0.15	1.21
	9.0	0.27	0.27	0.08	0.35	0.30	0.00	0.30	0.08	1.03
0.3	0.1	0.45	0.23	0.08	0.31	0.16	0.03	0.19	0.06	1.11
	4.4	0.19	0.29	0.06	0.35	0.09	0.00	0.09	0.37	1.09
	4.9	0.19	0.31	0.10	0.41	0.06	0.00	0.06	0.34	1.14
	6.9	0.25	0.28	0.10	0.38	0.21	0.03	0.24	0.13	1.16
	9.0	0.34	0.28	0.13	0.41	0.16	0.00	0.16	0.09	1.01
0.5	0.1	0.43	0.24	0.07	0.30	0.22	0.00	0.22	0.05	1.05

	4.4	0.21	0.28	0.07	0.35	0.09	0.00	0.09	0.35	1.14
	4.9	0.20	0.31	0.10	0.41	0.07	0.00	0.07	0.32	1.11
	6.9	0.23	0.35	0.10	0.46	0.14	0.00	0.15	0.16	1.11
	9.0	0.31	0.38	0.07	0.45	0.01	0.10	0.11	0.13	1.03
0.7	0.1	0.39	0.21	0.07	0.28	0.25	0.01	0.26	0.07	1.08
	4.4	0.19	0.29	0.04	0.34	0.08	0.02	0.10	0.38	1.15
	4.9	0.20	0.30	0.10	0.41	0.07	0.00	0.07	0.32	1.11
	6.9	0.23	0.30	0.10	0.40	0.14	0.03	0.17	0.20	1.11
	9.0	0.33	0.31	0.12	0.43	0.12	0.00	0.12	0.12	1.21
0.9	0.1	0.28	0.24	0.07	0.31	0.33	0.00	0.33	0.08	1.04
	4.4	0.20	0.32	0.06	0.37	0.10	0.00	0.10	0.33	1.09
	4.9	0.20	0.32	0.07	0.39	0.06	0.00	0.06	0.34	1.06
	6.9	0.26	0.31	0.09	0.39	0.11	0.01	0.12	0.23	1.02
	9.0	0.33	0.34	0.10	0.43	0.11	0.00	0.11	0.12	1.19
1.0	0.1	0.31	0.19	0.13	0.33	0.18	0.11	0.29	0.08	1.08
	4.4	0.21	0.28	0.05	0.33	0.10	0.00	0.10	0.36	1.06
	4.9	0.20	0.32	0.07	0.39	0.07	0.00	0.07	0.35	1.10
	6.9	0.27	0.32	0.09	0.41	0.12	0.00	0.12	0.20	1.23
	9.0	0.34	0.31	0.12	0.42	0.12	0.00	0.12	0.11	1.23
2.0	0.1	0.39	0.21	0.08	0.29	0.20	0.04	0.24	0.08	1.11
	4.4	0.19	0.33	0.05	0.38	0.07	0.02	0.10	0.33	1.08
	4.9	0.21	0.24	0.07	0.31	0.11	0.01	0.13	0.35	1.13
	6.9	0.28	0.29	0.09	0.39	0.16	0.00	0.17	0.16	1.19
	9.0	0.30	0.29	0.12	0.41	0.17	0.00	0.18	0.11	1.02
3.0	0.1	0.40	0.21	0.09	0.29	0.15	0.07	0.23	0.08	1.17
	4.4	0.20	0.36	0.04	0.40	0.10	0.01	0.11	0.29	1.11
	4.9	0.20	0.29	0.05	0.35	0.08	0.00	0.08	0.37	1.09
	6.9	0.26	0.28	0.12	0.40	0.08	0.05	0.13	0.20	1.10
	9.0	0.32	0.27	0.12	0.39	0.17	0.01	0.18	0.11	1.04
4.0	0.1	0.38	0.20	0.08	0.28	0.19	0.10	0.29	0.04	1.19
	4.4	0.19	0.41	0.06	0.47	0.09	0.02	0.11	0.22	1.07
	4.9	0.18	0.26	0.02	0.28	0.14	0.00	0.14	0.40	1.11
	6.9	0.22	0.26	0.07	0.33	0.26	0.01	0.27	0.17	1.14
	9.0	0.28	0.29	0.12	0.40	0.19	0.02	0.21	0.11	1.08
5.0	0.1	0.34	0.28	0.09	0.36	0.21	0.06	0.26	0.04	1.06
	4.4	0.18	0.48	0.06	0.54	0.11	0.01	0.12	0.16	1.06
	4.9	0.19	0.25	0.04	0.29	0.10	0.01	0.11	0.40	1.27
	6.9	0.19	0.27	0.09	0.36	0.11	0.06	0.17	0.27	1.09
	9.0	0.28	0.25	0.03	0.27	0.28	0.00	0.28	0.16	1.14

**Table S4.** Parameters retrieved using the FBM analysis of the monomer decays of Py(x)-PDLGA in DMF solutions containing GdHCl.

[GdHCl] (M)	$\tau_M$ (ns)	$k_2$ (ns <sup>-1</sup> )	$x$ (mol%)	$f_{Mk2}$	$k_e(\text{blob})$ ( $\mu\text{s}^{-1}$ )	$\langle n \rangle$	$k_{\text{blob}}$ ( $\mu\text{s}^{-1}$ )	$f_{M\text{diff}}$	$f_{M\text{free}}$	$\chi^2$
0.0	215	0.147	6.0	0.14	0.2	0.81	12.5	0.50	0.36	1.19
			8.0	0.29	3.8	1.41	14.7	0.39	0.32	1.16
			10.4	0.26	2.7	1.51	12.0	0.45	0.29	1.21
			11.5	0.22	3.4	1.34	13.9	0.50	0.28	1.29
			12.4	0.25	3.0	1.50	12.9	0.50	0.24	1.13

0.7	205	0.085	6.0	0.20	0.0	0.88	10.6	0.44	0.36	1.09
			8.0	0.26	0.7	1.28	10.1	0.43	0.31	1.02
			10.4	0.36	0.4	1.46	8.9	0.45	0.19	1.17
			11.5	0.30	4.2	1.84	8.4	0.49	0.22	1.09
			12.4	0.30	3.9	1.65	9.2	0.47	0.23	1.07
1.0	204	0.077	6.0	0.22	0.0	0.80	10.6	0.45	0.33	1.13
			8.0	0.27	0.5	1.04	10.1	0.49	0.24	1.29
			10.4	0.38	0.4	1.41	8.4	0.44	0.18	1.26
			11.5	0.32	4.7	1.67	9.3	0.48	0.20	1.09
			12.4	0.38	5.0	1.79	9.3	0.45	0.17	1.07
3.0	197	0.052	6.0	0.28	2.4	0.84	5.7	0.40	0.32	1.11
			8.0	0.30	1.2	1.34	6.4	0.39	0.31	1.12
			10.4	0.35	0.7	1.60	5.5	0.42	0.22	1.22
			11.5	0.35	3.3	1.71	5.1	0.44	0.21	1.12
			12.4	0.34	3.3	1.75	6.0	0.47	0.19	1.11
5.0	191	0.040	6.0	0.19	0.0	0.95	5.9	0.33	0.48	1.00
			8.0	0.27	0.6	0.96	5.6	0.45	0.27	1.16
			10.4	0.30	2.1	1.43	5.3	0.41	0.29	1.09
			11.5	0.28	3.4	1.40	4.7	0.46	0.26	1.10
			12.4	0.31	2.7	1.72	4.1	0.47	0.22	1.09

**Table S5.** Parameters retrieved using the FBM analysis of the excimer decays of Py(*x*)-PDLGA in DMF solutions containing GdHCl.

[GdHCl] (M)	$k_2$ (ns <sup>-1</sup> )	$x$ (mol%)	$f_{E_k2}$	$\tau_{E0}$ (ns)	$f_{E_{diff}E0}$	$f_{EE0}$	$\tau_D$ (ns)	$f_{E_{diff}D}$	$f_{ED}$	$\chi^2$
0.0	0.147	6.0	0.20	38	0.64	0.05	105	0.10	0.00	1.19
		8.0	0.40	47	0.37	0.06	77	0.17	0.00	1.16
		10.4	0.35	42	0.41	0.07	75	0.18	0.00	1.21
		11.5	0.27	44	0.43	0.12	77	0.19	0.00	1.29
		12.4	0.30	42	0.40	0.11	74	0.19	0.01	1.13
0.7	0.085	6.0	0.28	48	0.52	0.12	123	0.08	0.00	1.09
		8.0	0.32	44	0.42	0.14	87	0.12	0.00	1.02
		10.4	0.38	46	0.38	0.14	85	0.10	0.00	1.17
		11.5	0.31	46	0.39	0.17	81	0.12	0.00	1.09
		12.4	0.34	45	0.38	0.13	77	0.16	0.00	1.07
1.0	0.077	6.0	0.29	49	0.52	0.12	123	0.08	0.00	1.13
		8.0	0.32	45	0.44	0.12	93	0.12	0.00	1.29
		10.4	0.40	48	0.37	0.14	86	0.09	0.00	1.26
		11.5	0.34	47	0.37	0.17	77	0.13	0.00	1.09
		12.4	0.37	48	0.33	0.19	74	0.11	0.00	1.07
3.0	0.052	6.0	0.35	59	0.29	0.09	66	0.20	0.07	1.11
		8.0	0.37	50	0.37	0.16	93	0.10	0.00	1.12
		10.4	0.39	47	0.36	0.15	82	0.11	0.00	1.22
		11.5	0.38	48	0.34	0.14	77	0.13	0.00	1.12
		12.4	0.35	45	0.37	0.17	76	0.12	0.00	1.11
5.0	0.040	6.0	0.29	54	0.46	0.18	139	0.06	0.02	1.00
		8.0	0.32	50	0.45	0.13	105	0.09	0.00	1.16
		10.4	0.35	49	0.38	0.16	93	0.10	0.00	1.09
		11.5	0.33	49	0.42	0.13	90	0.11	0.00	1.10



	12.4	0.35	46	0.39	0.13	80	0.13	0.00	1.09
--	------	------	----	------	------	----	------	------	------

**Table S6.** Global fractions of pyrene species calculated using parameters retrieved from the FBM analysis of Py(*x*)-PDLGA in DMF solutions containing GdHCl.

[GdHCl] (M)	<i>x</i> (mol%)	<i>f</i> <sub>k2</sub>	<i>f</i> <sub>diffE0</sub>	<i>f</i> <sub>diffD</sub>	<i>f</i> <sub>diff</sub>	<i>f</i> <sub>E0</sub>	<i>f</i> <sub>D</sub>	<i>f</i> <sub>agg</sub>	<i>f</i> <sub>free</sub>	χ <sup>2</sup>
0.0	6.0	0.13	0.42	0.07	0.49	0.03	0.00	0.03	0.35	1.19
	8.0	0.28	0.26	0.12	0.37	0.04	0.00	0.04	0.30	1.16
	10.4	0.25	0.30	0.13	0.43	0.05	0.00	0.05	0.27	1.21
	11.5	0.20	0.32	0.14	0.46	0.09	0.00	0.09	0.26	1.29
	12.4	0.23	0.31	0.15	0.46	0.08	0.01	0.09	0.22	1.13
0.7	6.0	0.19	0.35	0.05	0.40	0.08	0.00	0.08	0.33	1.09
	8.0	0.23	0.30	0.09	0.39	0.10	0.00	0.10	0.28	1.02
	10.4	0.32	0.32	0.08	0.40	0.12	0.00	0.12	0.17	1.17
	11.5	0.26	0.32	0.10	0.42	0.14	0.00	0.14	0.19	1.09
	12.4	0.27	0.30	0.12	0.42	0.10	0.00	0.10	0.21	1.07
1.0	6.0	0.20	0.36	0.05	0.42	0.08	0.00	0.08	0.30	1.13
	8.0	0.25	0.35	0.09	0.44	0.10	0.00	0.10	0.22	1.29
	10.4	0.34	0.31	0.07	0.39	0.12	0.00	0.12	0.16	1.26
	11.5	0.28	0.31	0.10	0.41	0.14	0.00	0.14	0.17	1.09
	12.4	0.32	0.28	0.09	0.38	0.17	0.00	0.17	0.14	1.07
3.0	6.0	0.25	0.21	0.15	0.35	0.07	0.05	0.12	0.28	1.11
	8.0	0.27	0.27	0.07	0.34	0.12	0.00	0.12	0.28	1.12
	10.4	0.31	0.29	0.09	0.37	0.12	0.00	0.12	0.20	1.22
	11.5	0.31	0.28	0.11	0.39	0.11	0.00	0.11	0.18	1.12
	12.4	0.29	0.31	0.10	0.40	0.14	0.00	0.14	0.16	1.11
5.0	6.0	0.16	0.26	0.03	0.30	0.10	0.01	0.11	0.43	1.00
	8.0	0.24	0.34	0.07	0.41	0.10	0.00	0.10	0.25	1.16
	10.4	0.26	0.29	0.08	0.36	0.12	0.00	0.12	0.25	1.09
	11.5	0.26	0.32	0.09	0.41	0.10	0.00	0.10	0.23	1.10
	12.4	0.28	0.32	0.10	0.42	0.11	0.00	0.11	0.20	1.09