

## Kapitel 2

### Die Theorie der Frenkel-Exzitonen in Farbstoffaggregaten

#### 2.1 Kollektive Anregungen

Für die Beschreibung von optischen Anregungen in Aggregaten aus Farbstoffmolekülen kann die Exzitonen-Theorie, welche für Molekülkristalle Anwendung findet, gut verwendet werden [Davydov, 1971]. Die Wellenfunktionen benachbarter Moleküle überschneiden sich wenig, so daß Van-der-Waals-Kräfte die einzige signifikante intermolekulare Wechselwirkung im Grundzustand sind. Erst im angeregten Zustand wird die Dipolwechselwirkung signifikant.

Im Molekülkristall kann eine optische Anregung lokalisiert oder delokalisiert sein. Zu lokalisierten Anregungen kommt es zum Beispiel in Mischkristallen, wenn Gastmoleküle vollständig von Wirtsmolekülen umgeben sind. Auf Grund der unterschiedlichen Übergangsenergie von Gast- und Wirtsmolekülen kommt es in diesem Fall zu keiner effektiven Delokalisierung. Wird dagegen die Konzentration der Gastmoleküle erhöht oder liegen die Übergangsenergien aller Moleküle dicht beieinander, kann eine Delokalisierung der Anregung aufgrund der resonanten Wechselwirkung zwischen den Molekülen stattfinden. Dabei koppeln die Zustände der Einzelmoleküle und es entsteht ein System von gemeinsamen Zuständen. Wenn die Wellenfunktionen benachbarter Moleküle nur wenig überlappen, sind Elektron und Loch auch im angeregten Zustand an derselben Position des Kristalls lokalisiert. Eine derartige kollektive Anregung wird Frenkel-Exziton genannt. Wenn Elektron und Loch sich aufgrund eines großen Überlappens der Wellenfunktionen voneinander entfernen können, spricht man von Wannier-Exzitonen. Auf diese Weise wird ein Elektronen-Loch-Paar gebildet, wobei die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Kristalls abgeschirmt wird. Das Ergebnis ist ein im Verhältnis zum Gitter großer Abstand zwischen Elektron und Loch. Das Wannier-Exziton kann als wasserstoffähnliches Atom angesehen werden, was sich auch in seinem wasserstoffähnlichen Absorptionsspektrum ausdrückt. Die kollektiven Anregungen in Halbleitern, Ionen- und Atomkristallen oder Festkörpern mit hoher Dielektrizitätskonstante sind generell Wannier-Exzitonen. Die Anregung ins Kontinuum des Wasserstoffspektrums (Ionisation) entspricht im Bändermodell dem Transfer eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband.

Im Fall von Frenkel-Exzitonen in Molekülkristallen und J-Aggregaten dagegen bleiben die Elektronen an ihre Moleküle gebunden. Ihre Anregungszustände koppeln abhängig von der Lage der Moleküle zueinander zu gemeinsamen optischen Zuständen. Die optischen Eigenschaften und insbesondere das Absorptionsspektrum der Frenkel-Exzitonen auf Farbstoffaggregaten hängen stark von der Struktur der Aggregate ab, wie im Abschnitt 2.2 und 2.3 gezeigt werden soll.

## 2.2 Exzitonentheorie für lineare Aggregate

Als einfachster Fall von Farbstoffaggregaten soll eine eindimensionale Kette von identischen, polarisierbaren Zwei-Zustands-Molekülen angenommen werden, die alle parallel ausgerichtet sind. In Abb. 2.2.1 ist die Lage des Übergangsdipolmomentes jedes Moleküls durch einen Strich dargestellt. In den in Abb. 1.3 und 1.4 dargestellten Molekülen liegt das Übergangsdipolmoment näherungsweise waagrecht entlang der Molekülkette.



Abb. 2.2.1: Lineare Kette in x-Richtung identischer, parallel im Winkel  $\alpha$  ausgerichteter Moleküle.

Unter Vernachlässigung von Phononen und Beschränkung auf Zustände mit einer Anregung pro Kette ist ein Exziton auf linearen Aggregaten durch die folgende Hamilton-Matrix beschrieben:

$$H = \sum_n (E_M + D_n) |n\rangle\langle n| + \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} J_{n,m} |m\rangle\langle n| \equiv \sum_{n,m} H_{n,m} |m\rangle\langle n| \quad (2.2.1)$$

Hier kennzeichnet  $|n\rangle$  den Zustand, in dem Molekül  $n$  ( $n=1, \dots, N$ ) angeregt ist und sich alle anderen Moleküle im Grundzustand befinden.  $E_M$  ist die molekulare Anregungsenergie für freie Moleküle (Monomere) und  $D_n$  ist die inhomogene energetische Verschiebung für das Molekül  $n$ , die durch das umgebende Medium hervorgerufen wird. Die Unordnung  $D_n$  in der Diagonalen von  $H$  soll im folgenden vernachlässigt werden. Deshalb wird anstelle von  $(E_M + D_n)$  die mittlere molekulare Anregungsenergie  $E^0$  eingesetzt (siehe Gleichung 2.2.6).

$J_{nm}$  ist die instantane Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen n und m. Unter Beschränkung auf Punktdipolwechselwirkung ist:

$$J_{n,m} = \frac{\vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_m - 3(\vec{r}_{nm}^0 \cdot \vec{\mu}_n)(\vec{r}_{nm}^0 \cdot \vec{\mu}_m)}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}_{nm}|^3} ; \vec{r}_{nm}^0 = \frac{\vec{r}_{nm}}{|\vec{r}_{nm}|} \quad (2.2.2)$$

Für parallel im Winkel  $\alpha$  zur Richtung der Kette ausgerichtete Dipolmomente (Abb. 2.2.1) der Größe  $\mu_{mon}$  vereinfacht sich J zu:

$$J_{n,m} = \frac{\mu_{mon}^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(1 - 3\cos^2 \alpha)}{r_{nm}^3} = J \left( \frac{r_0}{r_{nm}} \right)^3 \quad (2.2.3)$$

wobei  $r_{nm}$ , der Abstand zwischen den Molekülen n und m, ohne Berücksichtigung von Phononen fixiert ist, aber nicht notwendigerweise ein regelmäßiges Gitter beschreibt. Diese Unregelmäßigkeit stellt eine außerdiagonale Unordnung in H dar. J wird eingeführt als mittlere Kopplungsenergie zwischen nächst benachbarten Molekülen im durchschnittlichen Abstand  $r_0$ . Für  $\alpha < 54,7^\circ$  ist  $J < 0$  und für  $\alpha > 54,7^\circ$  ist  $J > 0$ .

Im weiteren soll einschränkend der Fall ohne außerdiagonale Unordnung, das heißt  $r_n = nr_0$ , behandelt werden.

Für ein gegebenes System können die Eigenzustände durch Diagonalisieren der  $N \times N$ -Hamiltonmatrix  $H_{nm}$  gefunden werden, wobei der k-te Eigenwert  $E_k$  die Energie des Eigenzustandes (k) liefert und der normierte k-te Eigenvektor  $\vec{a}_k = (a_{k1}, \dots, a_{kN})$  die Wellenfunktion spezifiziert:

$$|\Psi_k\rangle = \sum_n a_{kn} |n\rangle \quad (2.2.4)$$

Bei Beschränkung auf die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ( $J_{nm}=J$  für  $|n-m|=1$  und  $J_{nm}=0$  für  $|n-m| \neq 1$ ) kann  $H_{nm}$  nach Gleichung 2.2.1 für eine geordnete lineare Kette exakt diagonalisiert werden. Man erhält die Eigenfunktionen [Hochstrasser, 1972]:

$$|\Psi_k\rangle = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_n \sin\left(\frac{\pi k n}{N+1}\right) |n\rangle \quad (2.2.5)$$

mit den Energien

$$E_k = E^0 - 2J \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \quad (2.2.6)$$

Die Wechselwirkung mit einem transversalen Strahlungsfeld kann unter der Einschränkung, daß die Wellenlänge der Strahlung gegen die Ausdehnung der Aggregate groß ist, auf die Übergangsdipolmomente der Zustände  $k$  reduziert werden:

$$\mu_k = \sum_n a_{kn} \mu^0 \quad (2.2.7)$$

Auf diese Weise werden die Aggregate wie große Viel-Zustands-Moleküle in Dipolnäherung betrachtet. Die Oszillatorstärke, die die Absorption und die Strahlungslebensdauer des  $k$ -ten Eigenzustandes bestimmt, ist dann proportional  $|\mu_k|^2$ :

$$|\mu_k|^2 = \left( \frac{2(\mu^0)^2}{N+1} \right) \cot^2 \left( \frac{\pi k}{2(N+1)} \right) \quad \text{für } k \text{ ungerade}$$

$$|\mu_k|^2 = 0 \quad \text{für } k \text{ gerade} \quad (2.2.8)$$

Das größte Übergangsdipolmoment trägt der Zustand ( $k=1$ ), der für große  $N$  81% der gesamten Oszillatorstärke besitzt. Dies führt zu einer Erhöhung des Absorptionsquerschnittes sowie zu einer Verkürzung der Lebensdauer dieses Zustandes („superradianter Zustand“) im Vergleich zum Monomer.

Das Exzitonenband nach Gleichung 2.2.6 erstreckt sich von  $E = E^0 - 2J$  bis  $E = E^0 + 2J$  und ist symmetrisch um  $E^0$ . Der superradiante Zustand ( $k=1$ ) liegt für  $J < 0$  an der unteren Bandkante ( $J$ -Aggregate), während er für  $J > 0$  an der oberen Bandkante ( $H$ -Aggregate) liegt.

Der Hamilton-Operator einer linearen Kette kann unter Berücksichtigung aller Dipolwechselwirkungen nicht analytisch diagonalisiert werden. Numerische Berechnungen (für  $N=250$ ) haben sehr ähnliche Eigenfunktionen zu Gleichung 2.2.5 ergeben. Es stellt sich heraus, daß die Oszillatorstärke des Zustandes ( $k=1$ ) auf 83% der gesamten Oszillatorstärke ansteigt. Außerdem zeigt das Exzitonenband eine Asymmetrie um  $E^0$ : Die untere Kante liegt bei  $E = E^0 - 2,403J$  und die obere Kante bei  $E = E^0 + 1,803J$  [Fidder, 1991 b].

Bei diesen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß sich die exzitronische Anregung über das gesamte Aggregat erstreckt. Aufgrund von Unordnung wird es jedoch zu einer Einschränkung der Delokalisation kommen [Anderson, 1958]. In diesem Fall steht  $N$  nicht für die Gesamtzahl der Moleküle im Aggregat, sondern für die Zahl der Moleküle, über die das

Exziton delokalisiert ist. Dieser Bereich wird im folgenden Delokalisationsdomäne bezeichnet.

Um die optischen Eigenschaften, wie zum Beispiel das Absorptionsspektrum, eines realen Systems beschreiben zu können, muß sowohl diagonale Unordnung (statistische Verteilung von  $D_n$ ) als auch außerdiagonale Unordnung (statistische Verteilung von  $J_{nm}$ ) in der Hamilton-Matrix berücksichtigt werden.

Die Betrachtungen zu Aggregaten aus linearen Ketten behalten bei einer Erweiterung auf zweidimensionale Arrangements im wesentlichen ihre Gültigkeit. Zu beachten ist, welche Wechselwirkungen für die Beschränkung auf den nächsten Nachbarn herangezogen wird. In Abb. 2.2.2 ist eine Mauerstruktur dargestellt. Die darin enthaltene lineare Kette von Molekülen, die untereinander die nächsten Nachbarn bilden, ist grau hervorgehoben.



*Abb. 2.2.2: Mauerwerkstruktur als zweidimensionale Erweiterung der linearen Kette. Die in der Struktur enthaltene Kette nächster Nachbarn aus Abb. 2.2.1 ist grau hervorgehoben. Gestrichelt gekennzeichnet ist eine Kette von Molekülen, die untereinander die übernächsten Nachbarn bilden.*

Jedoch gehorcht die Kopplung zum übernächsten Nachbarn (schraffierte Moleküle in Abb. 2.2.2) nicht der Gleichung 2.2.3 und ist unter Umständen nicht zu vernachlässigen. Eine Berücksichtigung dieser Kopplung führt zu einer Aufspaltung der Zustände  $E_k$  in Gleichung 2.2.6 und es kommt eventuell zu Zuständen, die energetisch unterhalb von dem radiantem Zustand ( $k=1$ ) liegen [Buck, 1996]. Der Unterschied zwischen eindimensionalen und zweidimensionalen Strukturen kann sich erheblich auf die dynamischen Eigenschaften auswirken, wie kürzlich von Wiersma et al. gezeigt [Potma, 1998]. Für die statischen spektralen Eigenschaften ist aber die Erweiterung der eindimensionalen Betrachtung auf zweidimensionale Systeme durchaus erfolgreich.

Eine lineare Kette von identisch orientierten Molekülen hat für  $J < 0$  ein exzitonisches Absorptionsspektrum mit einer einzelnen rotverschobenen Bande. Dieses Modell kann auf eine lineare Kette mit je zwei nicht translationsäquivalenten Molekülen pro Einheitszelle mit den Übergangsdipolen  $\vec{\mu}_1^0$  und  $\vec{\mu}_2^0$ , wie zum Beispiel einer Zickzack-Anordnung nach Abb. 2.2.3 erweitert werden.



Abb. 2.2.3: Zickzack-Anordnung der linearen Kette führt zu Davydov-Aufspaltung des Absorptionsspektrums

Dann muß anstelle der Gleichung 2.2.7 das Übergangsdipolmoment der exzitonischen Zustände durch vektorielle Addition der einzelnen Übergangsdipole bestimmt werden:

$$\vec{\mu}_k = \sum_n a_{kn} \vec{\mu}_n^0 \quad (2.2.9)$$

Setzt man die  $a_{kn}$  aus Gleichung 2.2.5 ein, dann sieht man, daß in diesem System neben dem Zustand ( $k=1$ ) auch der Zustand ( $k=N$ ) ein großes Übergangsdipolmoment besitzt.

$$\vec{\mu}_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_n \sin\left(\frac{\pi k n}{N+1}\right) \vec{\mu}_n^0 \quad (2.2.10)$$

Für ( $k=N$ ) alterniert das Vorzeichen des Summanden in Gleichung 2.2.10, während es für ( $k=1$ ) immer positiv ist. Das Übergangsmoment im Zustand ( $k=1$ ) ist in Richtung von  $\vec{\mu}_1^0 + \vec{\mu}_2^0$  polarisiert und im Zustand ( $k=N$ ) senkrecht dazu in Richtung  $\vec{\mu}_1^0 - \vec{\mu}_2^0$ . Da es zwei absorbierende Zustände gibt, weist das Absorptionsspektrum zwei Maxima auf. Man spricht von einer Davydov-Aufspaltung.

In der Beschränkung auf die Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn liegen ( $k=1$ ) und ( $k=N$ ) immer an den entgegengesetzten Kanten des Exzitonbandes. Bei Aggregaten mit zwei Molekülen pro Einheitszelle ist diese Näherung in vielen Fällen nicht sinnvoll. Zum Beispiel ist bei der in Abb 2.2.4 gezeigten Fischgrätenstruktur die Kopplung zum übernächsten Nachbarn größer als die zum nächsten.

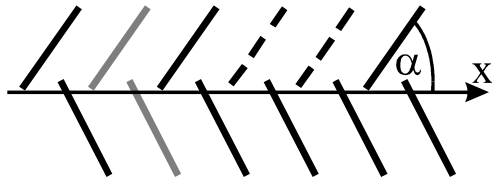


Abb. 2.2.4: Fischgrätenstruktur, in der die Kopplung zum übernächsten Nachbarn (gestrichelt dargestelltes Molekülpaar) größer ist als die zum nächsten Nachbarn (graues Molekülpaar).

Eine solche Situation kann durch zwei typische Kopplungen  $J_i$  ( $i=1$ : Kopplung zum nächsten und  $i=2$ : zum übernächsten Nachbarn) beschrieben werden, die jeweils zu einem eigenen Exzitonband führen mit je einem Zustand ( $j_i=1$ ), der Oszillatorstärke besitzt. Je nach Vorzeichen von  $J_i$  liegen die Zustände ( $k_i=1$ ) an der oberen oder unteren Kante ihres Bandes. Auf diese Weise können beide optisch relevanten Zustände rotverschoben zu  $E^0$  sein [Kirstein, 1995 a, b], so wie es bei den in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffen mit zweibandigem Aggregatspektrum der Fall ist.

### 2.3 Exzitonische Aufspaltung in zirkularen Aggregaten

Um den Hamilton-Operator nach Gleichung 2.2.1 analytisch diagonalisieren zu können, werden häufig periodische Randbedingungen eingeführt. In diesem Fall können durch eine Fourier-Analyse selbst für willkürliche Wechselwirkungen die Eigenfunktionen

$$|\Psi_k\rangle = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n e^{2\pi i k(n/N)} |n\rangle \quad (2.3.1)$$

und Energien

$$E_k = E^0 + 2 \sum_{m=2}^{(N+1)/2} J_{1m} \cos\left(\frac{2\pi k(m-1)}{N}\right) \quad (2.3.2)$$

erhalten werden ( $k=0, \dots, N-1$ ). Für große  $N$  stellt dies eine gute Näherung für lineare Aggregate dar. Auch hier ist der unterste Zustand ( $k=0$ ) superradiant und hat, berechnet nach Formel 2.2.7, die größte Oszillatorstärke:  $\mu_j = N^{1/2} \mu^0 \delta_{j,0}$ . Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch zu dem für lineare Aggregate, da dort für sehr große  $N$  die Zustände mit kleinen  $k$  an der Bandkante entarten, so daß die spektrale Dichte der Oszillatorstärke ebenfalls einer Deltafunktion entspricht. Bezüglich des Spektrums der Energiezustände für große  $N$  liefert die Einführung zyklischer Randbedingungen dieselben Ergebnisse wie eine numerische Diagonalisierung des vollständigen Hamilton-Operators nach Gleichung 2.2.1. An der Gleichung 2.3.1 für die Wellenfunktion  $|\Psi_k\rangle$  erkennt man, daß  $k$  bei der Beschreibung mit

periodischen Randbedingungen der Impuls des Zustandes  $|\Psi_k\rangle$  ist. Für einen optischen Übergang aus dem Grundzustand (Impuls 0) erfüllt also nur der (k=0)-Zustand die Impulserhaltung.

Durch die Einführung zyklischer Randbedingungen wird andererseits exakt der Fall zirkularer Aggregate nach Abb. 2.3.1 beschrieben. Dabei ist zu beachten, daß für die Näherung linearer Aggregate alle Dipolmomente als parallel angenommen und nach Gleichung 2.2.7 skalar addiert werden, während für die Betrachtung zirkularer Aggregate sich die Winkel der Moleküle unterscheiden und das Übergangsdipolmoment des exzitonischen Zustandes vektoriell nach Gleichung 2.2.9 berechnet werden muß.

$$\vec{\mu}_k = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n e^{2\pi i k(n/N)} \vec{\mu}_n^0 \quad (2.3.3)$$

Es ist offensichtlich, daß der Zustand (k=0) nur Oszillatorstärke hat, wenn die Übergangsdipole der Moleküle nicht in der Ebene des Aggregatringes liegen, das heißt der Anstellwinkel  $\beta$  in Abb. 2.3.1 muß größer Null sein:

$$\vec{\mu}_0 = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n \vec{\mu}_n^0 \quad (2.3.4)$$

In der Summe heben sich die Projektionen in die x/y-Ebene gegenseitig auf und nur die z-Komponente von  $\vec{\mu}^0$  wird aufaddiert.

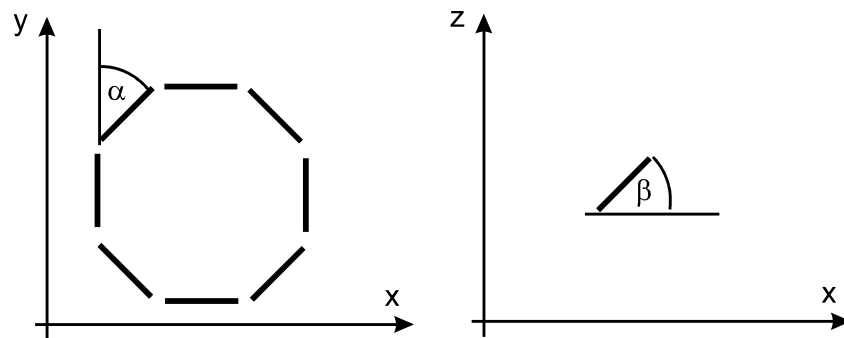


Abb. 2.3.1:  $N=8$  Chromophore sind in einem Ring angeordnet. Jeder Chromophor wird durch den Winkel  $\alpha$  in  $x/y$  Ebene und  $\beta$  zur  $x/y$  Ebene in  $z$  Richtung beschrieben.

Der Anstellwinkel  $\beta$  ist konstant für alle Chromophore.

$\alpha_n$  ist durch  $\alpha_n = \alpha_0 + (n - 2\pi/N)$  gegeben.

Andererseits kann auch der Zustand (k=1) Oszillatorstärke besitzen:



$$\bar{\mu}_1 = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n e^{2\pi i (n/N)} \bar{\mu}_n^0 \quad (2.3.5)$$

Der  $e^{2\pi i n/N}$  Koeffizient ist genau für eine Hälfte des Ringes positiv und für die andere Hälfte negativ, so daß sich die Übergangsdipolmomente, wie in Abb. 2.3.2 rechts dargestellt, in der x/y-Ebene zu einem endlichen Wert addieren.

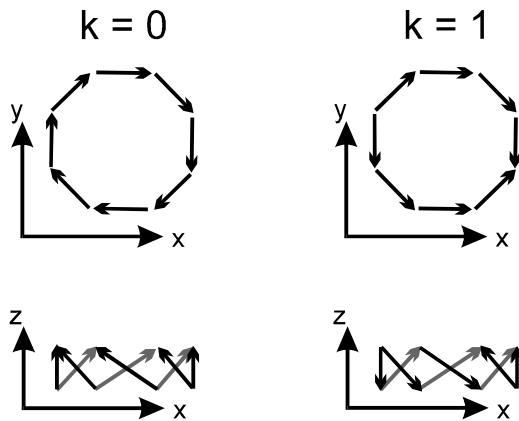


Abb. 2.3.2: Im Eigenzustand ( $k=0$ ) sind alle Dipole in Phase. Das Gesamtdipolmoment liegt in  $z$ -Richtung. Im ( $k=1$ ) Zustand wechselt die Phase einmal, so daß sich ein Gesamtdipolmoment in  $x/y$ -Ebene ergibt. (In der Projektion in  $x/z$ -Ebene sind die weiter hinten liegenden Übergangsdipole grau dargestellt.)

Der Zustand ( $k=1$ ) hat nur Oszillatorstärke, falls die Übergangsdipole der Moleküle nicht senkrecht auf dem Ring stehen ( $\beta < \pi/2$ ).

Für zirkulare Aggregate nach Abb. 2.3.1, in denen das Übergangsdipolmoment der Moleküle gegenüber dem Aggregatring gekippt steht ( $0 < \beta < \pi/2$ ), ist das Absorptionsspektrum in zwei Banden aufgespalten, deren Energien durch  $k=0$  und  $k=1$  in Gleichung 2.3.2 gegeben sind. Die Übergänge der beiden Banden sind wie bei der Davydov-Aufspaltung senkrecht zueinander polarisiert. Jedoch findet die exzitonische Aufspaltung in zirkularen Aggregaten im Gegensatz zur Davydov-Aufspaltung schon bei einem Molekül pro Einheitszelle des Aggregatgitters statt [Novoderezhkin, 1995].

Das Modell zirkularer Aggregate soll auf zylindrische Mizellen erweitert werden, indem ebene Ringe von Molekülen in  $x/y$ -Ebene nach Abb 2.3.1 in  $z$ -Richtung zu einem Zylinder aufeinandergestapelt werden. Die Moleküle stehen alle in dem gleichen Winkel zur Zylinderachse. Die Chromophore bilden die Zylinderwandung. Für eine Anregung, die über genau einen ganzen Ring delokalisiert ist, gelten exakt die obigen Gleichungen für zirkulare Aggregate. Bei Ausdehnung der Delokalisation auf weitere Ringe gelten die gleichen Einschränkungen wie bei der Übertragung der Theorie linearer Aggregate auf zweidimensionale Mauerwerkstrukturen. Insbesondere bezüglich der

Übergangsdipolmomente der exzitonischen Zustände behalten die dargestellten Überlegungen ihre Gültigkeit.

Im folgenden wird gezeigt, welchen Einfluß die geometrischen Größen der Aggregatstruktur auf das spektrale Verhalten der Aggregate nehmen. Im Umkehrschluß kann dann aus bestimmten optischen Größen auf die Geometrie der Aggregate geschlossen werden.

Der Anstellwinkel  $\beta$  bestimmt die relativen Oszillatorstärken der beiden Zustände:

Die beiden Eigenzustände mit endlichem Übergangsdipolmoment ( $k=0$ ) und ( $k=1$ ) sind in Abb. 2.3.2 verdeutlicht. Hierbei ist ( $k=0$ ) in  $z$ -Richtung und ( $k=1$ ) in  $x/y$ -Ebene polarisiert. Es ist offensichtlich, daß für den Fall, daß die Chromophore flach in  $x/y$ -Ebene liegen ( $\beta=0$ ), keine Polarisation in  $z$ -Richtung vorhanden ist, der Zustand ( $k=0$ ) also nicht absorbieren kann. Im anderen Extrem, wenn die Chromophore in Richtung der Zylinderachse ( $z$ -Achse) orientiert sind ( $\beta=\pi/2$ ), gibt es keine Übergangskomponente in  $x/y$ -Ebene und der ( $k=1$ ) Zustand entfällt. Folglich liegt es nahe, nach einem Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\beta$  und dem Verhältnis der Oszillatorstärken beider Übergänge zu suchen.

Das Dipolmoment des ( $k=0$ ) Zustandes nach Gleichung 2.3.4 ist durch die Summe der für alle Chromophore gleichen  $z$ -Komponente des Einzeldipolmoments gegeben, da sich die Anteile in  $x$ - und  $y$ -Richtung bei Summation über den ganzen Ring aufheben:

$$\bar{\mu}_0 = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n \bar{\mu}_n^0 = \bar{e}_z \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n \sin(\beta) \mu^0 = \bar{e}_z \sqrt{N} \sin(\beta) \mu^0 \quad (2.3.6)$$

Im Zustand ( $k=1$ ) wird das Übergangsdipolmoment nach Gleichung 2.3.5 berechnet. Übergang zum Integral und Substitution  $\alpha=2\pi n/N$  liefert:

$$\bar{\mu}_1 = \sqrt{\frac{1}{N}} \int_{\alpha=0}^{2\pi} d\alpha \frac{N}{2\pi} e^{i\alpha} \bar{\mu}_n^0 \quad (2.3.7)$$

Einsetzen von  $\bar{\mu}_n^0 = (\bar{e}_x \cos\beta \cos\alpha + \bar{e}_y \cos\beta \sin\alpha + \bar{e}_z \sin\beta) \mu^0$  ergibt:

$$\bar{\mu}_1 = \frac{\sqrt{N}}{2} (\bar{e}_x + i \bar{e}_y) \cos(\beta) \mu^0 \quad (2.3.8)$$

Das Verhältnis der beiden Oszillatorstärken  $|\bar{\mu}_0|^2 / |\bar{\mu}_1|^2$  hängt nur noch vom Winkel  $\beta$  ab:

$$\frac{|\bar{\mu}_0|^2}{|\bar{\mu}_1|^2} = 2 \tan^2(\beta) \quad (2.3.9)$$

Dieser Zusammenhang ist gleichermaßen für die Einschränkung auf die Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn [Novoderezhkin, 1995] als auch bei Einbeziehung aller Wechselwirkungen [Owen, 1997] gültig.

Der Zustand (k=1) ist zweifach entartet: Die beiden orthogonalen Zustände für die Polarisation in x-Richtung und für Polarisation in y-Richtung haben die gleiche Energie und tragen mit gleicher Stärke zur Absorption bei. Will man also den Winkel  $\beta$  aus dem Absorptionsspektrum bestimmen, gilt die Formel:

$$\frac{F_{(k=0)}}{F_{(k=1)}} = \tan^2(\beta) \quad (2.3.10)$$

wobei F die Fläche unter der Absorption der jeweiligen Bande ist.

Allerdings ist anzumerken, daß der direkte optische Übergang vom Grundzustand in den (k=1) Zustand die Impulserhaltung verletzt. Wenn der Impuls des Exzitons nicht zu vernachlässigen ist, weil eine große Anzahl von Molekülen an der Anregung beteiligt ist, wird dadurch die Übergangswahrscheinlichkeit verringert. Eine optische Anregung ist nämlich dann nur indirekt unter Beteiligung eines Phonons möglich, das die Impulsdifferenz aufnimmt. Folglich muß für die Anwendung von Gleichung 2.3.10 entweder bei hohen Temperaturen (Anwesenheit von Phononen) oder in Aggregaten mit großer Unordnung (Beschränkung der Anregung auf wenige Moleküle) gemessen werden.

Die Zahl der Moleküle pro Ring bestimmt die energetische Aufspaltung der Zustände: Im Zustand (k=0) wirkt die Kopplung J der Übergangsdipole maximal (Abb.2.3.2 links). Folglich ist dieser Zustand energetisch am weitesten von der Übergangsenergie des Monomermoleküls verschoben. Betrachtet man nur die Kopplung zwischen zwei benachbarten Molekülen, unterscheidet sich der Zustand (k=1) von Zustand (k=0) nur an den beiden Positionen, wo die Phase wechselt, also in Abb. 2.3.2 rechts an den Positionen oben und unten im Ring. Ein Unterschied liegt demnach nur an zwei von N Positionen vor. Folglich ist die energetische Aufspaltung der beiden Zustände umso kleiner, je größer die Anzahl der Moleküle N je Ring ist.

Bei Einschränkung auf die Wechselwirkung auf den nächsten Nachbarn läuft die Summe in Gleichung 2.3.2 nur über m=2 und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$E_k = E^0 + 2J \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right) \quad (2.3.11)$$

Die Energien der beiden Zustände (k=0) und (k=1) sind somit:

$$E_{(k=0)} = E^0 + 2J \quad ; \quad E_{(k=1)} = E^0 + \cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) \quad (2.3.12)$$

Die Zahl der Moleküle pro Ring N bestimmt also die Aufspaltung der beiden Zustände:

$$\cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) = \frac{E_{(k=1)} - E^0}{E_{(k=0)} - E^0} \quad (2.3.13)$$

Owen et al. berechneten die exzitonische Wechselwirkung in dem Ring von 32 Bakteriochlorophyllmolekülen im Antennensystem (LH1) der photosynthetischen Purpurbakterien (*Rhodobacter sphaeroides*) unter Einbeziehung aller Wechselwirkungen [Owen, 1997]. Alden et al. berechneten die Kopplung in dem Ring aus 18 Bakteriochlorophyllmolekülen im Antennenkomplex (LH2) der photosynthetischen Bakterien *Rhodospseudomonas acidophila* [Alden 1997]. Übereinstimmend zeigen beide Arbeiten, daß in Gleichung 2.3.13 die Aufspaltung der Zustände aufgrund der Beschränkung auf die Wechselwirkung zum nächsten Nachbarn überschätzt wird. Unter Einführung eines Korrekturfaktors stimmt die Gleichung 2.3.14 mit den Ergebnissen beider Arbeiten überein:

$$\cos\left(\frac{2\pi}{N}\right) = 1,033 \frac{E_{(k=1)} - E^0}{E_{(k=0)} - E^0} \quad (2.3.14)$$

Der Aufbau der Aggregate aus ebenen Ringen ist nur eine vereinfachende Annahme. Die obigen Berechnungen gelten auch für einen helikalen Aggregataufbau in Form einer oder mehrerer ineinanderliegender Schraubenlinien. Hierbei ist N die Anzahl von Molekülen, die von einer Umfangslinie um den Zylinder geschnitten werden. N muß also ganzzahlig sein. Zu beachten ist, daß N in diesem Abschnitt nicht wie bei der Behandlung der linearen Aggregate als Größe der Delokalisationsdomäne angesehen werden darf, sondern die festgelegte Anzahl der Moleküle pro Ring ist. Besteht das zylindrische Aggregat aus vielen aufeinandergesetzten Ringen, kann die Größe der Delokalisationsdomäne hier wesentlich größer als N sein.

## 2.4 Temperaturunabhängige Exzitonendynamik in J-Aggregaten

Die superradianten Zustände an den unteren Bandkanten der J-Aggregate haben aufgrund ihres großen Übergangsdipolmoments nicht nur einen hohen Absorptionsquerschnitt sondern auch eine hohe Emissionsrate.

Die Fluoreszenzrate ist proportional  $|\vec{\mu}|^2$ . In Gleichung 2.2.8 für lineare Aggregate kann für große N der Faktor  $\cot^2(\pi k/2(N+1))$  durch  $(2(N+1)/\pi k)^2$  genähert werden, wodurch für den superradianten Zustand (k=1) gilt:

$$|\vec{\mu}_1|^2 = \frac{8}{\pi} (N+1) |\vec{\mu}^0|^2 \approx \frac{8}{\pi} N |\vec{\mu}^0|^2 \quad (2.4.1)$$

Für zirkulare Aggregate ist der superradiante Zustand (k=0) in Gleichung 2.3.6 beschrieben. Daraus folgt:

$$|\vec{\mu}_0|^2 = \sin^2(\beta) N |\vec{\mu}^0|^2 \quad (2.4.2)$$

Übereinstimmend ist die Fluoreszenzrate proportional  $|\vec{\mu}^0|^2$  und nimmt linear mit der Delokalisationslänge N zu.

$$|\vec{\mu}_{\text{super}}|^2 \propto N |\vec{\mu}^0|^2 \quad (2.4.3)$$

Die Energie des superradianten Zustandes in J-Aggregaten nimmt nach Gleichung 2.2.6 mit der Größe der Delokalisationsdomäne N ab. Wenn also die Absorptionsbande der Aggregate durch unterschiedliche N verbreitert ist, dann sind die Zustände mit der kürzesten Lebensdauer bei den niedrigsten Energien zu erwarten, wie in Abb. 2.4.1 dargestellt ist.

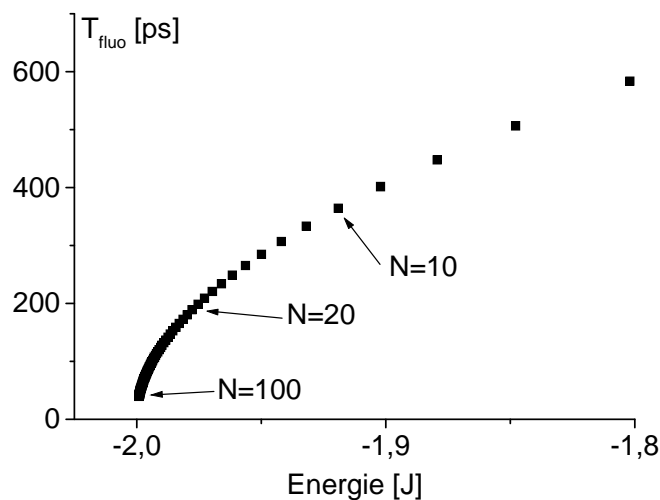


Abb. 2.4.1: Fluoreszenzlebensdauer  $T_{\text{fluo}} \propto 1/\mu^2$  des superradianten Zustandes (k=1) nach Gleichung 2.2.8 (für die Monomerlebensdauer wurde  $T_{\text{fluo}}=3,2$  ns angenommen) in Abhängigkeit von seiner Energie nach Gleichung 2.2.6 für unterschiedliche Delokalisationslängen N. Die Energie ist relativ zur Monomerenergie in Einheiten von J aufgetragen.

Dies hat eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute zur Folge, da eine Relaxation der Anregungsenergie zwangsläufig in den Zustand mit der größten Fluoreszenzrate führt und dadurch die Wahrscheinlichkeit für nichtstrahlende Konkurrenzprozesse sinkt.

Diese Relaxation der Anregungsenergie kann durch Exziton-Phonon-Wechselwirkung beschrieben werden [Fidder, 1993 *b*]. Das heißt, ein Übergang zwischen zwei Energiezuständen innerhalb des Exzitonbandes ist möglich, wenn die Energiedifferenz durch ein Phonon ausgeglichen wird. Die spontane Phononenemission ist hierbei der einzige temperaturunabhängige Vorgang. Phononenabsorption und stimulierte Phononenemission unter Beteiligung thermisch vorhandener Phononen werden im nächsten Kapitel behandelt. Bei den energetisch abwärts gerichteten Phononen-emissiven Übergängen von der Exzitonenergie  $\omega$  nach  $\omega - \Omega$  wird ein Phonon der Energie  $\Omega$  emittiert. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang ist proportional zu der Zustandsdichte bei der Endenergie  $D(\omega - \Omega)$ , zur Dichte der Vibrationszustände  $\rho(\Omega)$ , sowie zu einem Exziton-Phonon-Wechselwirkungsparameter  $c(\omega, \Omega)$ . Damit ergibt sich folgende Rate für die Entvölkerung der Zustände bei der Energie  $\omega$  durch Exziton-Phonon Relaxationen:

$$\frac{1}{T_{relax}(\omega)} = C \int_0^{\infty} d\Omega \rho(\Omega) c(\omega, \Omega) D(\omega - \Omega) \quad (2.4.4)$$

Die Zustände im Exzitonband sind durch das Energiespektrum nach Gleichung 2.3.2 gegeben. Eine kontinuierliche Zustandsdichte entsteht einerseits durch eine Verteilung der Delokalisationslänge  $N$  und andererseits durch diagonale Unordnung der Einzelenergien  $E_n^0$  sowie außerdiagonale Unordnung der Kopplungsenergien  $J_{nm}$ . Für eindimensionale Aggregate nach Gleichung 2.2.1 wurde die Zustandsdichte von H. Fidder mit Monte-Carlo-Rechnungen unter Einbeziehung von diagonalen und außerdiagonalen Unordnungen berechnet und die Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum systematisch untersucht [Fidder, 1991 *b*, 1993 *b*]. Der qualitative Verlauf der Zustandsdichte ist in Abb. 2.4.2 zusammen mit dem resultierenden Absorptionsspektrum wiedergegeben.<sup>\*)</sup>

---

<sup>\*)</sup> Man beachte, daß sich in Abb. 2.4.1 unter Einschränkung auf die Wechselwirkung mit dem nächsten Nachbarn das Exzitonband von -2 J bis 2 J erstreckt, während es in Abb. 2.4.2 unter Einbeziehung aller Wechselwirkungen von -2,4 J bis 1,8 J reicht (siehe Abschnitt 2.2)

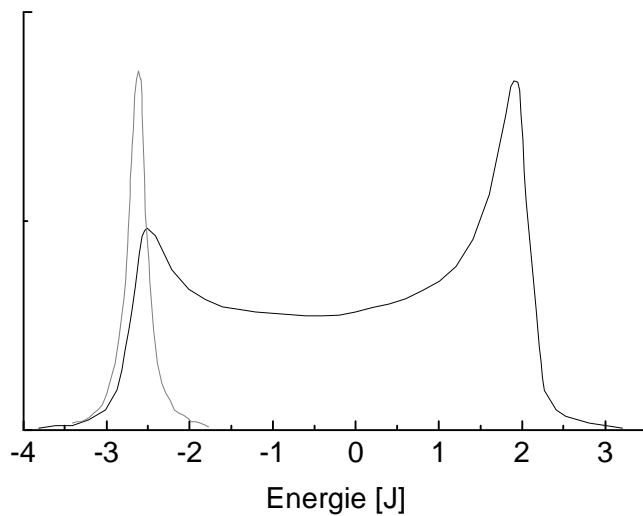


Abb. 2.4.2: Möglicher Verlauf der Zustandsdichte (schwarz) in eindimensionalen  $J$ -Aggregaten und dazugehöriges Absorptionsprofil (grau). Die Energie ist relativ zur Monomerenergie in Einheiten von  $J$  aufgetragen (Aus [Fidder, 1993 b])

Für zweidimensionale Systeme mit Mauerwerkstruktur nach Abb. 2.2.2 ergibt sich ein deutlich abweichender Verlauf der Zustandsdichte. J. Terpstra hat die Rechnungen von H. Fidder auf zweidimensionale Mauerwerkstrukturen erweitert und auf die konkrete Struktur von PIC-Langmuir-Blodgett-Schichten angewendet [Terpstra, 1997]. Die Zustandsdichte sowie das Absorptionsspektrum sind in Abb. 2.4.3 wiedergegeben.

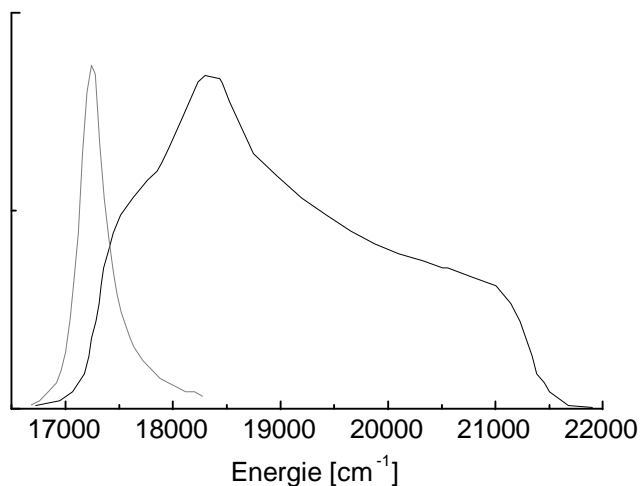


Abb. 2.4.3: Möglicher Verlauf der Zustandsdichte (schwarz) in zweidimensionalen  $J$ -Aggregaten mit Mauerwerkstruktur und dazugehöriges Absorptionsprofil (grau). (Aus [Terpstra, 1997])

Die abweichende Form der Zustandsdichte für zweidimensionale Systeme (Abb. 2.4.3) im Vergleich zu eindimensionalen Systemen (Abb. 2.4.2) ist auf die zwei unterschiedlichen

Kopplungen entlang der in Abb. 2.2.2 gekennzeichneten Ketten nächster beziehungsweise übernächster Nachbarn zurückzuführen. Die Lage des Maximums variiert mit unterschiedlichen Längen- zu Breitenverhältnissen der Chromophore.

Ein allgemeingültiger Verlauf der Zustandsdichte kann also unabhängig von einer konkreten Struktur nicht angegeben werden. Entscheidend für die langwellige Aggregatbande ist aber nur die untere Kante der Zustandsdichte. In die Gleichung 2.4.4 geht nur die Zustandsdichte unterhalb der untersuchten Energie  $D(\omega-\Omega)$  ein. Der Verlauf der Zustandsdichte in der Bandmitte hat keinen Einfluß auf die Relaxationszeit. Deshalb wurde für die Anwendung von Gleichung 2.4.4 auf das exzitonische System in TDBC/C8-Aggregaten ein Verlauf der unteren Kante der Zustandsdichte angenommen, dessen Form und Lage dem Absorptionsspektrum der langwelligen Aggregatbande von TDBC/C8 entsprechend den Ergebnissen von H. Fidler (Abb. 2.4.2) und J. Terpstra (Abb. 2.4.3) angepaßt sind. Sie ist in Abb. 2.4.4 gestrichelt dargestellt neben dem grau eingetragenen, bei 1,5 K gemessenen Absorptionsspektrum der langwelligen Aggregatbande.

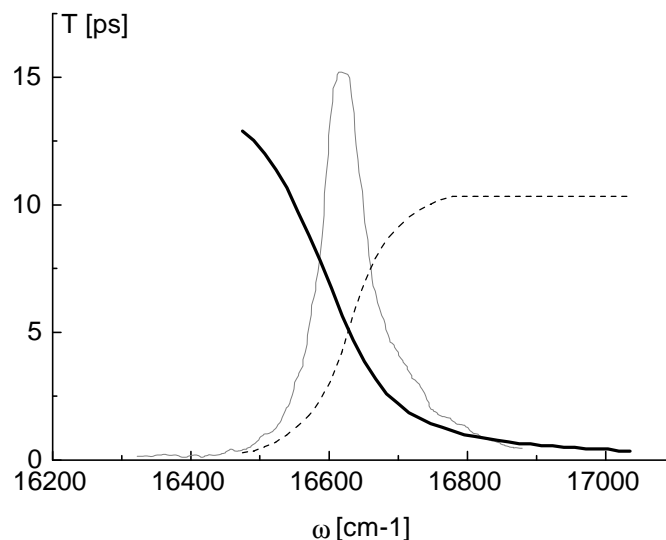


Abb. 2.4.4: Besetzungslebensdauer der Zustände in der Aggregatbande bezüglich Relaxation und Fluoreszenz nach Gleichung 2.4.5 und 2.4.4 (durchgezogen, fett), sowie Absorptionsspektrum (grau) der Aggregate von TDBC/C8 bei 1,5 K. Die Zustandsdichte (gestrichelt) geht in die Berechnung der Besetzungslebensdauer ein. Analog zu den Arbeiten von Fidler und Moll wurde  $\rho(\Omega) \cdot c(\omega, \Omega)$  in Gleichung 2.4.4 mit  $\Omega^{0,4}$  genähert und durch Variation von  $C$  in Gleichung 2.4.4 die Lebensdauer an die Meßergebnisse in Abschnitt 4.3 angepaßt [Fidler, 1993 b; Moll, 1995 b].



Die Besetzungslebensdauer eines Zustandes wird von der in Gleichung 2.4.4 angegebenen Relaxationsrate und der Fluoreszenzlebensdauer nach der Beziehung

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{relax}} + \frac{1}{T_{fluo}} \quad (2.4.5)$$

bestimmt. Für konstante  $T_{fluo} = 20$  ps ist diese Besetzungslebensdauer in Abb. 2.4.4 als durchgezogene Linie eingetragen, wobei  $\rho(\Omega) \cdot c(\omega, \Omega)$  in Gleichung 2.4.4 mit  $\Omega^{0,4}$  genähert wurde [Fidder, 1993 b].

Der in Abb. 2.4.4 gezeigte Verlauf der Besetzungslebensdauer ändert sich im Bereich der Absorptionsbande nicht wesentlich, wenn anstelle einer konstanten Fluoreszenzlebensdauer  $T_{fluo}$  die in Abb. 2.4.1 dargestellte energieabhängige  $T_{fluo}$  in Beziehung 2.4.5 eingesetzt wird. Die Dispersion der Besetzungslebensdauer innerhalb der J-Aggregatbande wird also im wesentlichen durch die phononengekoppelte Intradbandrelaxation bestimmt.

## 2.5 Temperaturabhängigkeit der Exzitonendynamik

Durch thermische Phononen wird eine zusätzliche Unordnung in der Aggregatstruktur induziert. Da die Größe der Delokalisationsdomäne durch die Unordnung eingeschränkt wird [Anderson, 1958], nimmt sie folglich mit steigender Temperatur ab. Daher ist analog Gleichung 2.4.3 und Abb. 2.4.1 eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer von J-Aggregaten bei niedrigen Temperaturen zu erwarten. Diese Tendenz ist gegensätzlich zu dem gewöhnlichen Verhalten von fluoreszierenden Molekülen, bei denen die beobachtete Fluoreszenzlebensdauer bei tiefer Temperatur infolge des Einfrierens thermischer Konkurrenzprozesse und damit steigender Fluoreszenzquantenausbeute zunimmt. Eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer beim Abkühlen von J-Aggregaten des PIC konnte 1990 in der Gruppe von D. A. Wiersma nachgewiesen werden [De Boer, 1990] und gilt als Beweis, daß die optischen Anregungen in J-Aggregaten in Form von Frenkel-Exzitonen delokalisiert sind.

Die in Gleichung 2.4.4 beschriebene temperaturunabhängige Exziton-Phonon-Wechselwirkung unter spontaner Emission eines Phonons ist nur energetisch abwärts gerichtet. In Anwesenheit thermischer Phononen, kann die Exzitonenergie  $\omega$  zusätzlich

auch durch Absorption eines Phonons  $\Omega$  auf  $\omega+\Omega$  erhöht werden oder es kann durch die Wechselwirkung mit einem Phonon  $\Omega$  zu einer stimulierten Emission eines weiteren Phonons kommen so daß die Exzitonenergie  $\omega$  zu  $\omega-\Omega$  übergeht. Da diese Übergänge den Exzitonem sowohl Energie entziehen als auch hinzufügen können, ist ihre Wirkung auf die Besetzungszahl bei einer bestimmten Energie schwer zu beschreiben. Besser lassen sich diese Vorgänge in der Dephasierung der exzitonischen Zustände manifestieren. Sowohl die Absorption thermischer Phononen als auch die durch thermische Phononen stimulierte Phononenemission führen zu einem Verlust der Phaseninformation des beteiligten Exzitons und tragen damit zu einer Verkürzung der Dephasierungszeit bei. Die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktionen ist proportional zu der temperaturabhängigen Besetzungszahl  $n(\Omega, T)$  der Phononenzustände, die durch die Bose-Einstein Verteilung gegeben ist:

$$n(\Omega, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\Omega}{2\pi kT}\right) - 1} \quad (2.5.1)$$

Außerdem ist sie für die Absorption des Phonons proportional zur exzitonischen Zustandsdichte bei der Energie  $\omega+\Omega$  und für die stimulierte Emission bei  $\omega-\Omega$ . Damit ergibt sich analog zu Gleichung 2.4.4 die thermische Dephasierung zu:

$$\frac{1}{T_{therm}(\omega, T)} = C \int_0^{\infty} d\Omega \rho(\omega) c(\omega, \Omega) (D(\omega - \Omega) + D(\omega + \Omega)) n(\Omega, T) \quad (2.5.2)$$

In diese Beziehung geht nicht wie in Gleichung 2.4.4 nur die exzitonische Zustandsdichte unterhalb der untersuchten Energie  $D(\omega-\Omega)$  ein, sondern in gleichem Maße auch  $D(\omega+\Omega)$  oberhalb von  $\omega$ . Deshalb hängt die temperaturabhängige Dephasierung nach Gleichung 2.5.2 von dem gesamten Verlauf der Zustandsdichte ab, der wie aus den Abbildungen 2.4.2 und 2.4.3 zu erkennen ist, von der konkreten Struktur der Aggregate bestimmt wird. Die allgemeine Berechnung mit Hilfe einer angenommenen Zustandsdichte, wie für die spontane Phononenemission im vorigen Kapitel vorgenommen, erscheint daher in diesem Fall nicht sinnvoll. Dennoch weist die experimentell bestimmte temperaturabhängige Dephasierung verschiedener J-Aggregate unterhalb 60 K einen analogen Verlauf auf, wie anhand der homogenen Linienbreite  $\Gamma_{hom}$  in Abb. 2.5.1 demonstriert ist. Die homogene Linienbreite ist über  $\Gamma_{hom} = (\pi c T_2)^{-1}$  direkt mit der Dephasierungszeit  $T_2$  verknüpft.

Für TC<sup>\*)</sup> und TDBC konnte die temperaturabhängige Dephasierung erfolgreich auf die in Gleichung 2.5.2 beschriebene lineare Exziton-Phonon-Kopplung zurückgeführt werden. Da alle in Abb 2.5.1 dargestellten Geraden im Rahmen der Meßgenauigkeit aufeinander liegen, wenn sie auf ihren Wert bei 0 K normiert werden (vergl. Abb. 4.10.2), ist zu erwarten, daß auch in einem vergleichbaren System die temperaturabhängige Dephasierung auf linearer Exziton-Phonon-Kopplung beruht, wenn sich die homogene Linienbreite  $\Gamma_{\text{hom}}$  analog verhält.

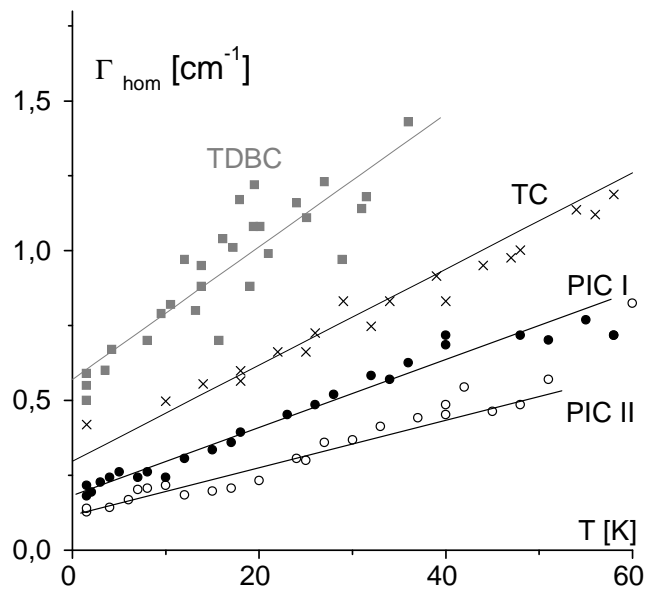


Abb. 2.5.1: Homogene Linienbreite  $\Gamma_{\text{hom}}$  für die Aggregate des TDBC [Moll, 1995 a], des TC [H. Fidder, 1993 a] und des PIC in der blauen Absorptionsbande (PIC I, 570 nm) und roten Absorptionsbande (PIC II, 576 nm) [Fidder, 1993 b]. Die Linien sind lineare Anpassungen.

<sup>\*)</sup> TC: 6,6'-Dimethoxy-3,3'-disulfopropyl-9-ethyl-thiacarbocyanin [Fidder, 1993 a, b]