

## Kapitel 4: Exzitonendynamik

### 4.1 Temperaturabhängige statische Spektren

Die Temperatur nimmt in mehrfacher Hinsicht Einfluß auf die exzitonischen Zustände. Thermisch aktivierte Übergänge vom Anregungszustand in andere elektronische Zustände (Inter-System-Crossing) oder Trap-Zustände senken die Fluoreszenz-Lebensdauer und Fluoreszenz-Quantenausbeute. Außerdem führt die Streuung an thermischen Phononen, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, zu einer Equilibrierung innerhalb der Zustandsdichte, wodurch die Auswirkungen von Relaxationsprozessen verwischt werden. Derartige Störungen durch Phononen können durch Absenken der Meßtemperatur bis nahe dem absoluten Nullpunkt vermieden werden.

Darüberhinaus kann mit einer Erhöhung der Temperatur von  $T=0$  aufwärts die Größe der Delokalisationsdomäne gezielt verringert werden, da die Phononen-induzierte Unordnung im Aggregat zunimmt. Die unterschiedlichen Vibrationszustände der Einzelmoleküle bewirken Schwankungen in der Anregungsenergie und stellen damit eine diagonale Unordnung ( $D_n$  in Gleichung 2.2.1) dar. Dieser Einfluß wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß neben den elektronischen Zuständen auch die Vibrationszustände benachbarter Moleküle koppeln und sich dadurch angleichen [Wubs, 1998]. Andererseits können Phononen als Gitterschwingungen des Gesamtaggregates die Kopplung zwischen den Einzelmolekülen variieren und damit eine außerdiagonale Unordnung durch Unterschiede in  $J_{nm}$  in Gleichung 2.2.2 induzieren.

Derartige Messungen sind nicht einfach zu realisieren, weil J-Aggregate nur in wasserhaltigen Lösungsmitteln existieren, die beim Abkühlen der Probe ein klares Glas bilden müssen, um optische Messungen zu ermöglichen. Mischungen aus Wasser und Ethylenglykol im Verhältnis 1 zu 1 sind für ihre guten Eigenschaften beim Einfrieren bekannt. Wie aus Abb. 3.2.1 ersichtlich, liegt der Aggregationsgrad von TDBC/C8 für ein Ethylenglykol-Wasser-Gemisch bis 20% Ethylenglykol für Farbstoffkonzentrationen größer  $10^{-4}$  mol/l noch ausreichend hoch. Eine Lösung in 20% Ethylenglykol 80% Wasser (0,01 M NaOH) erstarrt mit einer akzeptablen Ausbeute (ca. 20%) zu einem klaren Glas, wenn sie plötzlich durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff unter den Glaspunkt abgekühlt wird. Bei allen temperaturabhängigen- und Tieftemperatur-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurde die

Lösung zwischen zwei Objektdeckgläschen präpariert und zunächst in Stickstoff abgeschreckt, anschließend mit Helium heruntergekühlt und danach durch Heizen auf die gewünschte Temperatur eingestellt.

In Abb 4.1.1 ist das Tieftemperatur-Absorptionsspektrum der Aggregate von TDBC/C8 dem Spektrum bei Raumtemperatur für drei identisch präparierte Proben gegenübergestellt. Augenfällig ist, daß sich das Bandenverhältnis beim Abkühlen nicht einheitlich verhält. Während die Absorption der langwelligen Bande in jedem Fall mit sinkender Temperatur zunimmt, kann bei der kurzwelligen Komponente sowohl eine Abnahme als auch eine Zunahme beobachtet werden.

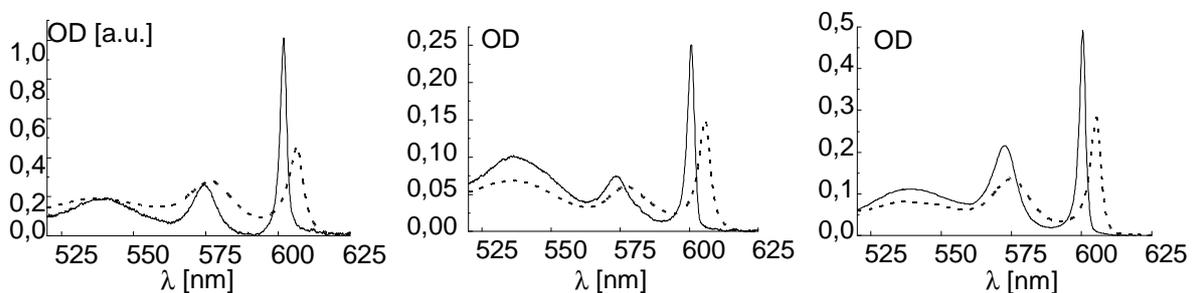


Abb 4.1.1: Absorptionsspektrum der Aggregate von TDBC/C8 ( $10^{-4}$  mol/l, 20% Ethylenglykol, 80%  $H_2O$ ,  $10^{-2}$  M NaOH) bei Raumtemperatur (gestrichelt) und bei 4 K (durchgezogen) für drei identisch präparierte Proben

Die zu beobachtende Blauverschiebung für tiefe Temperaturen ist ebenfalls nicht einheitlich für alle Proben, sondern offenbar vom Abkühlvorgang abhängig. Selbst identisch hergestellte Proben aus derselben Stammlösung zeigen nach dem Abschrecken in flüssigem Stickstoff eine voneinander abweichende Verschiebung. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur gleichen sich die Spektren wieder an.

In Abb. 4.1.2 ist das Verhalten der längstwelligen Bande für zwei Proben dargestellt. Wie schon bei den druckabhängigen spektralen Änderungen (Abschnitt 3.5) verschieben sich die langwellige und kurzwellige Bande gleichmäßig, während das Absorptionsmaximum der Monomerbande bei 535 nm konstant bleibt oder sich sogar gegensätzlich mit tiefen Temperaturen leicht ins Rot verschiebt.

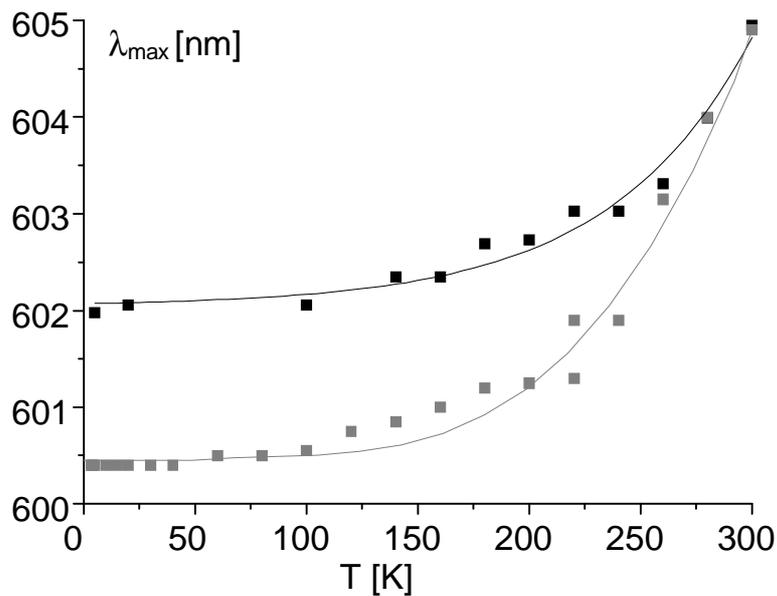


Abb. 4.1.2: Temperaturabhängige Wellenlänge des langwelligen Absorptionsmaximums für zwei identisch präparierte Proben (schwarz aus Abb. 4.1.1 links und grau aus Abb. 4.1.1 mitte). Die Linien sind Anpassungen per Augenmaß.

Die unterschiedliche spektrale Verschiebung beim Einfrieren einer Probe, die im übrigen auch beim mehrmaligen Einfrieren ein und derselben Probe auftritt, zeigt, daß die Blauverschiebung nicht direkt von der Temperatur abhängt. Da an der Monomerbande keine entsprechenden Effekte beobachtet werden, scheiden auch Lösungsmiteleinflüsse wie Polaritäts- oder Brechungsindexänderung als Ursache aus. Somit muß die Blauverschiebung auf eine geringere zwischenmolekulare Kopplung  $J$  bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden. Die beobachtete Tendenz ist gegenläufig zu der an der B850-Bande von Bakteriochlorophyll-Antennensystemen beobachteten Rotverschiebung beim Abkühlen [Wu, 1997 a]. Eine mögliche Ursache ist, in Umkehrung der in Abschnitt 3.5 diskutierten Einflüsse von äußerem Druck auf die Mizellen, daß bei tiefen Temperaturen das Lösungsmittel als Glas weniger Raum einnimmt und somit beim Erstarren der Innendruck der Mizellen zu einer Vergrößerung der intermolekularen Abstände und deshalb zu einer Blauverschiebung führt.

Einheitlich für alle Proben nimmt die Breite der Absorptionsbanden mit sinkender Temperatur ab. In Abb. 4.1.3 ist die Abnahme der Halbwertsbreite  $\Delta\nu$  für beide Banden dargestellt. Ein signifikanter Unterschied für die Proben mit unterschiedlicher Blauverschiebung konnte nicht festgestellt werden. Da eine exponentielle Abhängigkeit der Bandenbreite von der Unordnung

erwartet wird, ist die Bandenverbreiterung  $\Delta\nu(T) - \Delta\nu(T=0)$  mit  $c * T^a$  angepaßt. Für die langwellige Bande ergibt sich bei  $\Delta\nu(T=0) = 70 \text{ cm}^{-1}$  eine Verbreiterung proportional  $T^{2.8}$  (Toleranz:  $T^{2.5}$  bis  $T^{3.3}$ ) und für die kurzwellige Bande bei  $\Delta\nu(T=0) = 420 \text{ cm}^{-1}$  eine Verbreiterung proportional  $T^{3.8}$  (Toleranz  $T^{3.0}$  bis  $T^{5.0}$ ).

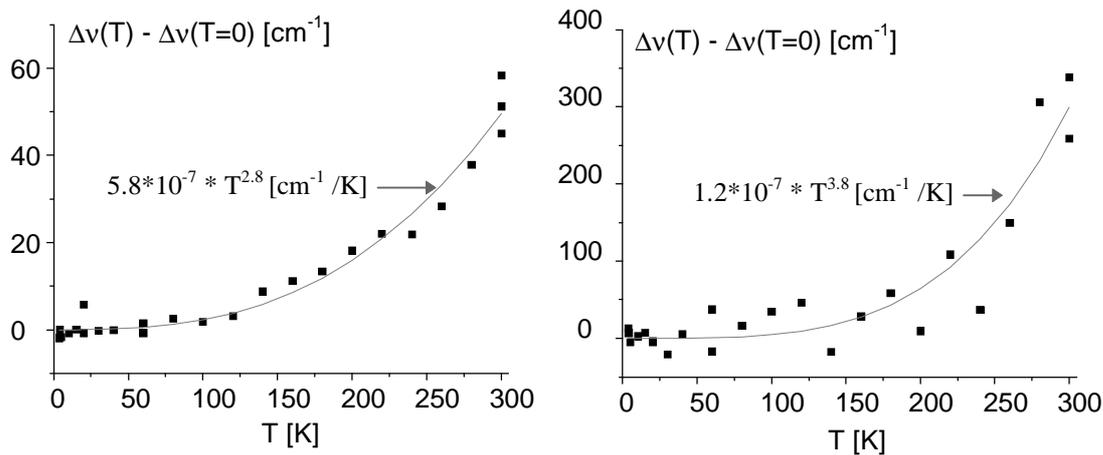


Abb. 4.1.3: Temperaturabhängige Verbreiterung der Absorptionsbanden  $\Delta\nu(T) - \Delta\nu(T=0)$  für die langwellige (links) und die kurzwellige Bande (rechts) der Aggregate von TDBC/C8 ( $10^{-4} \text{ mol/l}$ , 20% Ethylenglykol, 80%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $10^{-2} \text{ M NaOH}$ ). Die Linien stellen die exponentielle Anpassung gemäß der angegebenen Gleichung dar.

Für die J-Aggregate von PIC wurden Verbreiterungen proportional  $T^{3.26}$  bis  $T^{3.42}$  gemessen [Renge, 1997]. Theoretische Überlegungen sowie numerische Berechnungen ergeben eine Verbreiterung der Absorptionsbande  $\Delta\nu(T) - \Delta\nu(T=0)$  in Abhängigkeit der diagonalen Unordnung  $D$  proportional  $D^{1.1}$  bis  $D^{1.35}$  [Fidder, 1991 b; 1993; Schreiber, 1981; Boukahil, 1990; J. Koehler, 1989] und der außerdiagonalen Unordnung  $\sigma$  proportional  $\sigma^{2.84}$  [Fidder, 1991 b; 1993 b]. Da Phononen als Gitterschwingungen die Molekülabstände innerhalb des Aggregates verändern, erhöhen sie die außerdiagonale Unordnung  $\sigma$ . Wenn in erster Näherung davon ausgegangen wird, daß die Änderung der außerdiagonalen Unordnung  $\Delta\sigma$  proportional zur Temperatur  $T$  ist, kann die beobachtete Bandenverbreiterung im Rahmen der Meßgenauigkeit durch die phononeninduzierte außerdiagonale Unordnung der Aggregatstruktur beschrieben werden.

Mit der Temperatur ändert sich sowohl die Breite als auch die Höhe der Absorptionsbanden. Ein Maß für die Oszillatorstärke des zugehörigen Zustandes ist die Fläche unter dem Absorptionsspektrum der Bande. Da sich die verbreiterten Banden gegenseitig überlagern, wurde für jede Temperatur der gesamte Spektralbereich mit 4 Lorentzfunktionen angepaßt, wobei die Monomerabsorption bei 535 nm und ihre hochenergetische Flanke jeweils durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden.<sup>\*)</sup> Diese dienen aber nur zu einer besseren Anpassung und werden nicht ausgewertet. Die Fläche unter der jeweiligen Lorentzfunktion der Aggregatbanden wird als Maß für ihre Oszillatorstärke verwendet. Dabei bleibt die Oszillatorstärke der langwelligen Bande über den gesamten Temperaturbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant bzw. steigt mit sinkender Temperatur leicht an. Dagegen nimmt die Oszillatorstärke der kurzwelligen Komponente für einige Proben mit sinkender Temperatur deutlich ab.

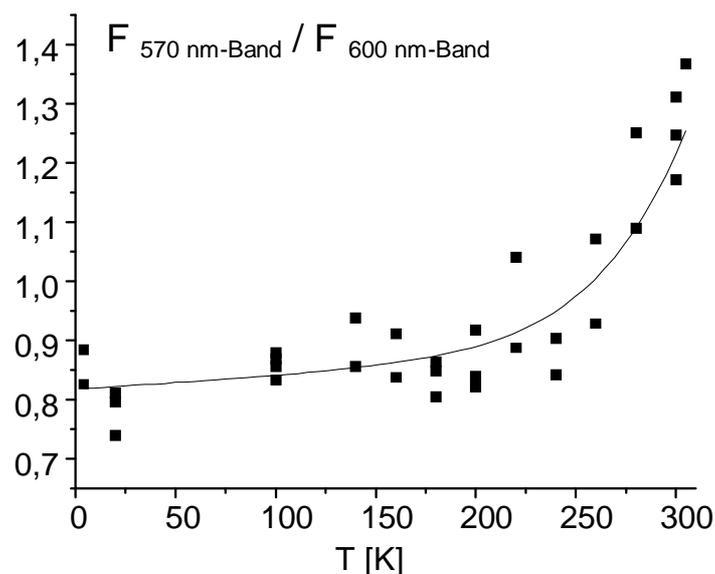


Abb. 4.1.4: Temperaturabhängiges Verhältnis der Flächen unter den Absorptionsbanden, ermittelt für die Probe aus Abb. 4.1.1 links. Die Linie stellt eine Anpassung per Augenmaß dar.

<sup>\*)</sup> Aufgrund der standardisierten Fitfunktion wurde die Monomerabsorption ebenfalls mit einer Lorentzfunktion (anstelle einer Gaussfunktion) angepaßt. Durch diese Vereinfachung wird die Fläche unter der kurzwelligen Bande geringfügig unterschätzt, der Fehler ist jedoch deutlich geringer als die Streuung der Werte in Abb. 4.1.4.

Das Verhalten ist in Abb. 4.1.4 als Verhältnis der Oszillatorstärke der kurzwelligen zu derjenigen der langwelligen Bande dargestellt. Die Abnahme der Absorption der kurzwelligen Bande bei niedrigen Temperaturen steht in Einklang mit der Annahme nach Abschnitt 2.3, daß es sich um einen indirekten Übergang im zyklischen Aggregat handelt. Dieser ist nur unter Beteiligung von Phononen möglich. Allerdings verhalten sich nicht alle Proben einheitlich. Im rechten Diagramm der Abb. 4.1.1 sind die Spektren einer Probe dargestellt, bei der die Oszillatorstärke der kurzwelligen Bande nicht abgenommen hat. Im Allgemeinen war die temperaturbedingte Abnahme der Oszillatorstärke bei den Proben deutlicher, die eine geringere Verschiebung der Banden (vgl. Abb. 4.1.2) aufwiesen. Allerdings wurde keine statistisch relevante Anzahl von Proben untersucht.

Die Fluoreszenz bleibt über den gesamten Temperaturbereich in Resonanz zur Absorption mit einer Stokes-Verschiebung von weniger als 1 nm. Die Breite der beobachteten Emissionsbande ist daher stark durch die Reabsorption verfälscht, wobei die Überlagerung von Absorptions- und Emissionsspektrum aufgrund der Bandenverbreiterung bei höheren Temperaturen größer ist. Da die Reabsorption nicht ausreichend unterdrückt werden konnte, kann keine Aussage über die temperaturabhängige Breite der Emissionsbande getroffen werden.

Die temperaturabhängige Fluoreszenzquantenausbeute  $\phi_f$  relativ zur Quantenausbeute bei Raumtemperatur ist in Abb. 4.1.5 für die konstante Anregungswellenlänge von 573 nm dargestellt. Hierbei wurde für jede Temperatur zunächst die Absorption bei 573 nm bestimmt und dann ein Fluoreszenzspektrum bei streifendem Lichteinfall in Front-Face-Anordnung gemessen, um die Reabsorption so gering wie möglich zu halten. Eine Bestimmung der temperaturabhängigen Fluoreszenzquantenausbeute relativ zu einem Fluoreszenzstandard war nicht möglich, da die geometrischen Bedingungen nicht hinreichend reproduzierbar gestaltet werden konnten. Die Fluoreszenzquantenausbeute bei Raumtemperatur, ermittelt gegen Rhodamin B als Fluoreszenzstandard, beträgt 2% (+/- 2%). Da der Wert von  $\phi_f$  in Abb. 4.1.5 bei 300 K ungefähr 5% des Wertes bei 3,5 K entspricht, kann angenommen werden, daß  $\phi_f$  für T=0 bei 100% liegt.

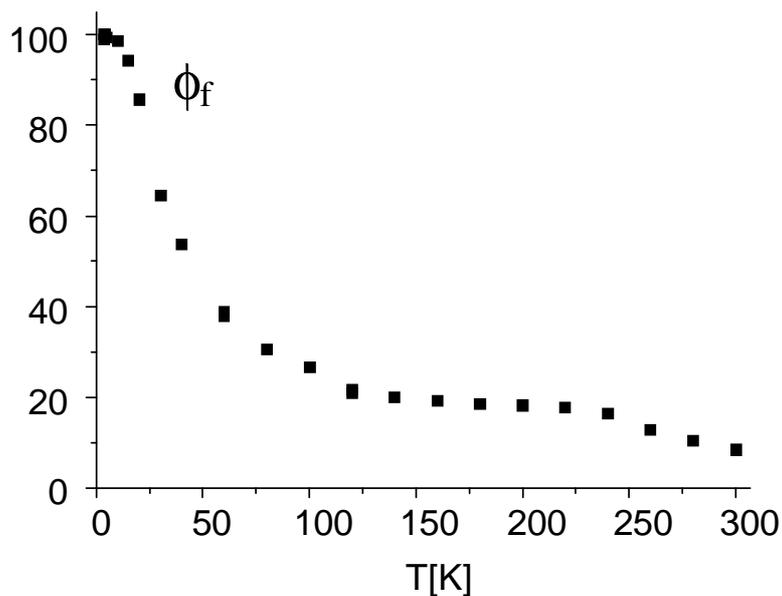


Abb. 4.1.5: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute der Aggregate von TDDBC/C8 für Anregung bei 573 nm. Die Werte wurden auf 100% bei 3,5K normiert.

#### 4.2 Akkumulierte Photonen-Echo Messung

Die entscheidende Größe bei der Beschreibung der Exzitonendynamik ist die Lebensdauer des Exzitons. Hierbei muß unterschieden werden zwischen der Populationslebensdauer  $T_1$  und der Dephasierungslebensdauer  $T_2$ . Letztere beschreibt das Überleben des kohärenten Anregungszustandes und ist mit der homogenen Linienbreite verknüpft. Eine sehr elegante Methode zur Messung der Dephasierungszeit  $T_2$  stellt die akkumulierte Photonen-Echo (APE) Methode dar. [Hesselink, 1979;1981]

Zwei zueinander kohärente Laserstrahlen in den Richtungen  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  kreuzen sich unter kleinem Winkel  $\alpha$  in der Probe (siehe Abb. 4.2.1). Wenn zwei Pulse der Strahlen simultan in der Probe zusammentreffen, entsteht durch die Interferenz der optischen Felder ein räumliches Gitter. Dieses Gitter hat eine Periode von  $\lambda/(2 \sin \alpha)$  und bewirkt eine Brechung des Lichtes in die Richtungen  $2\kappa_1 - \kappa_2$  und  $2\kappa_2 - \kappa_1$ . Diese Selbstbrechung der Laserpulse ist verantwortlich für das sogenannte kohärente Artefakt in Pump-Probe und Echo-Experimenten. Das kohärente Artefakt enthält zwar auch Informationen über die Probe [Ferwerda, 1989], aber diese sind sehr schwer zu extrahieren.

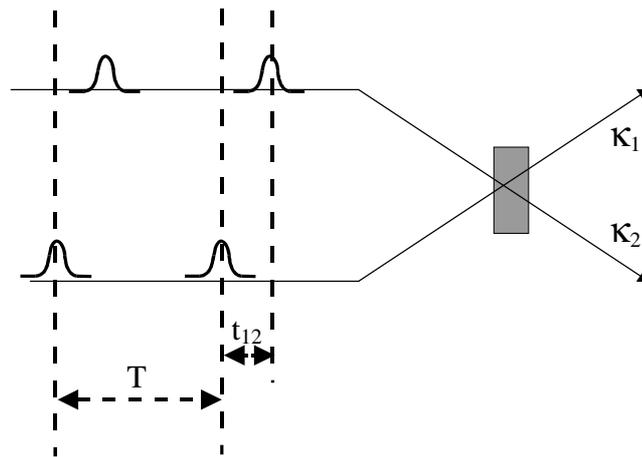


Abb. 4.2.1: Strahlengang bei der akkumulierten Photonen-Echo-Messung. Zwei Pulspaare mit einer Verzögerung  $t_{12}$  zwischen erstem und zweiten Laserpuls sind dargestellt.  $1/T$  ist die Wiederholfrequenz des Lasersystems. Man beachte, daß der Abstand  $T$  zwischen den Pulspaaren relativ zur Verzögerung  $t_{12}$  wesentlich länger ist als in der Abbildung dargestellt.

Das APE stellt in gewisser Hinsicht ein 3-Puls-Photonen-Echo-Experiment dar: An dem Punkt der Probe, auf den die Strahlen fokussiert sind, wird eine gewisse Anzahl von Aggregaten angeregt und es entsteht das oben beschriebene Gitter. Wenn der zweite Puls jedes Pulspaares um die Zeit  $t_{12}$  verzögert ist, schwächt dies die Intensität des räumlichen Gitters entsprechend der inhomogenen Dephasierung der Zustände auf den Aggregaten während der Zeit  $t_{12}$ . Ein dritter Puls in Richtung  $\kappa_1$  zur Zeit  $T$  startet die Rephasierung, die dann zum Zeitpunkt  $T + t_{12}$  wieder zu einer makroskopischen Polarisation und zur Emission des Echo-Signals führt [Hesselink 1979; De Boer, 1989]. Variiert man die Verzögerungszeit  $t_{12}$ , kann man die Abnahme des Echo Signals als Folge der Dephasierung innerhalb  $t_{12}$  messen. Die Echointensität nimmt mit  $\exp(-2t_{12}/T_2)$  ab.

Wenn ein Teil der Anregungen in einen langlebigen Tripletzustand relaxiert, vergrößert dies die Intensität des APE-Signals um ein Vielfaches gegenüber dem oben beschriebenen Effekt: Die beiden um  $t_{12}$  gegeneinander verzögerten Pulse interferieren im Frequenzraum zu einer energetischen Modulation. Die Periode dieser Modulation ist im Frequenzraum  $2\pi/t_{12}$ . Die energetische Unordnung der Aggregate führt zu einer inhomogenen Verteilung von Übergangsenergien. Nur bestimmte Aggregate haben Übergangsenergien in den Maxima der Energiemodulation. In der Aggregatbande entsteht ein energetisches Gitter als Modulation der Population der Übergangsenergien innerhalb ihrer inhomogenen Breite. Relaxiert ein Teil der angeregten Aggregate in einen gegen  $T$  langlebigen Zustand, ergibt sich ein energetisches

Gitter als Modulation der Aggregate im Grundzustand. Diese Modulation begünstigt die Transmission nachfolgender Pulspaare und ein APE-Signal wird gemessen. Die Güte des Gitters wird durch das Verhältnis der homogenen Linienbreite zur Gitterkonstante begrenzt. Variiert man die Verzögerungszeit  $t_{12}$ , ändert sich die Periode der Modulation und man mißt indirekt die homogene Linienbreite der Aggregate. Der Verlauf der Signalintensität gegen die Verzögerungszeit  $t_{12}$  ist identisch zu dem zuvor beschriebenen 3-Puls-Photonen-Echo.

Die Messungen wurden im Institut für physikalische Chemie der Reichsuniversität Groningen, Niederlande, mit einem Farbstofflaser (Rhodamin 6G) durchgeführt, der von einem aktiv modegelockten Argonlaser mit einer Wiederholfrequenz von 94 MHz gepumpt wurde. Nach dem Teilen des Strahls in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität (siehe Abb. 4.2.2) werden beide Strahlen unterschiedlich moduliert: Der Probenstrahl wird durch einen Chopper mit 215 Hz Rechteck-moduliert und der Pumpstrahl mit 20,060 MHz in einem AOM (Akustooptischer Modulator) sinusförmig intensitätsmoduliert. Zur Variation von  $t_{12}$  wird der Pumpstrahl durch eine variable Verzögerungsstrecke geführt. Anschließend werden beide Strahlen parallel ausgerichtet und mit einer Linse auf einen Punkt der Probe fokussiert. Nach Durchgang durch die Probe wird der Probenstrahl mit einer schnellen Photodiode, die bei 20 MHz noch linear arbeitet, detektiert. Ein Radioempfänger, der auf die Modulationsfrequenz des Pumpstrahles eingestellt ist, filtert aus dem Signal nur den Anteil heraus, der vom Pumpstrahl abhängt. Danach nutzt ein Lock-in-Verstärker die Modulation des Chopperrades aus, um alle Anteile des Signals zu unterdrücken, die nicht vom Probenstrahl abhängen. Diese doppelte Modulationstechnik bietet ein hohes Verhältnis von Signal zu Rauschen bei geringer Pulsintensität. Die APE-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden typischerweise mit  $2 \cdot 10^6$  Photonen pro Puls durchgeführt.

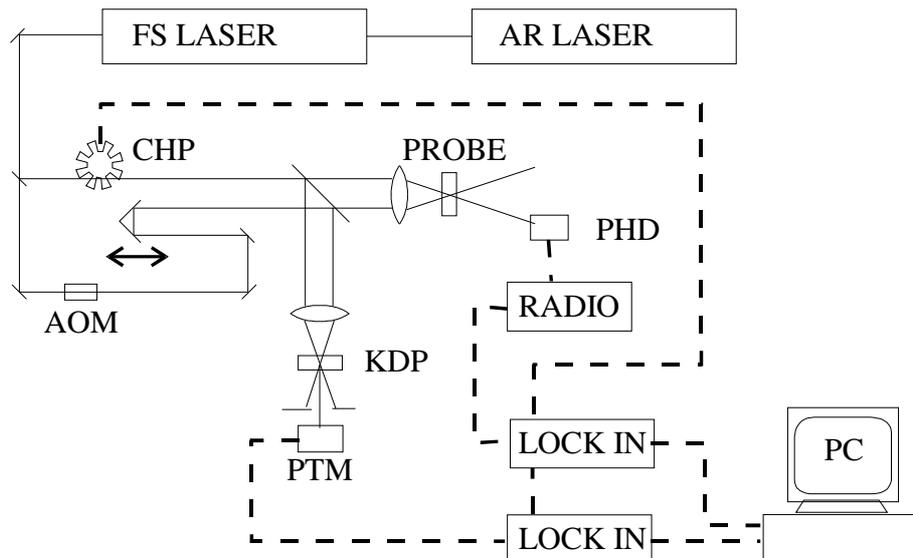


Abb. 4.2.2: Schematische Darstellung zur Messung des Akkumulierten-Phonon-Echos. Durchgezogene Linien stellen den optischen Strahlengang dar, gestrichelte Linien stehen für elektrische Signale. Die Verzögerungsstrecke ist vom PC gesteuert. (AOM = Akusto-optischer Modulator, PHD = Photodiode, PTM = Photomultiplier, KDP = nichtlinearer  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Kristall zur Frequenzverdopplung, CHP = Chopperrad)

Um zu verifizieren, daß es sich bei dem gemessenen Signal tatsächlich um das phasenabhängige Photonen-Echo-Signal und nicht um das populationsabhängige Signal eines einfarbigen Pump-Probe-Experimentes handelt (vgl. Abschnitt. 4.4), wurde die Phasenbeziehung des Pumpstrahles zeitweilig durch die Modulation in einem Travelling-Wave-Modulator gestört. Trotz gleicher Intensitäten und Verzögerungszeiten verschwand in diesem Fall das APE-Signal.

Da für die Systemauflösung nicht die Breite des Intensitätsprofils der Laserpulse sondern die Kohärenzlänge entscheidend ist, wurde der Farbstofflaser nicht auf frequenzlimitierte Pulse optimiert sondern mit sogenannten stochastischen Pulsen betrieben, die sich ausbilden, wenn die Resonatorlänge auf maximale Leistung optimiert wird und zusätzlich die spektrale Bandbreite des Lasers weniger eingeschränkt ist. Als Systemfunktion kann die kohärente Überhöhung der im KDP erzeugten Kreuzkorrelation gemessen werden. Aus Abb. 4.2.3a ist ersichtlich, daß diese über den Faktor 10 schmäler als die Intensitätsverteilung ist. Dieser 200 fs breite Peak wurde zum Entfalten des Abklingens verwendet. In Abb. 4.2.3b ist ein Abklingen des APE-Signals abgebildet, das nach der Entfaltung eine Abklingzeit  $1/2T_2$  von

5,04 ps liefert. Zum Zeitnullpunkt ist das kohärente Artefakt in dieser Messung zu erkennen (durch den größeren Abstand der Meßpunkte wirkt es verbreitert).

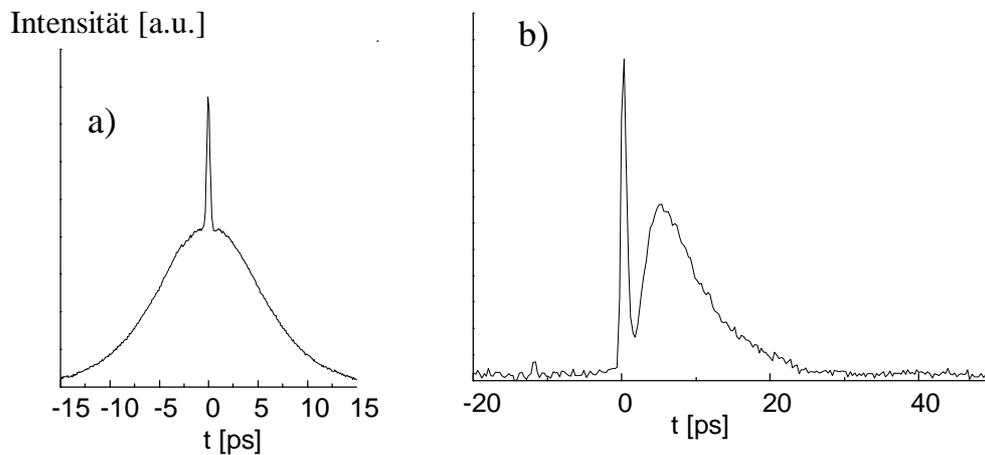


Abb.4.2.3: a) Kreuzkorrelation am KDP und b) Abklingen des APE-Signals bei 601,7 nm. Die Entfaltung mit dem kohärenten Peak der Kreuzkorrelation ergibt eine Zeit  $^{1/2}T_2$  von 5,04 ps.

### 4.3 Dephasierung bei Tieftemperatur

Eine frisch hergestellte  $4 \cdot 10^{-4}$  molare Lösung von TDBC/C8 in 20% Ethylenglykol, 80% H<sub>2</sub>O mit 10 mmol/l NaOH wurde zwischen zwei Abdeckgläschen mit einem inerten Polymerfilm<sup>\*)</sup> als Abstandhalter präpariert. Die Probe wurde in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und dann mit Helium auf 1,5 K heruntergekühlt. Bei konstanter Temperatur von 1,5 K wurde die Dephasierung mittels APE (siehe Abschnitt 4.2) wellenlängenabhängig im Bereich der langwelligen Absorptionsbande gemessen. Die entfaltenen Dephasierungszeiten  $^{1/2}T_2$  sind in Abb. 4.3.1 zusammen mit dem in derselben Probe bei 1,5 K gemessenen Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) dargestellt.

Für Wellenlängen kleiner 587 nm konnte keine Änderung der Abklingzeit mehr aufgelöst werden. Bei Wellenlängen größer 607 nm ließ die mangelnde Stabilität der Probe die bei der niedrigen optischen Dichte notwendige Akkumulationszeit nicht zu.

\*) „Parafilm M“ der Firma American National CAN, Greenwich, CT 06836, USA

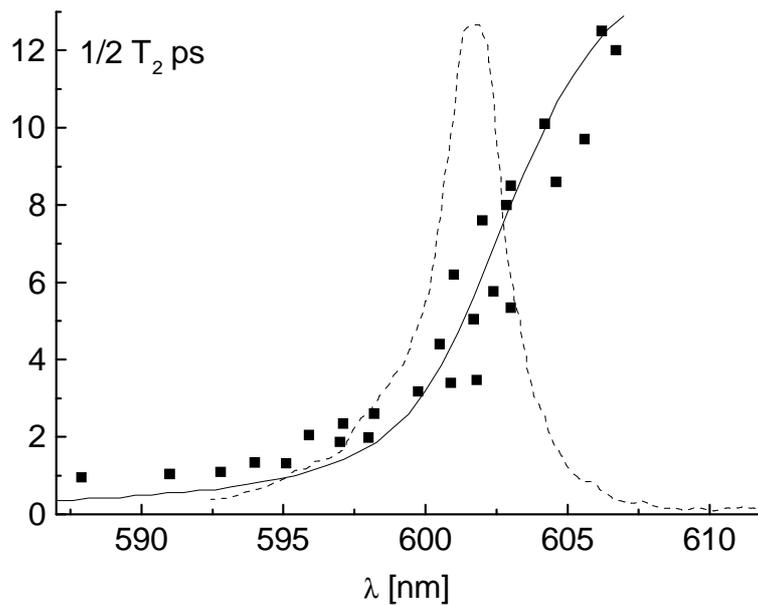


Abb. 4.3.1: Dephasierungszeiten  $1/2 T_2$  bei 1,5 K der Aggregate von TDBC/C8 (Präparation siehe Text) für verschiedene Wellenlängen. Die Linie ist aus Abb. 2.4.4 übernommen und zeigt die berechnete Relaxationslebensdauer der Zustände in der Aggregatbande bezüglich phononengekoppelter Intradbandrelaxation. Gestrichelt dargestellt ist das in der Probe bei gleicher Temperatur gemessene Absorptionsspektrum.

Während an den J-Aggregaten von PIC keine wellenlängenabhängigen Unterschiede in der Dephasierungszeit gefunden werden konnten [De Boer, 1987], zeigen die Ergebnisse in Abb. 4.3.1 eine deutliche Abnahme der Dephasierungszeit bei kürzeren Wellenlängen. Die Dephasierungszeiten entsprechen sowohl in der Tendenz als auch in der Größenordnung denen, die für TDBC in der blauen Flanke der Bande gefunden wurden [Moll, 1995 a, b], konnten jedoch in der vorliegenden Arbeit an TDBC/C8 über die gesamte Absorptionsbande gemessen werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon von Fidler et al. für TC gefunden [Fidler, 1993 a]. Mittels eines Hole-Burning Experimentes konnten Tilgner et al. auch an einem Polysilan zeigen, daß die Dephasierungszeit über das Absorptionsband des exzitonischen Übergangs variiert [Tilgner, 1990; 1992]. Damit scheint die dispersive Dephasierung an exzitonischen Systemen die Regel zu sein. Die Sonderstellung von PIC ist möglicherweise auf den schmalen spektralen Bereich zurückzuführen, über den die Bande optisch zugänglich ist.

Aus der Abnahme der Dephasierungszeit bei kleineren Wellenlängen darf nicht auf eine Abnahme der Strahlungslebensdauer dieser Zustände geschlossen werden. Die Zustände mit der höchsten strahlenden Rate sind an der Bandunterkante zu erwarten, weil sie das größte Übergangsdipolmoment haben (siehe Abb. 2.4.1). Vielmehr liegt die Ursache für die unterschiedlichen Dephasierungszeiten in der Populationsdynamik innerhalb des Bandes: Wie bereits in Abschnitt 2.4 gezeigt wurde, können die exzitonischen Zustände ihre Energie durch Streuung an Phononen innerhalb des Bandes ändern. Dabei verlieren sie ihre Phaseninformation. In Abwesenheit von thermischen Phononen, das heißt bei tiefen Temperaturen, kann diese Dephasierung nur energetisch abwärts gerichtet sein. An der unteren Bandkante haben die Exzitonen keine Möglichkeit zur Relaxation und somit die längste Dephasierungszeit. Die aus dieser phononengekoppelten Intra-bandrelaxation resultierende Relaxationslebensdauer für die exzitonischen Zustände wurde in Abschnitt 2.4 berechnet<sup>\*)</sup> (siehe Abb. 2.4.4). Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb. 4.3.1 als durchgezogene Linie den gemessenen Dephasierungszeiten gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten zeigt, daß  $T_2$  durch Exziton-Phonon-Kopplung beschrieben werden kann.

#### **4.4 Zwei-Farben-Pump-Probe-Spektroskopie**

Bei der Pump-Probe-Spektroskopie wird die Änderung der Absorption eines Laserpulses (Probe) gemessen, die durch die Wechselwirkung eines vorhergehenden Laserpulses (Pump) mit der Farbstoffprobe hervorgerufen wird.

Der Versuchsaufbau ähnelt dem der APE-Messung (siehe Abschnitt 4.2) und wurde mit dem gleichen Lasersystem realisiert. Er ist in Abb. 4.4.1 dargestellt. Für die Zwei-Farben-Pump-Probe-Messung pumpt der Argon-Laser zwei unabhängig in der Wellenlänge einstellbare Farbstofflaser (beide Rhodamin 6G), die auf minimale Pulslänge optimiert sind. Der eine Farbstofflaser liefert die Pumppulse und der andere die Probepulse. Die Pumppulse werden in einem akusto-optischen Modulator (AOM) mit 20.060 MHz intensitätsmoduliert.

---

<sup>\*)</sup> Hierbei wurde der freie Parameter C in Gl. 2.4.4 und die Fluoreszenzlebensdauer  $T_{\text{flu}}$  in Gl. 2.4.5 an die Meßergebnisse angepaßt.

Der Probestrahl wird mit einem Chopperrad Rechteck-moduliert und variabel verzögert, bevor er mit dem Pumpstrahl parallel ausgerichtet und auf die Farbstoffprobe fokussiert wird. Die Messung der Kreuzkorrelation erfolgt simultan an einem ausgekoppelten Anteil der beiden Strahlen. Die Breite der Kreuzkorrelation lag für die Messungen in Abschnitt 4.5 typischerweise bei 10 ps. Die Intensität des Pumpstrahls betrug mit  $10^7$  Photonen pro Puls den doppelten bis zehnfachen Wert des Probestrahls. Nach Durchgang durch die Farbstoffprobe wird der Probestrahl mit einer schnellen Photodiode detektiert. Der Ausgang der Photodiode koppelt mit der Hochfrequenzansteuerung des AOMs bevor er in das Radio eingespeist wird. Dies bewirkt, daß das Radio auf die konstante Phase des Ansteuersignals einloggt und somit positive und negative Signale unterscheidet, die sonst durch die automatische Phasenanpassung des Radios beide als positives Signal detektiert würden. Für die Kopplung der Signale reicht die räumliche Nähe der Hochfrequenzleitungen aus. Am Ausgang des Radios liegt die durch den Pumpstrahl hervorgerufene relative Änderung des Probestrahles an. Streulichtanteile des Pumpstrahls werden durch einen nachgeschalteten Lock-In-Verstärker ausgefiltert.

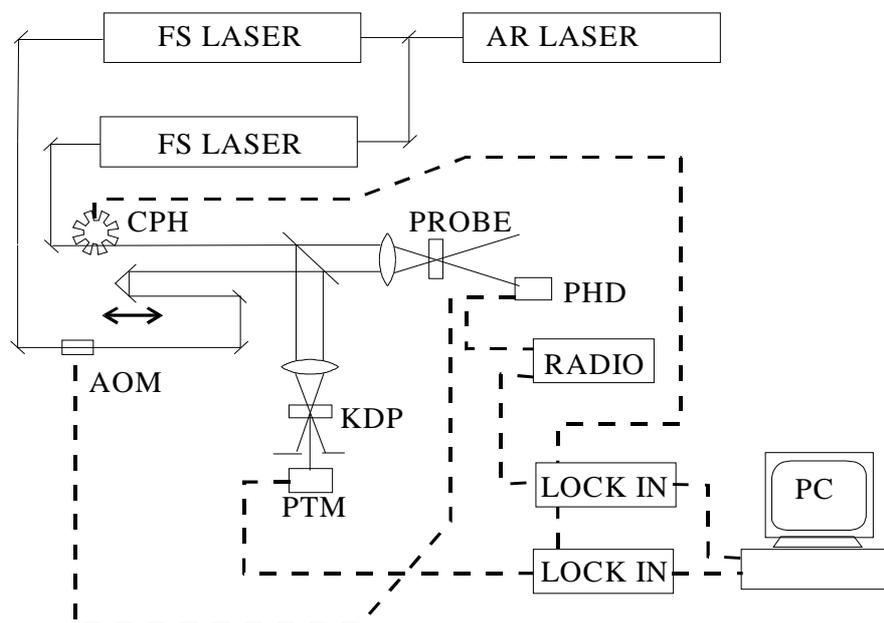


Abb. 4.4.1: Schematische Darstellung zur Zwei-Farben-Pump-Probe-Messung. Durchgezogene Linien stellen den optischen Strahlengang dar, gestrichelte Linien stehen für elektrische Signale. Die Verzögerungsstrecke ist vom PC gesteuert. Die Hochfrequenzansteuerung des AOM koppelt mit dem Eingang des Radios durch räumliche Nähe der Leitungen, Abkürzungen siehe Abb. 4.2.2.

Zum Verständnis der Pump-Probe-Messung soll zunächst der einfache Fall eines Zwei-Niveau-Systems betrachtet werden, bei dem sich beide Laser in Resonanz zur Absorptionswellenlänge befinden. Der Pumpuls erzeugt eine Population im Anregungszustand, die die Absorption des Probepulses gegenüber der Situation ohne Pumpuls herabsetzt. Die erhöhte Transmission des Probepulses wird als Bleichsignal bezeichnet und in dieser Arbeit positiv dargestellt. Zusätzlich zum Bleichen wird das Signal durch stimulierte Emission aus dem angeregten Zustand verstärkt. Durch Aufzeichnen dieses Signals als Funktion der Verzögerung zwischen den Pulsen erhält man den Zerfall der Population des angeregten Zustandes (Abb. 4.4.3). Die Populationslebensdauer  $T_1$  erhält man durch exponentielle Entfaltung des Abklingens mit der Intensitäts-Kreuzkorrelation der beiden Pulse.

Bezieht man weitere Zustände in die Betrachtung ein, erhält das Signal zusätzliche Komponenten für unterschiedliche Pump- und Probenwellenlängen. Für eine konstante Verzögerung von 5 ps ist dafür in Abb. 4.4.2 ein Beispiel gezeigt, bei dem die Wellenlänge des Probelasers von 595 bis 608 nm variiert wurde. Wenn der durch den Pumplaser angeregte Zustand bei der Wellenlänge des Probelasers absorbiert, entsteht eine induzierte Absorption, die als negatives Signal bei 598 nm zu erkennen ist. Zusätzlich tritt bei 601,67 nm eine stimulierte Emission oder eine induzierte Absorption auf. Die Ergebnisse dieser Art von Messungen werden in Abschnitt 4.12 beschrieben.

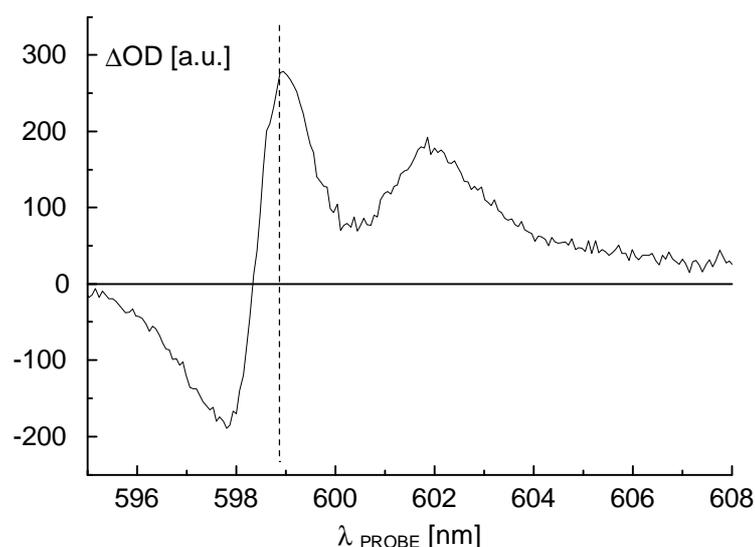


Abb. 4.4.2: Pump-Probe-Spektrum der Aggregate von TDBC/C8 für die Pumpwellenlänge 598,9 nm bei 1,5 K. Die gestrichelte Linie markiert die Pumpwellenlänge.

Um das Abklingen der Population nach der Anregung durch den Pumpuls zu messen (Abschnitt 4.5 und 4.9), wird der Probelaser auf das intensive Bleichsignal langwellig vom Pumplaser eingestellt. Die Abklingfunktion wird mit der Kreuzkorrelation entfaltet. Exemplarisch ist in Abb. 4.4.3 die Abklingfunktion bei 601,65 nm (Pumpwellenlänge 601,3nm) zusammen mit der simultan gemessenen Kreuzkorrelation dargestellt. Das Entfalten dieser Kurve liefert eine Abklingzeit von  $T_1 = 5,17$  ps.

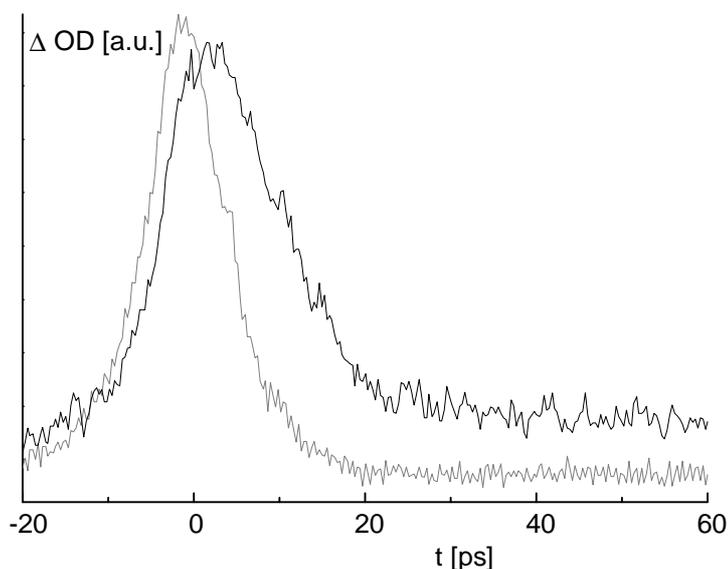


Abb. 4.4.3: Abklingen des Bleichsignals für  $\lambda_{\text{PUMP}} = 601,3$  nm und  $\lambda_{\text{PROBE}} = 601,65$  nm an den Aggregaten von TDBC/C8 bei 1,5 K. Die Entfaltung mit der grau dargestellten Kreuzkorrelation liefert  $T_1 = 5,17$  ps.

#### 4.5 Besetzungslebensdauer bei Tieftemperatur

Eine Aggregatlösung von TDBC/C8 wurde gemäß den Angaben in Abschnitt 4.3 präpariert und auf 1,5 K abgekühlt. Die Besetzungslebensdauer wurde mit Zwei-Farben-Pump-Probe-Technik (siehe Abschnitt 4.4) gemessen und  $T_1$ , wie zu Abb. 4.4.3 beschrieben, ermittelt. In Abb. 4.5.1 sind die bei 1,5 K erhaltenen Zeiten  $T_1$  dargestellt.

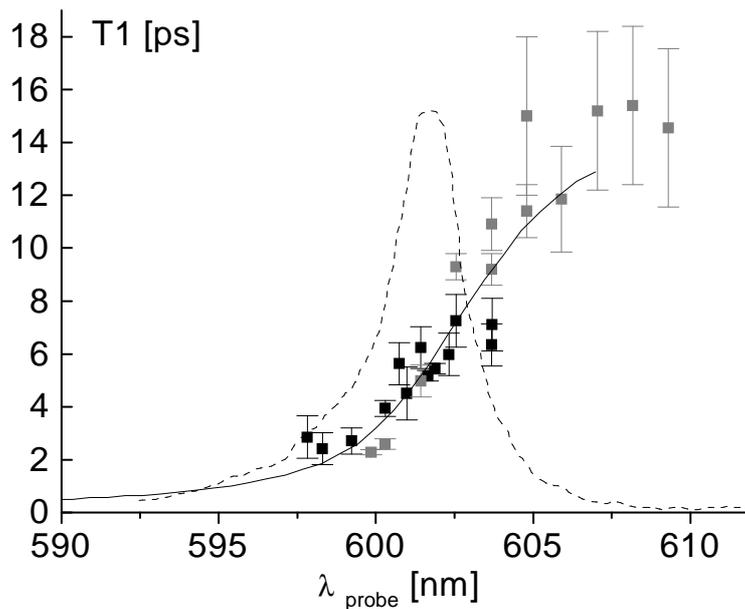


Abb. 4.5.1: Besetzungslbensdauer  $T_1$  aus dem Abklingen der Pump-Probe-Messungen an den Aggregaten von TDBC/C8 bei 1,5 K. Schwarz sind die Messungen für  $\lambda_{\text{PROBE}}$  im rotverschobenen Maximum des Bleichsignals, grau die Messungen für die konstante  $\lambda_{\text{PUMP}} = 599,3$  nm dargestellt. Die gestrichelte Linie ist die Absorption dieser Probe bei 1,5 K. Zum Vergleich mit den Dephasierungszeiten  $1/2 T_2$  ist die durchgezogene Linie aus Abb. 4.3.1 in diese Abbildung übernommen.

Zunächst wurde die Probewellenlänge in dem Maximum des Bleichsignals, 0,5 bis 2 nm über der Pumpwellenlänge gewählt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind schwarz in Abb. 4.5.1 eingetragen. Der meßbare Bereich wurde für Wellenlängen kleiner 598 nm durch die kurzen Abklingzeiten eingeschränkt, die sich nicht mehr mit der Systemantwort entfalten lassen (vgl. Abb. 4.4.3). Bei Wellenlängen größer 604 nm verhindert ein irreversibles Ausbleichen der Probe die Messung. Da keine Abhängigkeit der  $T_1$ -Zeit von der Pumpwellenlänge festgestellt werden konnte, wurde für die Messungen in diesem Bereich die Pumpwellenlänge bei 599,3 nm festgehalten und nur die Probewellenlänge variiert. Um die Zerstörung der Probe zusätzlich zu minimieren, wurde die Intensität des Probenstrahles auf 1/10 der Pumpintensität reduziert. Die dennoch verbleibende irreversible Bleichung der Probe wurde korrigiert, indem aus mehrfachem Wiederholen der Messung der Intensitätsabfall ermittelt und vor dem Entfalten die Daten unter Annahme eines linearen Intensitätsverlustes korrigiert wurden.

Daraus ergeben sich die großen Unsicherheiten (in der Abbildung als Fehlerbalken dargestellt), mit denen die Ergebnisse in diesem Bereich behaftet sind.

Zusammen mit der Besetzungslebensdauer  $T_1$  aus dem Abklingen des Pump-Probe-Signals ist in Abb. 4.5.1 die Linie aus Abb. 4.3.1 zum Vergleich mit den Dephasierungslebensdauern  $1/2T_2$  dargestellt, die über die Beziehung

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2 T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (4.5.1)$$

miteinander verknüpft sind, wobei  $T_2^*$  für die reine Dephasierung ohne Besetzungsverlust steht, die zum Beispiel, wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, durch Streuung an thermischen Phononen hervorgerufen werden kann.

Aufgrund der dispersiven und von der Anregungswellenlänge abhängigen Fluoreszenzlebensdauer, der bei hoher Anregungsenergie temperaturabhängig abweichenden Form der Emissionsbande, sowie des nichtexponentiellen Fluoreszenzabklings haben De Rossi und Mitarbeiter angenommen, daß die Energieleitung in den Aggregaten des TDBC/C8 über Hopping-Prozesse stattfindet [De Rossi, 1998], ähnlich wie sie für die Polymere Poly-Phenylvinyl (PPV) und Poly-Phenyl-Phenylvinyl (PPPV) nachgewiesen wurde [Kersting, 1994; Mollay, 1994]. Für diese inkohärente Energiedissipation wurde ein nichtexponentielles Fluoreszenzabklingen vorhergesagt [Mollay, 1993; Wagersreiter, 1994]. Beim Hopping treten isoenergetische Sprünge auf, bei denen die Besetzungszahl (und damit  $T_1$ ) unbeeinflusst bleibt, während die Phaseninformation der Anregung verloren geht (und dadurch  $T_2$  verkürzt wird). Energieleitung über Hoppingprozesse bewirkt somit eine reine Dephasierung  $T_2^*$  auch bei tiefen Temperaturen, bei denen die reine Dephasierung  $T_2^*$  durch thermische Phononen nicht auftritt. Die in Abb. 4.5.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß  $T_2^*$  für tiefe Temperaturen in Abwesenheit thermischer Phononen verschwindet. Eine inkohärente Energiemigration durch Hoppingprozesse kann somit ausgeschlossen werden. In Abwesenheit thermischer Phononen bewegt sich das Exziton als kohärentes Wellenpaket durch das Aggregat.

#### 4.6 Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung

Ein weiterer Zugang zur Lebensdauer der Exzitonen ist das Abklingen der Fluoreszenz nach optischer Anregung. Die beste Zeitauflösung in der Detektion erreicht man zur Zeit durch Up-Konversion. Hierbei wird die zeitliche Koinzidenz der Fluoreszenzphotonen zu einem variabel verzögerbaren optischen Gatepuls durch Frequenzaddition in einem nichtlinearen Kristall nachgewiesen. Leider ist dafür eine hohe Fluoreszenzintensität pro Fläche notwendig. Bei hoher Anregungsintensität pro Fläche kommt es jedoch in J-Aggregaten zur Exziton-Exziton-Annihilation: Wenn sich auf demselben Aggregatabschnitt zwei Exzitonen begegnen, wird eins von ihnen „vernichtet“, indem ein Zwei-Exzitonen-Zustand mit einer wesentlich höheren Fluoreszenzrate gebildet wird, der sehr kurzlebig wieder in einen Ein-Exziton-Zustand relaxiert [Stiel, 1988; Sundström, 1988; van Burgel, 1994]. Dies verkürzt die beobachtete Fluoreszenzlebensdauer in Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Aus diesem Grund muß die Lichtintensität pro Fläche bei der Untersuchung der Lebensdauer von Exzitonen sehr niedrig gehalten werden, so daß die Up-Konversion als Meßmethode für die Fluoreszenzlebensdauer an J-Aggregaten ausscheidet.

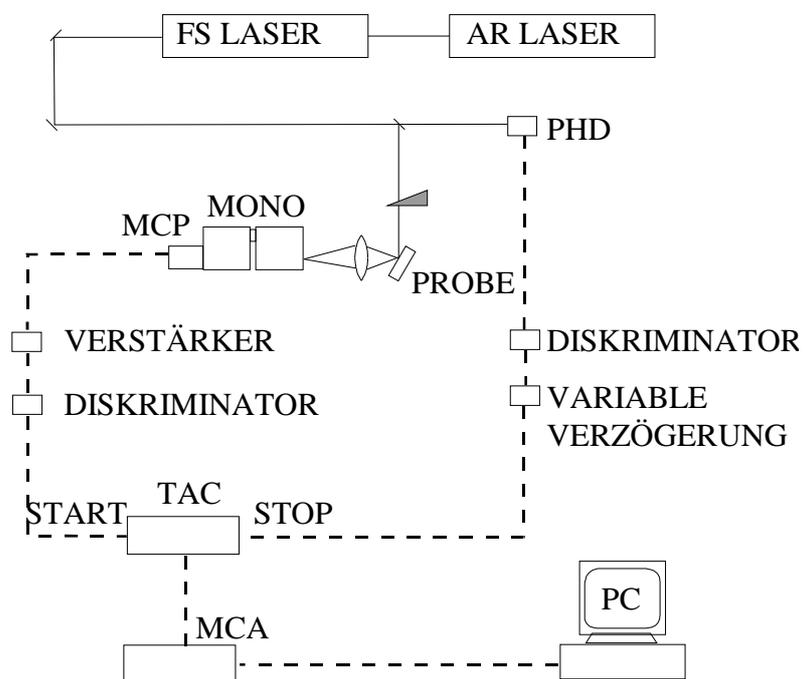


Abb. 4.6.1: Schematischer Aufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung. Durchgezogene Linien stellen den optischen Strahlengang dar, gestrichelte Linien stehen für elektrische Signale (Abkürzungen: MCP = Microchannelplate, PHD = Photodiode, TAC = Time-to-Amplitude Konverter, MCA = Multichannel-Analyzer)

Mit der zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung steht eine Meßmethode zur Verfügung, bei der die Fluoreszenzintensität theoretisch auf ein Photon pro Messung reduziert werden kann, da bei dieser Methode die zeitliche Verzögerung jedes einzelnen detektierten Fluoreszenzphotons elektronisch gemessen und die Häufigkeitsverteilung für die Verzögerungszeiten aufsummiert wird. Dabei kann die Intensität der Fluoreszenz beliebig gering sein, wenn im Ausgleich die Häufigkeitsverteilung über eine lange Meßdauer aufsummiert wird. Die Anregungsintensität wurde bei den Messungen in der vorliegenden Arbeit so klein gehalten, daß weniger als 500 Photonen pro Laserpuls absorbiert wurden. Das entspricht je nach Absorption der Probe  $10^7$  bis  $10^8$  Photonen pro Puls und  $\text{cm}^2$ . (Der Laserstrahl wurde nicht in der Probe fokussiert.)

Eine schematische Darstellung der zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung ist in Abb. 4.6.1 zu sehen. Ein von einem aktiv modengekoppelten Argonlaser gepumpter Farbstofflaser (Rhodamin 6G) stellt Pulse einer Breite von 2 ps zur Verfügung. Ein Teil der Intensität wird zur Anregung der Probe ausgekoppelt. Der Rest wird mit einer schnellen Photodiode (PHD) detektiert und dient als Triggersignal (s.u.). Die Fluoreszenz wird nach Durchgang durch einen subtraktiven Doppelmonochromator mit 2 nm Bandbreite in einem Microchannelplate (MCP) detektiert. Dieser Photomultipliertyp zeichnet sich dadurch aus, daß jedes Fluoreszenzphoton, egal an welchem Ort auf der photosensitiven Fläche es auftritt, nach derselben Verzögerungszeit einen Strompuls auslöst. Dieser Fluoreszenzimpuls wird in einem schnellen Diskriminator zu einem Normpuls geformt. In einem Zeit-Amplitudenwandler (TAC= Time to Amplitude Converter) wird durch den Fluoreszenzimpuls eine schnelle Spannungsrampe  $U(t) = at$  gestartet, welche durch den nächstfolgenden Trigger-Normpuls nach der Zeit  $t_i$  gestoppt wird. Die Pulshöhenverteilung der aufsummierten Ausgangspulse  $U(t_i)$  des Zeit-Amplitudenwandlers wird in einem Vielkanalanalysator (MCA = Multichannel Analyzer) gespeichert. Sie gibt genau die inverse Abklingkurve der Fluoreszenz an, da für jedes Photon die Zeit  $(T-t_i)$  gemessen wurde, wobei  $T$  der Abstand zwischen zwei Anregungspulsen ist. Für die Darstellung werden die Zeiten wieder in die normale Reihenfolge umgerechnet, wie exemplarisch in Abb. 4.6.2 am Fluoreszenzabklingen der Aggregate von TDBC/C8 bei 601,5 nm und 4,5 K dargestellt ist.

Bei dieser Methode muß sichergestellt sein, daß innerhalb der Wiederholrate  $T$  im Mittel deutlich weniger als ein Fluoreszenzphoton detektiert wird. Wenn zwei Photonen innerhalb  $T$

zum Detektor gelangen, wird das zweite ignoriert, da die Spannungsrampe im TAC bereits durch das erste gestartet wurde. Das führt zu einer überproportionalen Registrierung der kurzlebigen Fluoreszenzphotonen und damit zu einer gemessenen Abklingzeit, die gegenüber der tatsächlichen Fluoreszenzlebensdauer verkürzt ist. In den Messungen für die vorliegende Arbeit wurden stets weniger als durchschnittlich 0,02 Photonen pro Laserpuls detektiert.

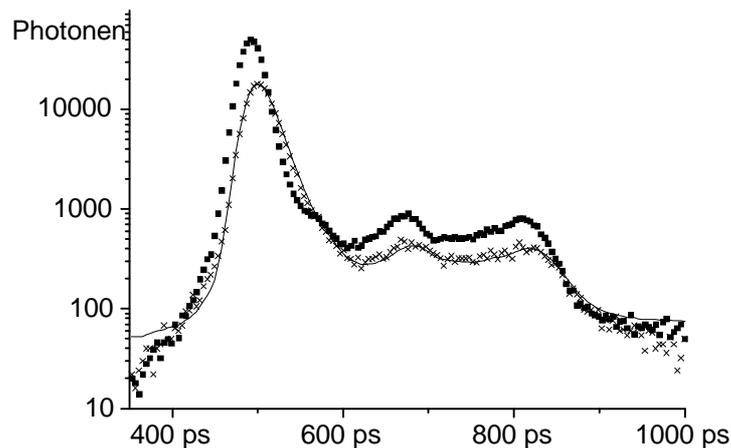


Abb 4.6.2: Fluoreszenzabklingen (Kreuze) der Aggregate von TDBC/C8 bei 601,5 nm und 4,5 K. Die durchgezogene Linie ist die Faltung der Systemfunktion (Quadrate) mit  $\exp(-t/14,2 \text{ ps})$  (Als Beispiel eines Fluoreszenzabklingens mit längerer Lebensdauer siehe Abb. 4.8.1)

Die Zeitauflösung dieser Methode wird im Wesentlichen durch das Microchannelplate und die Diskriminatoren sowie durch die zeitliche Stabilität des Lasersystems bestimmt. Zur Ermittlung kurzer Fluoreszenzlebensdauern muß daher das Abklingen mit der Systemfunktion entfaltet werden, die mit dem an der Probe gestreuten Anregungslicht gemessen wird, indem der Monochromator auf die Anregungswellenlänge eingestellt wird. Die Systemfunktion ist die Antwort des Systems auf nicht verzögerte Photonen und ihre Halbwertsbreite ein Maß für die Zeitauflösung. Abhängig von der Zahl der insgesamt gezählten Photonen und der Form der Systemfunktion kann eine einfache exponentielle Abklingzeit von  $\frac{1}{4}$  der Halbwertsbreite häufig noch sicher ermittelt werden. Bei den Messungen im folgenden Abschnitt 4.7 hat die Systemfunktion typischerweise eine Halbwertsbreite von 32 ps. Sie ist in Abb. 4.6.2 zusammen mit dem Fluoreszenzabklingen dargestellt, dessen exponentielles Entfalten eine Abklingzeit von 14,2 ps ergibt.

#### 4.7 Fluoreszenzlebensdauer bei Tieftemperatur

Eine Aggregatlösung von TDBC/C8 wurde  $10^{-4}$  molar in 20% Ethylenglykol, 80%  $H_2O$  mit  $10^{-2}$  M NaOH frisch hergestellt und zwischen zwei Deckgläschen präpariert, wobei der Abstand zwischen den Gläschen so gering ist, daß die Lösung durch die Kapillarwirkung dazwischen gehalten wird. Die Probe wurde in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und mit Helium auf 4 K abgekühlt. Um Reabsorption der Fluoreszenz zu vermeiden, wurde die optische Dichte im Absorptionsmaximum geringer als 0,3 gehalten und die Fluoreszenz wie in Abb. 4.6.1 gezeigt in Front-Face-Anordnung detektiert. Das Abklingen der Fluoreszenz wurde wie in Abschnitt 4.6 beschrieben mit zeitaufgelöster Einzelphotonenzählung wellenlängenabhängig gemessen. Es wurde so lange akkumuliert, bis mindestens 20000 Photonen im Maximum gezählt waren, jedoch nicht länger als zwei Stunden pro Messung. Die Systemfunktion wurde an der Streuung des Anregungslichtes bei Anregungswellenlänge über einen vergleichbaren Zeitraum wie bei der Fluoreszenzmessung akkumuliert. Exponentielles Entfalten des Abklingens mit der Systemfunktion liefert die Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl}$ . Diese ist wellenlängenabhängig in Abb. 4.7.1 dargestellt.

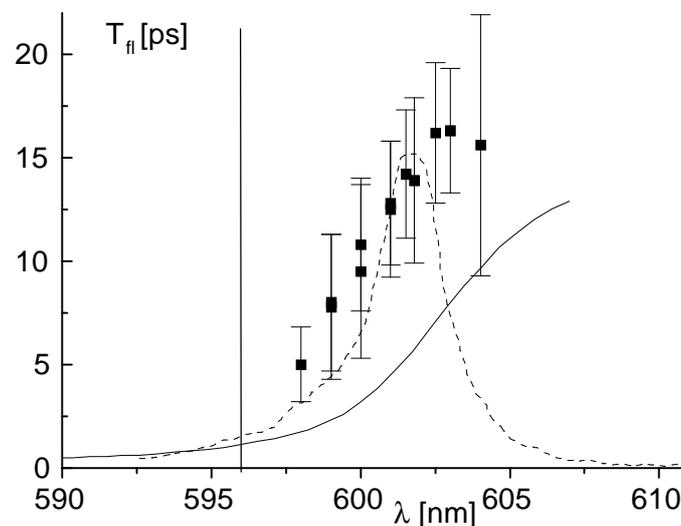


Abb. 4.7.1: Fluoreszenzlebensdauern  $T_{fl}$  der Aggregate von TDBC/C8 ( $10^{-4}$  molar in 20% Ethylenglykol, 80%  $H_2O$ ,  $10^{-2}$  M NaOH) bei 4,5 K. Die Anregungswellenlänge von 596 nm ist als senkrechter Strich markiert. Gestrichelt dargestellt ist das in dieser Probe gemessene Fluoreszenzspektrum. Zum Vergleich mit den Zeiten  $T_1$  ist die Linie aus Abb. 4.5.1 in diese Abbildung übernommen.

Die bei Tieftemperatur gemessenen Abklingkurven lassen sich zwar alle einfach exponentiell anpassen, es wurden aber zwecks einheitlicher Analyse der Messungen über alle Temperaturen auch die Tieftemperaturmessungen mit einer kommerziellen Software [FLA 900] als Lebensdauerverteilung angepaßt (näher beschrieben in Abschnitt 4.8). Die Breite der Verteilung liegt im gesamten Bereich um 4 ps und stellt ein Maß für die Rechenunsicherheit dar. Sie ist in Abb. 4.7.1 als Fehlerbalken dargestellt.

Zum Vergleich mit der Besetzungslebensdauer  $T_1$  ist in Abb. 4.7.1 die Linie aus Abb. 4.5.1 übernommen, die eine gute Anpassung an  $T_1$  und die Dephasierungszeit  $\frac{1}{2} T_2$  ist. Die Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl}$  sollte eigentlich exakt die Besetzungslebensdauer  $T_1$  wiedergeben. Es zeigt sich in Abb. 4.7.1 jedoch eine deutliche Diskrepanz zwischen der mit der zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung gemessenen Fluoreszenzlebensdauer und der Populationslebensdauer aus der Zwei-Farben-Pump-Probe-Messung.

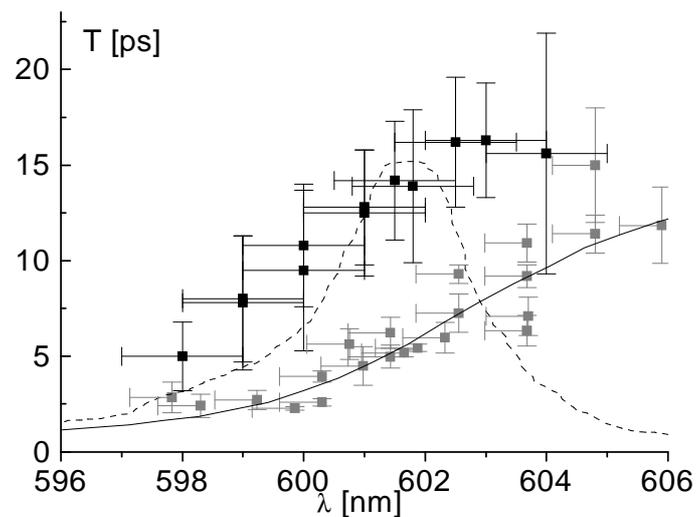


Abb. 4.7.2: Gegenüberstellung der Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl}$  (schwarz) und der Populationslebensdauer  $T_1$  (grau) bei Tieftemperatur. Die waagerechten Fehlerbalken an den Werten der Fluoreszenzlebensdauer zeigen die Bandbreite des Monochromators bei der Messung. Die waagerechten Balken an den Werten der Populationslebensdauer zeigen die Unsicherheit infolge der unterschiedlichen Verschiebung der Absorptionsenergien beim Einfrieren mehrerer Proben (senkrechte Fehlerbalken wie in Abb. 4.5.1 bzw. 4.7.1). Gestrichelt dargestellt ist das Fluoreszenzspektrum aus Abb. 4.7.1.

Zur Diskussion möglicher Meßfehler sind in Abb. 4.7.2  $T_{fl}$  und  $T_1$  einander gegenübergestellt. Grundsätzlich sind zwei Proben bei Tieftemperatur auf Grund der unterschiedlichen Verschiebung der Übergangsenergie beim Abkühlen (siehe Abschnitt 4.1) nicht unbedingt miteinander vergleichbar. In diesem Fall ist aber die Verschiebung der Aggregatbanden ähnlich, da für die Probe in Abb. 4.7.1 das Fluoreszenzmaximum bei 601,5 nm liegt und die Probe, an der die Dephasierung und die Besetzungslebensdauer gemessen wurden, ihr Absorptionsmaximum bei 601,7 nm hat. Absorptions- und Emissionsbande liegen bei diesen Temperaturen deutlich weniger als 1 nm auseinander, weswegen die vergleichende Darstellung auf einer gemeinsamen Wellenlängenskala gerechtfertigt ist. Die zusätzliche Wellenlängenunsicherheit ist in Abb. 4.7.2 durch einen waagerechten Fehlerbalken von 0,7 nm an den Werten für  $T_1$  dargestellt. Die Bandbreite des Monochromators bei der Messung der Fluoreszenzlebensdauer ist als waagerechter Fehlerbalken an den Werten für  $T_{fl}$  aufgetragen. Auch unter Berücksichtigung der Unsicherheit in der Bestimmung der Populationslebensdauer (senkrechter Fehlerbalken an  $T_1$ ) ist die Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl}$  signifikant größer als die Populationslebensdauer  $T_1$ . Dies ist in Abb. 4.7.2 besonders im Bereich zwischen 601 und 602 nm zu erkennen, in dem die Zwei-Farben-Pump-Probe Messung mit geringen Unsicherheiten möglich war.

Schon an TDBC wurde in vergleichbarer Weise ein langsames Fluoreszenzabklingen gemessen als nach der Besetzungslebensdauer zu erwarten ist [Moll, 1995 *b*]. Eine ähnliche Diskrepanz wird auch bei den Tieftemperaturmessungen an TC deutlich [Fidder, 1993 *a,b*], wenn man die im Emissionsmaximum bei 602 nm gemessene Fluoreszenzlebensdauer von 18 ps mit der Dephasierungszeit bei dieser Wellenlänge von 14 ps vergleicht. Eine Erklärung dieser Diskrepanz wurde bisher nicht gegeben.

Sämtliche Relaxationen innerhalb des Exzitonenbandes wirken sich auf  $T_{fl}$  und  $T_1$  gleichermaßen aus. Falls die Fluoreszenz der einzige Relaxationskanal aus dem Exzitonenband in den Grundzustand ist, muß das Abklingen der Fluoreszenz exakt dem Abklingen der Besetzung des angeregten Zustands folgen. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied ist, daß es innerhalb des Ensembles bestimmte Aggregate gibt, bei denen die Lebensdauer  $T_1$  durch die Gegenwart eines Zwischenzustandes an einer Störstelle verkürzt ist. Die Fluoreszenz dieser Aggregate ist gelöscht und somit tragen sie nicht zur Messung der zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung bei. In die Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl}$  geht daher nur

die unverkürzte Fluoreszenz der Aggregate ohne Störstelle ein. Bei der Messung der Besetzungslbensdauer  $T_1$  mittels Zwei-Farben-Pump-Probe-Messungen werden dagegen alle Aggregate berücksichtigt und demzufolge eine verkürzte Lebensdauer gefunden. Mit dieser Interpretation ist allerdings nicht vereinbar, daß in Abschnitt 4.1 100% Fluoreszenzquantenausbeute bei Tieftemperatur angenommen wurde.

#### 4.8 Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer

Während sich das Fluoreszenzabklingen bei Tieftemperatur monoexponentiell beschreiben läßt (siehe Abschnitt 4.7), führt bei höheren Temperaturen weder eine Anpassung mit einem, noch mit mehreren Exponenten zu befriedigenden Ergebnissen. Auch eine Lebensdauerverbreiterung der Form  $\exp(-t/T_0)^c$  beschreibt die Messungen nicht. Daher wurde das Fluoreszenzabklingen als kontinuierliche Lebensdauerverteilung angepaßt [FLA 900]. Das Ergebnis dieser Entfaltung sind ein oder mehrere Lebensdauerschwerpunkte mit jeweils dazugehöriger Breite der Verteilung. In Abb 4.8.1 ist als Beispiel das Fluoreszenzabklingen der Aggregate von TDBC/C8 bei Raumtemperatur dargestellt.

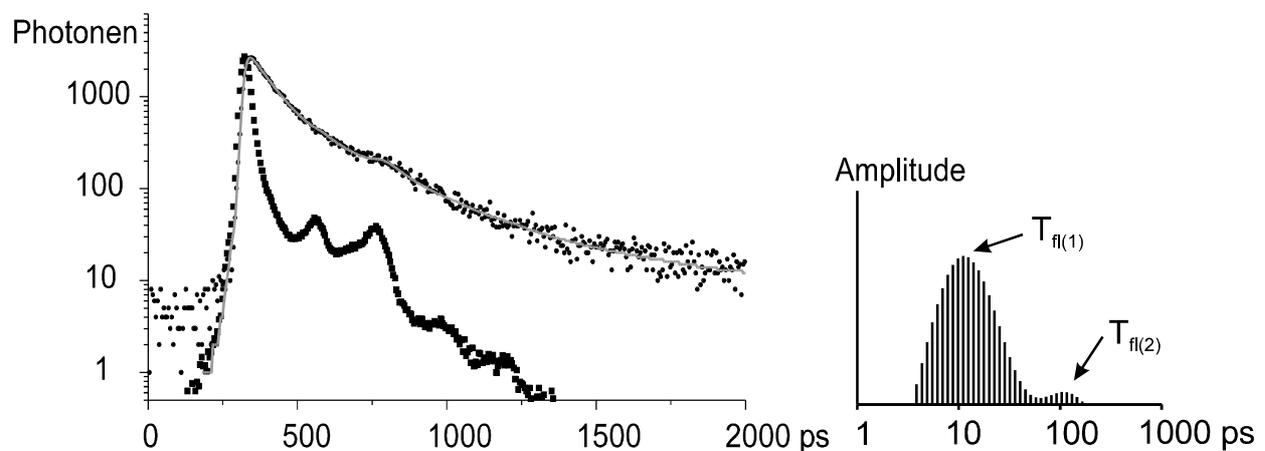


Abb. 4.8.1: Fluoreszenzabklingen der Aggregate von TDBC/C8 ( $10^{-4}$  molar in 20% Ethylenglykol, 80%  $H_2O$ ,  $10^{-2}$  M NaOH) bei Raumtemperatur, gemessen im Fluoreszenzmaximum bei 605 nm. Links ist die Abklingkurve und die Systemfunktion dargestellt. Die Linie zeigt die Anpassung mit der rechts abgebildeten Lebensdauerverteilung.

Das Abklingen in Abb. 4.8.1 links zeigt in halblogarithmischer Auftragung in keinem Bereich einen geraden Verlauf, wie es für ein monoexponentielles Verhalten zu erwarten ist.

Zumindest im sehr frühen und im sehr späten Zeitbereich, in denen die Nebenmaxima der Systemfunktion keine Rolle spielen, könnte man ein monoexponentielles Verhalten an einem geraden Verlauf schon an den links dargestellten Rohdaten erkennen. Dieses nichtexponentielle Abklingen drückt sich nach der Entfaltung in der sehr breiten Lebensdauervertelung um das Maximum  $T_{fl(1)}$  bei 25 ps in Abb 4.8.1 rechts aus. Neben  $T_{fl(1)}$  weist die Lebensdauervertelung noch ein zweites Maximum jenseits von 100 ps auf. Der Anteil dieser Komponente  $T_{fl(2)}$  am Abklingen wird in der Abb. 4.8.1 rechts durch die halblogarithmische Darstellung unterschätzt. Im abgebildeten Fall beträgt er 18%. Diese zweite Komponente  $T_{fl(2)}$  in der Fluoreszenzlebensdauervertelung taucht erst in den Messungen bei Temperaturen oberhalb von 50 K auf. Ihr Maximum liegt bei ca. 250 ps. Dieser Wert variiert jedoch bei den einzelnen Messungen unsystematisch zwischen 80 und 300 ps. Dagegen nimmt der prozentuale Anteil dieser Komponente am Abklingen eindeutig mit der Temperatur zu. Dies ist in Abb. 4.8.2 für die Messung im jeweiligen Fluoreszenzmaximum (temperaturabhängige Verschiebung der Bande siehe Abschnitt 4.1) dargestellt.

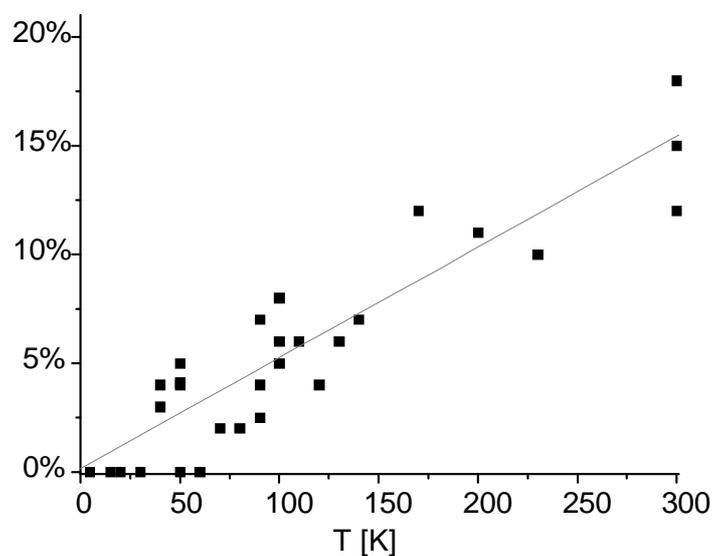


Abb. 4.8.2: Anteil der 250 ps Lebensdauer  $T_{fl(2)}$  am Fluoreszenzabklingen im Emissionsmaximum der Aggregate von TDBC/C8 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linie ist eine Anpassung per Augenmaß.

Das Verhältnis von  $T_{fl(1)}$  zu  $T_{fl(2)}$  hängt außerdem von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes ab. In der roten Flanke der Emissionslinie ist der Anteil von  $T_{fl(2)}$  ca. 1,5 mal so hoch wie in der blauen. Eine mögliche Erklärung für diese zweite Lebensdauer wäre ein nichtstrahlender

Trap-Zustand unterhalb des Exzitonenbandes, in dem die Anregungsenergie zwischengespeichert werden kann. Bei hohen Temperaturen kann dieser Zustand verzögert mit  $T_{fl(2)}$  durch Phononen wieder in das Exzitonenband angehoben werden und zur Fluoreszenz beitragen. Bei niedrigen Temperaturen dagegen besteht diese Möglichkeit nicht und Anregungen, die in diesen Trap-Zuständen gefangen werden, tragen nicht zur Fluoreszenz bei. Dieser hypothetisch angenommene Zustand könnte auch die Ursache für die Diskrepanz zwischen der Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl(1)}$  und der Besetzungslebensdauer  $T_1$  bei Tieftemperatur sein (vgl. Abschnitt 4.7) und an Störstellen im Aggregat ähnlich den in Abschnitt 3.5 diskutierten Knickstellen lokalisiert sein, die unter hohem Druck gefunden wurden.

Die kürzerlebige Komponente  $T_{fl(1)}$  hat einen wesentlich größeren Anteil am Fluoreszenzabklingen und verhält sich bei tiefen Temperaturen analog zur Besetzungslebensdauer  $T_1$  (siehe Abb. 4.7.2). Ihre Temperaturabhängigkeit soll im Folgenden diskutiert werden.

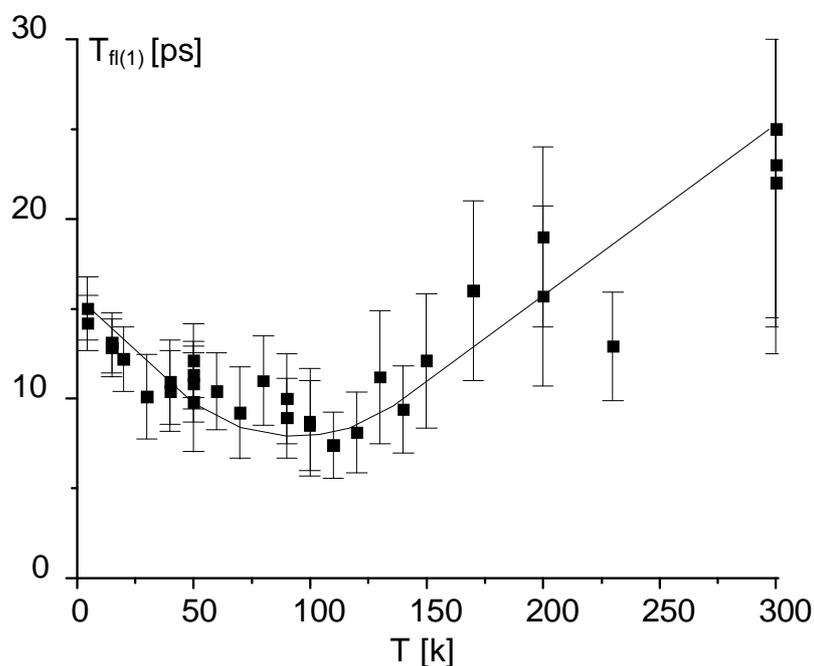


Abb. 4.8.3: Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl(1)}$  im Fluoreszenzmaximum (601 nm bei 4 K bis 606 nm bei 300 K) mit 596 nm Anregungswellenlänge. Die vertikalen Balken geben die Breite der Verteilung an. Die Linie ist eine Anpassung per Augenmaß, sie dient dem Vergleich mit Abb. 4.8.4.

Um die Fluoreszenz jeweils im Emissionsmaximum messen zu können, wurde die Detektionswellenlänge von 601 nm bei Tieftemperatur bis 605 nm bei Raumtemperatur variiert. Das Ergebnis ist in Abb 4.8.3 dargestellt. Ausgehend von tiefen Temperaturen fällt die Fluoreszenzlebensdauer um etwa die Hälfte mit einem Minimum bei ca. 100 K ab. Bei weiter ansteigender Temperatur nimmt die Fluoreszenzlebensdauer wieder zu, wobei sie bei 200 K den Tieftemperaturwert erreicht. Bei Raumtemperatur ist die Fluoreszenzlebensdauer der Aggregate von TDBC/C8 wesentlich größer als bei Tieftemperatur, was auch im Vergleich der Abbildungen 4.6.2 und 4.8.1 schon an den Rohdaten der Abklingkurven deutlich zu erkennen ist.

Um auszuschließen, daß die Variation der Detektionswellenlänge die Tendenz verfälscht, wurde eine zweite Meßreihe bei der konstanten Fluoreszenzwellenlänge 610 nm durchgeführt. Hierbei mußte jedoch wegen der geringen Fluoreszenzintensität mit einer um zwei Größenordnungen höheren Anregungsleistung und zur Unterdrückung des gestreuten Lichtes mit einem größeren spektralen Abstand der Anregungswellenlänge gemessen werden.

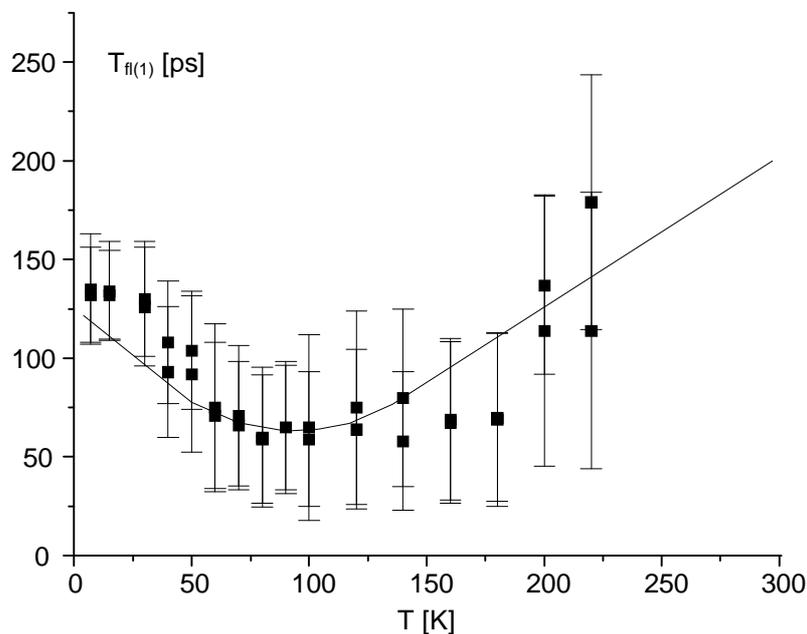


Abb. 4.8.4: Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fit(1)}$  bei 610 nm Emissionswellenlänge und 582 nm Anregungswellenlänge. Die vertikalen Balken geben die Breite der Verteilung an. Die Linie entspricht der Linie in Abb. 4.8.3 multipliziert mit 8.

Wie in Abb. 4.8.4 gezeigt ist, weist trotz dieser Unterschiede die weit in der roten Flanke gemessene Fluoreszenzlebensdauer einen analogen Temperaturverlauf zu der im Emissionsmaximum gemessenen auf. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.7 ist die Fluoreszenzlebensdauer in der roten Flanke deutlich länger als im Maximum. Um dennoch den Temperaturverlauf beider Meßserien vergleichen zu können, ist die Linie, mit der  $T_{fl(1)}$  im Emissionsmaximum angepaßt wurde (Abb. 4.8.3) in die Abbildung 4.8.4 (Messung in der roten Flanke) mit dem Faktor 8 multipliziert eingefügt worden.

Wie in Abschnitt 2.5 erläutert wurde, nimmt die Strahlungslebensdauer für einen exzitonischen Zustand bei durch niedrigere Temperatur vergrößerter Delokalisierung ab (vgl. auch Abb. 2.4.1). Dieses Verhalten ist gegenläufig zu der normalerweise an Molekülen beobachteten Fluoreszenz, deren Lebensdauer beim Abkühlen infolge des Einfrierens thermisch aktivierter Konkurrenzprozesse zunimmt. Offensichtlich wird das durch die Linie in den Abbildungen 4.8.3 und 4.8.4 verdeutlichte Temperaturverhalten der Lebensdauer  $T_{fl(1)}$  von beiden entgegengesetzten Tendenzen beeinflusst.

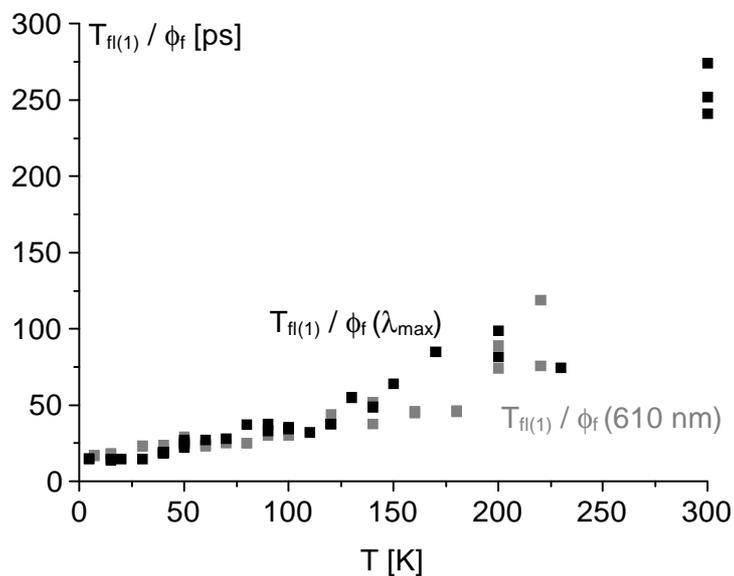


Abb. 4.8.6: Temperaturverhalten der gegen die Quantenausbeute korrigierten natürlichen Strahlungslebensdauer  $T_{fl(1)}/\phi_f$  im Fluoreszenzmaximum (schwarze Quadrate). Die Werte für die Lebensdauer in der roten Flanke bei 610 nm (graue Quadrate) sind durch 8 geteilt.

Korrigiert man mit Hilfe der Fluoreszenzquantenausbeute aus Abb. 4.1.5 die gemessene Fluoreszenzlebensdauer gegen die Lebensdauerverkürzung durch nichtstrahlende Relaxationskanäle, so zeigt die resultierende natürliche Strahlungslebensdauer über den gesamten Temperaturbereich ein einheitliches fallendes Verhalten mit abnehmender Temperatur, wie in Abb. 4.8.6 dargestellt ist.

Die Breite der Lebensdauerverteilung, die in Abb. 4.8.3 und 4.8.4 als senkrechte Balken dargestellt ist, nimmt kontinuierlich mit der Temperatur zu. Vergleicht man den temperaturabhängigen Gang dieser Breite mit der temperaturabhängigen natürlichen Strahlungslebensdauer aus Abb. 4.8.6, so sieht man, daß beide die gleiche Tendenz haben (siehe Abb. 4.8.7). Die Breite der Fluoreszenzlebensdauerverteilung beträgt für alle Temperaturen etwa 10% der natürlichen Strahlungslebensdauer. Daher liegt es nahe, diese Verbreiterung einem heterogenen Ensemble von Aggregaten in der Probe zuzuschreiben, die sich untereinander dadurch unterscheiden, daß sie bei gleicher Temperatur eine unterschiedliche Größe der Delokalisationsdomäne und somit eine unterschiedliche Strahlungslebensdauer haben.

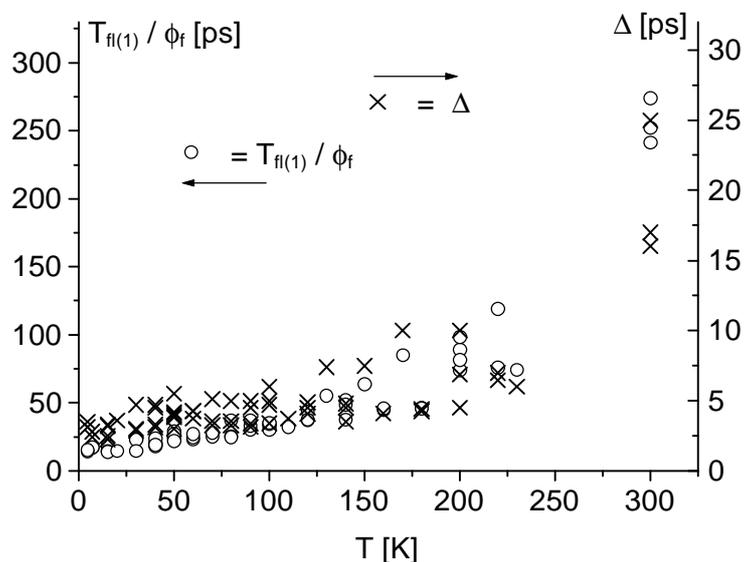


Abb 4.8.7: Gegenüberstellung der natürlichen Strahlungslebensdauer (Kreise) und der Breite der Lebensdauerverteilung (Kreuze).

Nach Gleichung 2.4.3 läßt sich aus der Änderung der Fluoreszenzlebensdauern der Temperaturverlauf der Größe der Delokalisationsdomäne ( $N$ ) berechnen:

$$\frac{1}{T_{fluo,Aggregat}} \propto N \frac{1}{T_{fluo,Monomer}} \quad (4.8.1)$$

Dies ist in Abb. 4.8.8 illustriert.  $N$  steigt nach dieser Berechnung bei Abkühlen auf Temperaturen nahe Null ungefähr auf das Zwanzigfache des Wertes bei Raumtemperatur an.

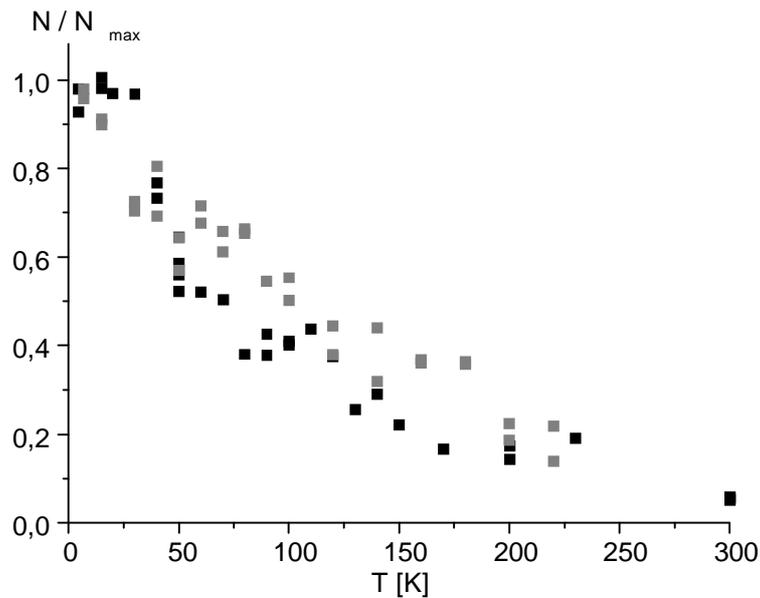


Abb. 4.8.8: Temperaturabhängigkeit der Größe der Delokalisationsdomäne ( $N$ ) abgeschätzt nach Gleichung 4.8.1 aus der natürlichen Fluoreszenzlebensdauer aus Abb. 4.8.6 (schwarz: Messung im Emissionsmaximum, grau: Messung bei 610 nm).

Diese Berechnung ist jedoch nur als grobe Abschätzung anzusehen. Die in Abschnitt 2.5 beschriebene Exziton-Phonon-Kopplung kann bei hohen Temperaturen zu einer Besetzung von Zuständen weiter im Inneren des Exzitonbandes führen, die bei gleicher Größe der Delokalisationsdomäne eine wesentlich kleinere Fluoreszenzrate haben. Durch diesen Effekt wird die Fluoreszenzlebensdauer bei hohen Temperaturen zusätzlich verlängert, wodurch die Änderung von  $N$  in Abb. 4.8.8 überschätzt wird.

Für die Angabe der absoluten Größe  $N$  der Delokalisationsdomäne ist die Interpretation der Messung im Emissionsmaximum am sinnvollsten, da sie die Eigenschaften der Mehrzahl der Anregungen wiedergibt. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die gemessene Fluoreszenzlebensdauer durch die Intrabandrelaxation gegenüber der zugrundeliegenden

Strahlungslebensdauer verkürzt ist. Für Tieftemperatur wurde in Abschnitt 2.4 die Dispersion der Besetzungslebensdauer aufgrund der Intradbandrelaxation simuliert. Eine Anpassung an die in Abschnitt 4.3 gemessenen Werte ergab eine Fluoreszenzlebensdauer  $T_{\text{fluo, Aggregat}} = 20 \text{ ps}$  (Simulation siehe Abb. 2.4.4, Vergleich mit der Messung siehe Abb. 4.5.1). Im Vergleich zu der natürlichen Strahlungslebensdauer  $T_{\text{fluo, Monomer}} \approx 3,2 \text{ ns}$  [De Rossi, 1996 c] folgt aus Gleichung 4.8.1 die Größe der Delokalisationsdomäne  $N \approx 160$  Moleküle bei Tieftemperatur. Dieser aus der Messung der Besetzungslebensdauer ermittelte Wert muß aber aufgrund der ungeklärten Diskrepanz zwischen Besetzungslebensdauer und Fluoreszenzlebensdauer (siehe Abb. 4.7.2) um den Faktor 2 bis 3 nach unten korrigiert werden, so daß größenordnungsmäßig für die TDBC/C8-Aggregate von einer ähnlichen Größe der Delokalisationsdomäne ausgegangen werden kann wie bei TDBC-Aggregaten, bei denen  $N \approx 15$  bei Raumtemperatur [van Burgel, 1995] und  $N \approx 40$  bei Tieftemperatur [Moll, 1995 a] gefunden wurde.

#### **4.9 Temperaturabhängigkeit der Besetzungslebensdauer**

Die Fluoreszenzintensität ist proportional zur Anzahl der angeregten Zustände. Folglich sollte sich die Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzabklingens auch in der Besetzungslebensdauer widerspiegeln, die in Zwei-Farben-Pump-Probe Messungen wie in Abschnitt 4.4 beschrieben ermittelt wird.

Eine wie in Abschnitt 4.5 präparierte und auf 1,5 K abgekühlte Aggregatlösung von TDBC/C8 wurde in 50 K Schritten erwärmt. Um bei der zu erwartenden Verkürzung der Besetzungslebensdauer gegenüber den Tieftemperaturwerten in Abb. 4.5.1 noch im Bereich der experimentell möglichen Zeitauflösung zu bleiben, wurde mit 604 nm eine Wellenlänge in der roten Flanke der Absorptionsbande gewählt, wo die Besetzungslebensdauer größer ist. Der geringen Stabilität der Probe in diesem Bereich wurde mit einer Pumpwellenlänge von 598,5 nm in der blauen Flanke und einer sehr geringen Intensität des Probenstrahls von  $5 \cdot 10^5$  Photonen pro Puls begegnet. Bei ca. 180 K ist das Lösungsmittel kristallisiert, so daß weitere Messungen nicht möglich waren. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wurden die Aggregate in der dann flüssigen Phase zunehmend durch die Messung irreversibel zerstört, so daß das Abklingen der Besetzungslebensdauer nicht mehr aufgelöst werden konnte. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 4.9.1 dargestellt. Zum Vergleich ist die Linie aus Abb. 4.8.3 in die Darstellung übernommen, die den Temperaturverlauf der

Fluoreszenzlebensdauer im Emissionsmaximum wiedergibt. Aus der Streuung der Ergebnisse bei gleicher Temperatur ist die Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung der Besetzungslebensdauer abzulesen, die bereits in Abschnitt 4.5 diskutiert wurde.

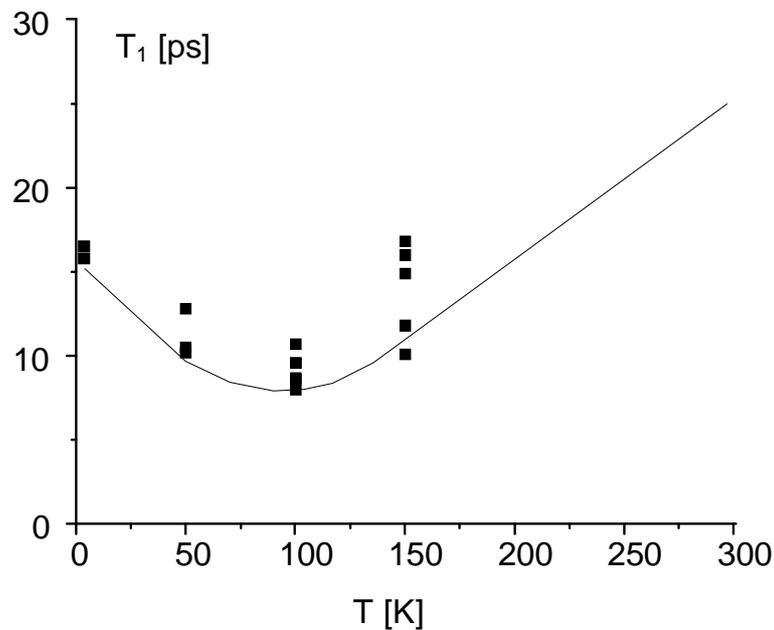


Abb. 4.9.1: Besetzungslebensdauer  $T_1$  aus Pump-Probe-Messungen mit  $\lambda_{\text{PUMP}} = 598,5\text{nm}$  und  $\lambda_{\text{PROBE}} = 604\text{nm}$ . Die Linie entspricht der Linie in Abb. 4.8.3

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, bestätigt die Pump-Probe-Messung den zunächst fallenden und dann steigenden Verlauf der Besetzungslebensdauer mit der Temperatur, der in Abschnitt 4.8 für das Fluoreszenzabklingen gefunden wurde. Dieser Verlauf konnte auf die beiden gegensätzlich wirkenden Temperatureinflüsse beim Erwärmen, einerseits die sinkende Fluoreszenzquantenausbeute und andererseits die abnehmende Delokalisierung, zurückgeführt werden.

#### 4.10 Temperaturabhängigkeit der Dephasierungszeit

Aufgrund der Streuung an thermischen Phononen ist für die Dephasierungszeit der Exzitonen eine zur Besetzungslebensdauer abweichende Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Während die temperaturunabhängige Relaxation unter spontaner Phononenemission nach Abschnitt 2.4 nur energetisch abwärts gerichtet ist und sich dadurch auf Besetzungslebensdauer und Dephasierungszeit gleichermaßen auswirkt, ist die temperaturabhängige Streuung an thermischen Phononen nach Abschnitt 2.5 sowohl mit einem Energiegewinn als auch mit einem Energieverlust für das Exziton möglich. Dadurch gleicht sich der Einfluß auf die Besetzungslebensdauer teilweise aus, während die Phaseninformation bei jedem Streuprozess zerstört wird. Dies sollte in einem abweichenden Temperaturverlauf der Dephasierungszeit  $T_2$  von der Besetzungslebensdauer  $T_1$  zu erkennen sein.

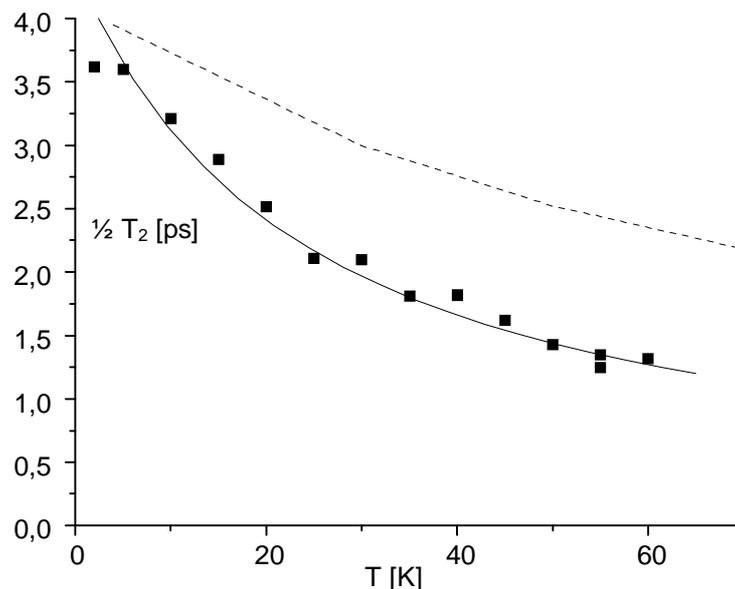


Abb 4.10.1: Temperaturabhängigkeit der Dephasierungszeit  $\frac{1}{2} T_2$  gemessen bei 599,7 nm. Die gestrichelte Linie entspricht der Linie aus Abb. 4.9.1 multipliziert mit 0,26 und stellt die Temperaturabhängigkeit der Besetzungslebensdauer  $T_1$  dar. Die durchgezogene Linie entspricht der linearen Anpassung an die mit  $T_2$  verknüpften homogenen Linienbreite in Abb 4.10.2.

Leider war es nicht möglich, die Bestetzungslebensdauer  $T_1$  mittels Pump-Probe-Technik und die Dephasierungszeit  $T_2$  mittels akkumuliertem Photonen Echo bei der gleichen Wellenlänge temperaturabhängig zu messen. Die Dephasierung mußte wegen der schnellen Zersetzung der

Probe bei Bestrahlen in der roten Flanke gerade bei höheren Temperaturen in der blauen Flanke bei 599,7 nm gemessen werden. Die Aggregatlösung von TDBC/C8 wurde gemäß dem Abschnitt 4.3 präpariert und auf 1,5 K abgekühlt. Anschließend wurde die Probe auf die zu messenden Temperaturen erwärmt. Die Messung wurde bei 60 K abgebrochen, da die Dephasierungszeit für höhere Temperaturen die Zeitauflösung des Experimentes unterschreitet. Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 4.10.1 dargestellt.

Um  $T_1$  und  $T_2$  miteinander vergleichen zu können, wurden für die Darstellung in Abb 4.10.1 die Linie, die den Verlauf der Besetzungslebensdauer  $T_1$  in Abb. 4.9.1 wiedergibt so skaliert, daß die Werte bei Tieftemperatur mit  $\frac{1}{2} T_2$  übereinstimmen. Dies ist gerechtfertigt, da für Tieftemperatur  $T_1$  und  $\frac{1}{2} T_2$  für alle Wellenlängen übereinstimmen (siehe Abschnitt 4.5 ) und die relative Änderung von  $T_1$  mit der Temperatur für alle Wellenlängen gleich ist, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer geschlossen werden konnte (siehe Abschnitt 4.8).

Aus Abb. 4.10.1 ist ersichtlich, daß für höhere Temperaturen eine reine Dephasierung  $T_2^*$  nach Gleichung 4.5.1 als Differenz zwischen der Besetzungslebensdauer  $T_1$  und der halben Dephasierungszeit  $\frac{1}{2} T_2$  auftritt. Die Besetzungslebensdauer  $T_1$  (Abschnitt 4.9) sowie die Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fl(1)}$  (Abschnitt 4.8) nehmen in allen Messungen beim Erwärmen auf 60 K nur um  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  ab, während  $T_2$  im gleichen Temperaturbereich um fast  $\frac{2}{3}$  abnimmt. Dieser Unterschied ist bei allen zu berücksichtigenden Meßunsicherheiten signifikant. Um zu überprüfen, ob die beobachtete reine Dephasierung  $T_2^*$  auf die erwartete Streuung an thermischen Phononen nach Abschnitt 2.5 zurückzuführen ist, ist die aus  $T_2$  berechnete homogene Linienbreite nach  $\Gamma_{\text{hom}} = (\pi c T_2)^{-1}$  in Abb. 4.10.2 aufgetragen.

Wie in Abschnitt 2.5 erwähnt ist (siehe Abb. 2.5.1), wurde eine ähnliche lineare Abhängigkeit der homogenen Linienbreite von der Temperatur schon für andere J-Aggregate gefunden, die jeweils keine Aufspaltung des Absorptionsspektrums zeigen und als lineare Ketten beziehungsweise in Mauerwerkstruktur angeordnet sind. Für diese konnte die temperaturabhängige Dephasierung auf lineare Exziton-Phonon-Kopplung zurückgeführt werden.

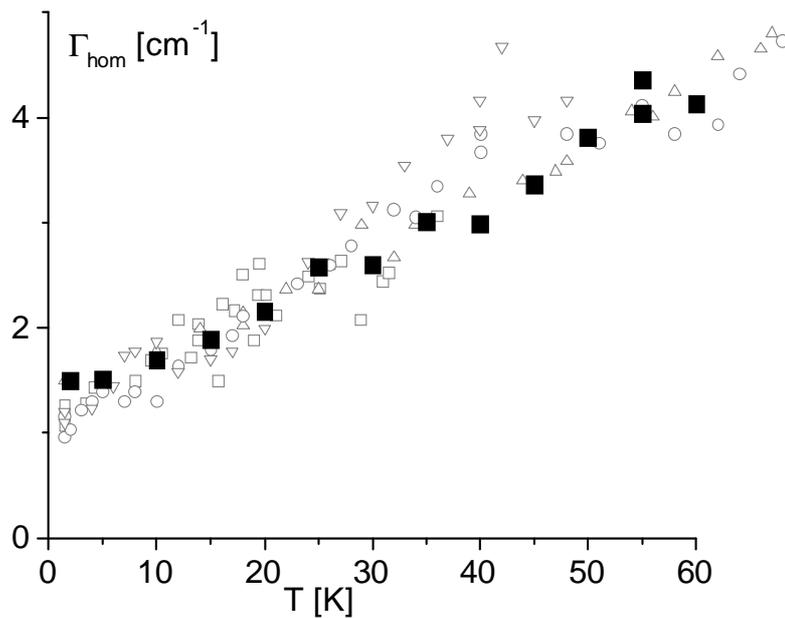


Abb. 4.10.2: Homogene Linienbreite  $\Gamma_{\text{hom}}$  der Aggregate des TDBC/C8 (■), des TDBC(□) [Moll, 1995 a], des TC (△) [Fidder, 1993 a], sowie der blauen (○, 570 nm) und der roten Absorptionsbande (▽, 576 nm) des PIC [Fidder, 1993 b]. Die grau dargestellten Linienbreiten sind skaliert auf den Tieftemperaturwert ihrer linearen Näherungen (vgl. Abb. 2.5.1).

Die Tatsache, daß die homogene Linienbreite  $\Gamma_{\text{hom}}$  für TDBC/C8 größer ist als die an den anderen Aggregaten gefundenen, in Abb. 2.5.1 angegebenen, Linienbreiten, ist darauf zurückzuführen, daß an letzteren im Maximum der Absorption bzw in der roten Flanke der Bande gemessen wurde, während die Messungen an TDBC/C8 in der blauen Flanke durchgeführt wurden. In der roten Flanke wären, wie aus Abb. 4.3.1 (wellenlängenabhängige Dephasierungszeit bei Tieftemperatur) ersichtlich, kleinere Werte für  $\Gamma_{\text{hom}}$  gefunden worden.

Nachdem in Abschnitt 4.5 eine reine Dephasierung  $T_2^*$  für Tieftemperatur ausgeschlossen wurde, ist aus dem zu linearen Aggregaten analogen Temperaturverlauf der Dephasierungszeit  $T_2$  zu schließen, daß die Dephasierung in den mizellartigen Aggregaten auch bei höheren Temperaturen ausschließlich durch die lineare Exziton-Phonon-Kopplung gemäß den Ausführungen in den Abschnitten 2.4 und 2.5 bestimmt ist.

#### 4.11 Fluoreszenzlebensdauer bei hohem Druck

In den vorangegangenen Abschnitten war die Temperatur der einzige äußere Parameter, der bei der Untersuchung der Exzitonendynamik variiert werden konnte. Nachdem die Messung bei hohem Druck schon in Abschnitt 3.5 erfolgreich für die Untersuchungen zur Aggregatstruktur eingesetzt wurde, soll der hydrostatische Druck an dieser Stelle auch als Untersuchungsparameter für die Exzitonendynamik eingesetzt werden. Je eine Aggregatlösung von TDBC ( $10^{-4}$  molar in 20% Ethylenglykol, 80%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $10^{-2}$  M NaOH) und von TDBC/C8 ( $10^{-3}$  molar in 20% Ethylenglykol, 80%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $10^{-2}$  M NaOH) wurde, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, in der Druckzelle präpariert und diese in den Versuchsaufbau zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer eingesetzt (vgl. Abschnitt 4.6). Die Anregungsleistung wurde niedriger als  $10^4$  Photonen pro Puls gehalten, um die Erwärmung und Zerstörung der Probe so gering wie möglich zu halten.

Die Druckzelle läßt keine Messung der Fluoreszenz im rechten Winkel zum Anregungslaserstrahl zu (vgl. Abb. 3.5.1), so daß die Fluoreszenz, wie in Abb. 4.11.1 gezeigt ist, im spitzen Winkel zum Anregungslicht detektiert werden muß.

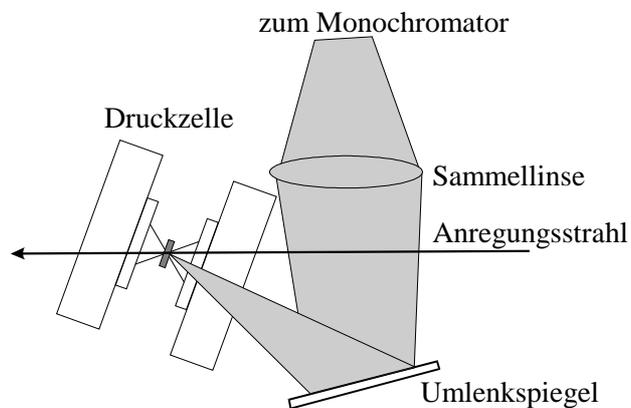


Abb. 4.11.1: Anordnung der Diamant-Amboß-Druckzelle aus Abb. 3.5.1 in dem Aufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung aus Abschnitt 4.6

Die Brechungen und Reflexionen in den Saphirfenstern und Diamanten (vgl. Abb. 3.5.1) verhindern das Messen der Systemfunktion mittels des Streulichts an der Probe, da mehrfach reflektierte und unterschiedlich verzögerte Teilstrahlen das Streulicht überlagern.<sup>\*)</sup> Deshalb wurde für die Messung der Systemfunktion die Druckzelle entfernt und das Anregungslicht an einem in Probenposition fixierten Blech gestreut. Eine gute Entfaltung des Fluoreszenzabklingens war nur möglich, wenn die so gemessene Systemfunktion mathematisch von 32 auf 37 ps verbreitert wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Mehrfachreflexionen und Brechungen zu einer Mittelung über unterschiedliche optische Weglängen sowohl für das Anregungs- als auch für das Fluoreszenzlicht führen, was eine breitere effektive Systemfunktion zur Folge hat. Die rechnerische Verbreiterung der Systemfunktion stellt einen zusätzlichen Parameter bei der Auswertung des Fluoreszenzabklingens dar. Bei der Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauern hat die Anpassung der Systemfunktion eine Unsicherheit von 10% zur Folge. Relative Aussagen über die Änderung der Lebensdauerverteilungen unter Druck sind jedoch mit weitaus größerer Sicherheit zu treffen, da für alle Messungen einer Serie dieselbe Systemfunktion zum Entfalten gewählt wurde.

Die experimentellen Bedingungen im Laserlabor ließen es nicht zu, die Rubinphosphoreszenz zur Druckbestimmung simultan in der Farbstoffprobe mit der nötigen Wellenlängenauflösung zu messen. Deshalb wurde der Druck in der Probe aus der druckabhängigen Verschiebung der Fluoreszenzenergie der Aggregate bestimmt, die in Abschnitt 3.5 bereits bestimmt worden ist. Hieraus resultiert eine zusätzliche Unsicherheit in der Druckbestimmung von  $\pm 5$  kbar.

Das Fluoreszenzabklingen der TDBC Aggregate läßt sich in den meisten Fällen gut mit einfachen Exponentialfunktionen anpassen. Im Gegensatz dazu kann die Fluoreszenzlebensdauer der Aggregate von TDBC/C8 nur durch eine Lebensdauerverteilung beschrieben werden, die zwei Maxima aufweist (vgl. Abschnitt 4.8). Der Vergleichbarkeit halber wurde daher das Fluoreszenzabklingen auch bei TDBC mit einer Lebensdauerverteilung [FLA 900] angepaßt.

---

\*) Da diese Reflexionen teilweise direkt in den Monochromator treffen, ist ihre Intensität im Verhältnis zu dem an der Probe gestreuten Licht sehr groß und der gemessene zeitliche Verlauf entspricht nicht der Anregungscharakteristik.

Die Fluoreszenzlebensdauerdistribution der Aggregate von TDBC zeigt keine signifikante Druckabhängigkeit. Das Maximum der Verteilung liegt bei 40 ps. Ihre Druckabhängigkeit ist in Abb. 4.11.2a dargestellt.

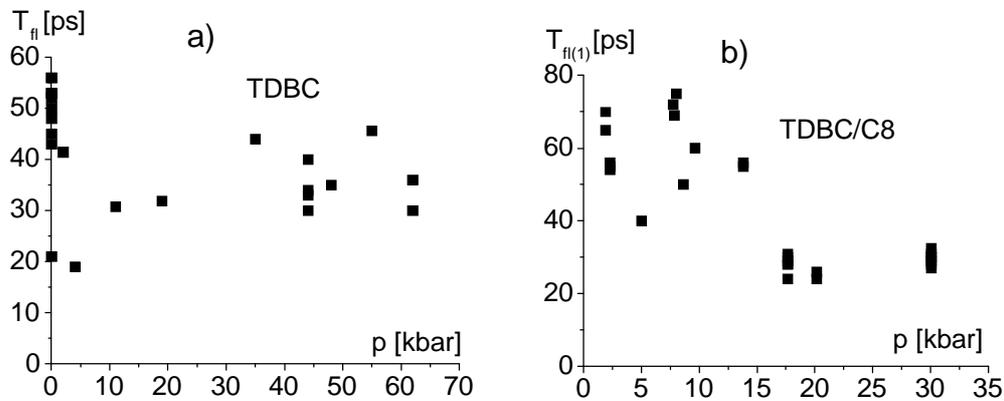


Abb. 4.11.2: a) Druckabhängiges Maximum  $T_{fl}$  der Fluoreszenz-Lebensdauerdistribution der Aggregate von TDBC und b) Maximum der kürzeren Komponente  $T_{fl(1)}$  in der Verteilung bei den Aggregaten von TDBC/C8. Die Fluoreszenz wurde jeweils bei der Wellenlänge im Emissionsmaximum detektiert.

Im Gegensatz dazu fällt bei den TDBC/C8-Aggregaten das Maximum in der Verteilung für die kürzere Lebensdauer  $T_{fl(1)}$  von ca. 70 ps bei niedrigem Druck auf 30 ps bei hohem Druck ab (siehe Abb. 4.11.2b), wobei die Unsicherheit der Werte keine Aussage darüber zulässt, ob der Abfall kontinuierlich oder in einer Stufe bei ca. 15 kbar erfolgt. Das Maximum der längeren Lebensdauer  $T_{fl(2)}$  liegt druckunabhängig bei ca. 500 ps. Der Anteil dieser Lebensdauer an dem Gesamtabklingen weist jedoch einen deutlich zweigeteilten Verlauf auf. Wie in Abb. 4.11.3 dargestellt ist, liegt der Anteil bis ca. 15 kbar konstant bei 15% und nimmt zwischen 15 und 30 kbar kontinuierlich auf 40% zu. Wie schon bei den spektroskopischen Untersuchungen in Abschnitt 3.5 festgestellt wurde, werden die Aggregate von TDBC/C8 zerstört, wenn der Druck über 35 kbar steigt. Die Fluoreszenzlebensdauer liegt dann in einer sehr breiten Verteilung um 2 ns.

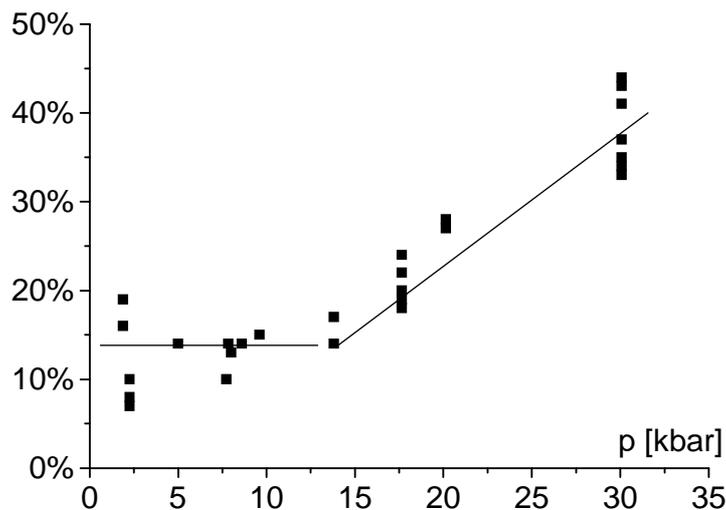


Abb. 4.11.3: Druckabhängiger Anteil der Komponente  $T_{fl(2)}$  an dem Abklingen der Fluoreszenzlebensdauer der Aggregate von TDBC/C8. Die Linien sind Anpassungen per Augenmaß und geben den im Text diskutierten Verlauf wieder.

Die Ergebnisse der Messungen an TDBC zeigen, daß eine Zunahme der Kopplung  $J$  zwischen den Zuständen der Einzelmoleküle im Aggregat die Fluoreszenzlebensdauer nicht beeinflußt. Die Absenkung der Energie der Aggregatabsorption im Verhältnis zur Monomerabsorption hat sich bei den in Abb. 4.11.2a dargestellten Messungen druckabhängig um bis zu  $1/3$  (bei 62 kbar) erhöht. Nach Gleichung 2.2.6 hat damit die Kopplung  $J$  um  $1/3$  zugenommen, ohne daß sich dabei die Fluoreszenzlebensdauer, die nach Gleichung 2.2.8 ein Maß für die Größe  $N$  der Delokalisationsdomäne ist (vgl. auch Abschnitt 2.4; Abb. 2.4.1), signifikant ändert. Die Stärke der Kopplung scheint also die Delokalisierung der Exzitonen nicht wesentlich zu beeinflussen. Diese Aussage gilt jedoch nur falls die Fluoreszenzquantenausbeute und die Unordnung in der Struktur bei den Druckänderungen konstant bleiben.

Die Ergebnisse der Messungen an TDBC/C8 bestätigen die in Abschnitt 3.5 getroffene Feststellung, daß die Aggregate bei ca. 15 kbar eine strukturelle Änderung erfahren. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den statischen Messungen kann das Fluoreszenzabklingen durch das Auftreten von Störstellen entlang der beim Einknicken entstandenen Kanten, wie in Abb. 3.5.9 dargestellt, erklärt werden. An den Kanten ist die Energie des exzitonischen Zustandes aufgrund der größeren Kopplung abgesenkt und gleichzeitig die Delokalisation des Exzitons auf den Bereich der Kante eingeschränkt. Da die

Delokalisation somit kleiner als im glatten, das heißt ungeknickten, Bereich der Aggregate ist, haben Anregungen in den Zuständen an der Kante eine größere Lebensdauer  $T_{fl(2)}$ . Das Einknicken der Aggregate beginnt bei ca. 15 kbar, was sich in einem zunehmenden Anteil dieser größeren Lebensdauer  $T_{fl(2)}$  am Fluoreszenzabklingen manifestiert, wie in Abb. 4.11.3 zu erkennen. Das Einfangen der Anregung in den niedriger liegenden Zuständen an den Kanten verkürzt die Lebensdauer  $T_{fl(1)}$  im glatten Bereich der Aggregate in Übereinstimmung mit Abb. 4.11.2b.

Die druckabhängigen Messungen der Fluoreszenzdynamik stehen in Einklang mit der in Abschnitt 3.5 getroffenen Schlußfolgerung, daß die Aggregate von TDBC/C8 bei Normaldruck eine zylindrische Struktur haben, die unter hohem Druck entlang der in Abb. 3.5.9 zu sehenden Linie einknickt.

#### **4.12 Absorption des angeregten Zustands**

Bei der Zwei-Farben-Pump-Probe-Spektroskopie, die in Abschnitt 4.4 beschrieben wurde, kann die Verzögerung zwischen Pump- und Probenpuls verändert werden, um das Abklingen des Signals zu messen, wie in Abschnitt 4.5 und 4.9 geschehen. Daneben ist es auch möglich, bei konstanter Verzögerung die Probenwellenlänge zu variieren und so das differentielle Absorptionsspektrum zu messen. Das heißt, man mißt die Absorptionsänderung der Farbstoffprobe, die durch den Pumpimpuls hervorgerufen wird. In diesem Abschnitt wird eine kurze Verzögerungszeit (5ps) gewählt, um große Signalintensitäten zu erreichen.

Die Messungen wurden an der Aggregatlösung von TDBC/C8 durchgeführt, an der in Abschnitt 4.9 die Temperaturabhängigkeit der Besetzungslebensdauer gemessen wurde. Die Spektren in Abb. 4.12.1 zeigen die Änderung der optischen Dichte als Folge des Pumpimpulses bei 599 nm für unterschiedliche Temperaturen. Unterhalb von 594 nm und oberhalb von 604 nm fallen die Signale jeweils auf die Grundlinie zurück. Im Bereich der Pumpwellenlänge bei 599 nm erkennt man eine Abnahme der Absorption (positiv dargestellt) infolge der Grundzustandsentvölkerung. Das Signal wird verstärkt durch die induzierte Emission des angeregten Zustandes bei gleicher Wellenlänge.

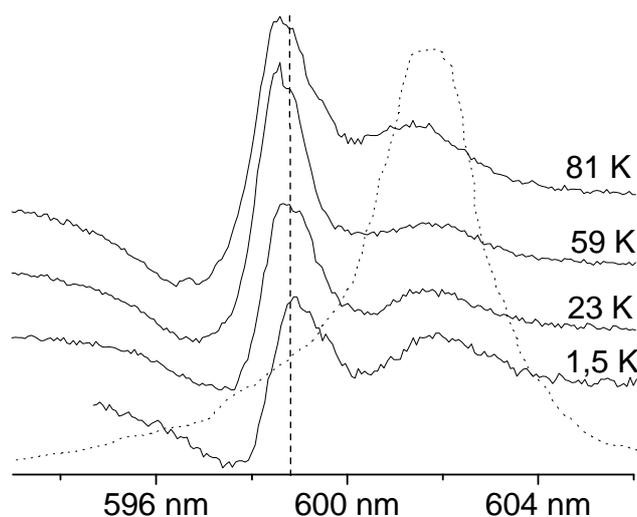


Abb. 4.12.1: Differentielle Absorptionsspektren der Aggregate von TDBC/C8 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Skalierung ist willkürlich gewählt und die Spektren sind vertikal gegeneinander verschoben dargestellt. Bleichsignale sind positiv dargestellt, induzierte Absorption negativ. Die gestrichelte Linie markiert die Pumpwellenlänge 599 nm. Gepunktet ist das statische Absorptionsspektrum der Probe bei 1,5 K hinterlegt.

Bei Wellenlängen kleiner als der Pumpwellenlänge ist die Absorption des angeregten Zustandes zu erkennen. Die Energie dieses Überganges vom 1-Exziton- in den 2-Exziton-Zustand unterscheidet sich von der Anregungsenergie des 1-Exziton-Zustandes bei linearen Aggregaten gerade um die Energiedifferenz zu dem Zustand mit der nächsthöheren Quantenzahl  $k$  [Knoester, 1993].<sup>\*)</sup> Da die Gesamtzahl der Zustände der Größe der Delokalisationsdomäne  $N$  entspricht, liegen die Zustände umso dichter, je größer  $N$  ist. Daher läßt sich  $N$  aus der Energiedifferenz zwischen der 1-Exziton-Anregung ( $E_{0,1}$ ) und dem 1-Exziton zu 2-Exziton Übergang ( $E_{1,2}$ ) bestimmen. Diese Energiedifferenz kann man direkt aus den Spektren in Abb. 4.12.1 als Differenz zwischen dem positiven Signal bei Pumpwellenlänge ( $E_{0,1}$ ) und dem blauverschobenen negativen Signal ( $E_{1,2}$ ) ablesen.

\*) Allgemein gilt diese Beziehung nur für Pumpwellenlängen im Absorptionsmaximum, es konnte aber wie bei TDBC [Moll, 1995 a] keine Wellenlängenabhängigkeit von ( $E_{1,2}-E_{0,1}$ ) gefunden werden, was bei TDBC als hohe Korrelation der Unordnung interpretiert wird.

Für lineare Aggregate sind die Energiezustände durch Gleichung 2.2.6 gegeben und N läßt sich näherungsweise berechnen nach

$$N \approx \sqrt{\frac{-3\pi J}{E_{1,2} - E_{0,1}}} - 1 \quad (4.12.1)$$

Bei zylindrischen Aggregaten, wie denen des TDBC/C8, sind die Energiezustände durch die Zustände eines Ringes mit Kopplung  $J_1$  durch Gleichung 2.3.2 gegeben, die zusätzlich durch die Kopplung  $J_2$  zwischen mehreren Ringen aufspalten. Der Energieunterschied benachbarter Zustände hängt also von  $J_2$  ab, das nicht bekannt ist. Daher kann die absolute Größe der Delokalisationsdomäne N nicht aus Gleichung 4.12.1 berechnet werden.\*)

Aus der Temperaturabhängigkeit von  $(E_{1,2}-E_{0,1})$  in Abb. 4.12.2 kann aber der relative temperaturabhängige Verlauf von N abgelesen werden. Er stimmt in der Tendenz mit den Ergebnissen aus der Fluoreszenzlebensdauer in Abschnitt 4.8 (vgl. Abb. 4.8.8) überein. Jedoch nimmt in Abb. 4.8.8 die Größe der Delokalisationsdomäne N zwischen 0 und 150 K um 70% ab, während N in Abb. 4.12.2 im gleichen Temperaturbereich nur um 45% abnimmt.

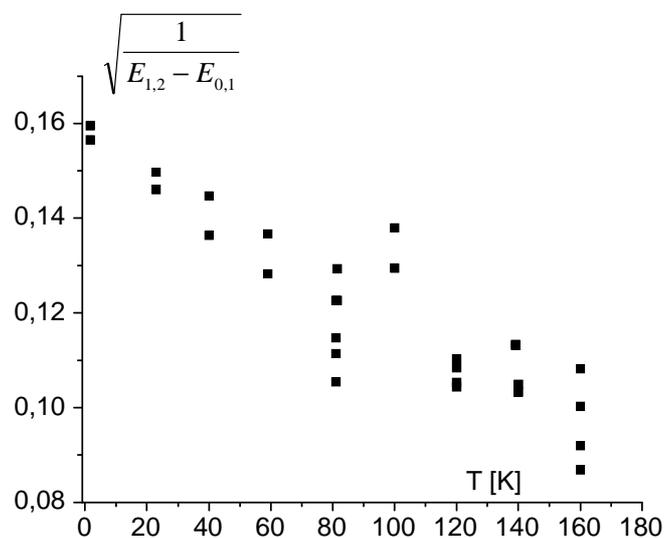


Abb. 4.12.2: Temperaturabhängigkeit von  $\sqrt{\frac{1}{E_{1,2} - E_{0,1}}}$  an den Aggregaten von TDBC/C8.

Der dargestellte Verlauf ist nach Gleichung 4.12.1 proportional zum Verlauf der Größe der Delokalisationsdomäne N. (vgl. auch Abb. 4.8.8)

\*) Aus dem gleichen Grund ist eine Abschätzung der Korrelation der Unordnung aus der Wellenlängenabhängigkeit von  $(E_{1,2}-E_{0,1})$  nicht sinnvoll.

Zusätzlich zur induzierten Absorption bei ca. 597 nm und dem Bleichsignal bei 599 nm ist in Abb. 4.12.1 noch ein Bleichsignal bei ca. 602 nm zu erkennen, dessen Zuordnung noch nicht geklärt werden konnte. Außerdem haben sowohl die induzierte Absorption als auch die Bleichsignale eine vergleichbare spektrale Breite wie die Absorptionsbande. Im Gegensatz dazu zeigt das differentielle Absorptionsspektrum des TDBC im Vergleich zur Absorptionsbande wesentlich schmalere Signale [Moll, 1995 *b*]. Dies läßt zunächst auf eine homogen verbreiterte Bande bei TDBC/C8-Aggregaten schließen. Die aus der Dephasierung bestimmte homogene Linienbreite (vgl. Abschnitt 4.10) ist jedoch um mehr als den Faktor 10 kleiner als die Breite der Absorptionsbande, die demnach inhomogen verbreitert ist. Folglich ist an den Spektren in Abb. 4.12.1 eine Vielzahl von Zuständen beteiligt. Eventuell liegt hierin die Ursache für die Anomalie bei Lochbrennexperimenten an den Aggregaten dieses Farbstoffes. Die Experimente zeigten im Gegensatz zu den J-Aggregaten des PIC ein ungewöhnlich breites Loch, begleitet von einer induzierten, breiten Absorptionsbande auf der höherenergetischen Seite des Loches [Lindrum, 1995]. Hier besteht Bedarf an weiteren systematischen Pump-Probe-Messungen sowie einer Berechnung der Energiezustände auf Grundlage des in Abschnitt 3.9 entwickelten Modells für die Struktur der Aggregate von TDBC/C8.