

Kapitel 3

Untersuchungen zur Struktur

3.1 Vorbemerkung

Die Mauerwerkstruktur der J-Aggregate des PIC [Czikkely, 1970; Bücher, 1970] und des TDBC [De Rossi, 1996 c], die jeweils nur eine Absorptionsbande haben, ist aus Beugungsexperimenten bekannt. Die statischen und dynamischen spektroskopischen Eigenschaften können in Übereinstimmung mit der Theorie für lineare Aggregate [Moll, 1995 b] bzw deren zweidimensionalen Erweiterung [Terpstra,1997; Potma, 1998] beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.2). Im Gegensatz dazu ist die Struktur der Aggregate mit aufgespaltenem Absorptionsspektrum bislang unklar. Das Spektrum weist auf mindestens zwei nicht translationsäquivalente Molekülpositionen in der Aggregatstruktur hin. Entsprechend wurden die beiden Absorptionen als Davydov-Komponenten linearer Aggregate interpretiert [De Rossi, 1996 b]. Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, können aber auch zirkulare Aggregate mit nur einem Molekül pro Einheitszelle ein aufgespaltenes Absorptionsspektrum haben. Im folgenden wird als Modell für die Farbstoffe mit aufgespaltenem Aggregatspektrum der Farbstoff TDBC/C8 (Strukturformel siehe Abb. 1.4) untersucht.

In nichtwässrigen Lösungsmitteln liegt TDBC/C8 als Monomer vor. Es hat dasselbe Absorptionsspektrum, wie die anderen TDBC-Derivate, die sich nur in den Ketten an 1,1' und 3,3' Position unterscheiden (gestrichelte Kurve in Abb. 3.1.1). Die substituierten Ketten beeinflussen also das delokalisierte π -Elektronensystem und seinen elektronischen Übergang nicht. Das Absorptionsmaximum liegt, je nach Lösungsmittel, zwischen 523 nm (Methanol) und 535 nm (H_2O , Konzentration kleiner 10^{-8} mol/l) beziehungsweise als Film ohne Lösungsmittel bei 545nm (vgl. Abb. 3.1.2).

In Wasser löst sich TDBC/C8 in basischer Umgebung und bildet bei Konzentrationen größer als 10^{-7} mol/l spontan Aggregate. Das Absorptionsspektrum (in Abb 3.1.1. durchgezogen dargestellt) weist neben einer schwach ausgeprägten Bande bei 535 nm zwei deutliche Maxima 575 und 604 nm auf, die relativ zur Monomerabsorption rotverschoben und verschmälert sind. Im Gegensatz dazu weisen die Aggregatspektren vieler anderer TDBC-Derivate nur eine einzige rotverschobende Bande auf. Da die Derivate sich nur durch die substituierten Ketten unterscheiden, die keinen direkten Einfluß auf den elektronischen

Zustand haben, muß sich die Kopplung der Einzelzustände unterscheiden, die wiederum auf der Architektur der Aggregate beruht.

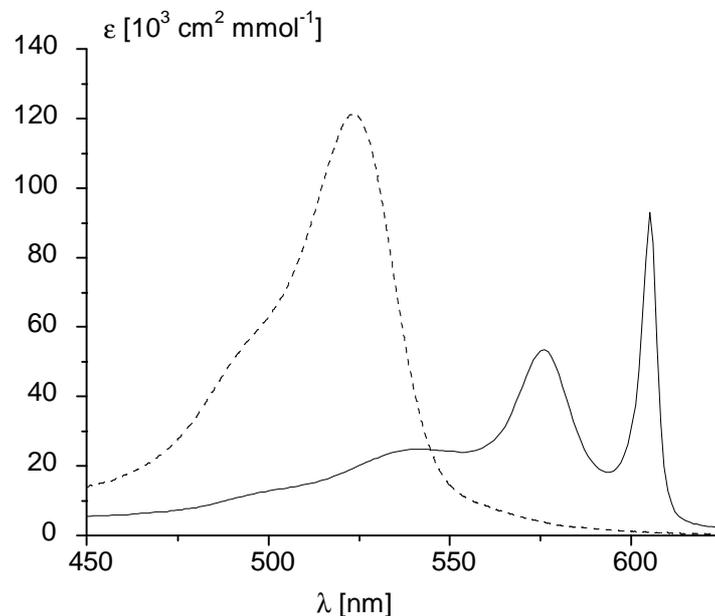


Abb. 3.1.1: Absorptionsspektrum der Monomerlösung in Methanol (gestrichelte Linie) und der Aggregatlösung in 10^{-2} M NaOH (durchgezogene Linie) von TDBC/C8 (Konzentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

Für die Architektur der Aggregate ist eine Vielzahl von Wechselwirkungskräften verantwortlich. Die wichtigste ordnende Kraft ist die Van-der-Waals-Anziehung zwischen den π -Elektronensystemen der Methinketten, die extrem leicht polarisierbar sind [Dähne, 1972]. Die anhängenden Substituenten können sich durch sterische Hinderungen auf die Struktur auswirken oder diese durch Wasserstoffbrückenbindungen stärken. Die langen Alkylketten in 3,3'-Position besitzen eine starke hydrophobe Wechselwirkung und haben in wässriger Umgebung die Tendenz, sich unter Ausschluß der Wassermoleküle zusammenzulagern. Auch Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den positiven Farbstoffkationen und den negativen Säuregruppen sind denkbar.

Die Komplexität der verschiedenen Einflüsse vereitelt eine numerische Optimierung zur Aufklärung der Struktur. Auch eine Röntgenstrukturanalyse war bisher nicht möglich, da eine Kondensation der Aggregate in einem Einkristall oder einer LB-Schicht nicht gelungen ist.

Sämtliche Versuche in dieser Richtung führten zu einer drastischen Änderung des Absorptionsspektrums. Beispielhaft hierfür ist in Abb. 3.1.2 dargestellt, wie sich das Absorptionsspektrum einer Aggregatlösung während des Auftrocknens auf einer Glasoberfläche ändert. Abhängig vom Zeitpunkt und der Position in der Probe zeigt das Spektrum zusätzlich zur Monomerabsorption ein, zwei oder drei Aggregatbanden. Die Resultate sind jedoch nicht exakt reproduzierbar. Folglich stellen spektroskopische Messungen in Lösung den bislang einzigen Zugang zu der Aggregatstruktur von TDBC/C8 dar.

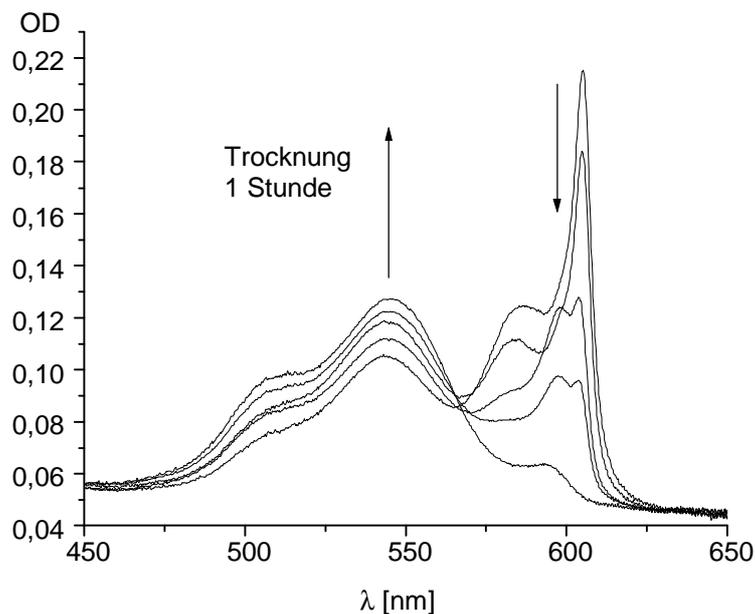


Abb. 3.1.2: Absorptionsspektren einer auf einer Glasplatte auftrocknenden TDBC/C8 Lösung (10^{-4} molar in H_2O 10^{-2} M NaOH). Die Lösung wurde ca. 5 min waagrecht getrocknet, bis sie erstarrt war. Dann wurde mit den Messungen (in senkrechter Lage) begonnen. Die Spektren wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten und an verschiedenen Punkten in der Probe aufgenommen.

In den folgenden Unterkapiteln werden unterschiedliche spektroskopische Messungen beschrieben, die klären sollen, welche Anordnung der Moleküle zu dem beobachteten Aggregatspektrum führt. Dazu wird zunächst in Abschnitt 3.2 bis 3.4 der tatsächliche Verlauf des exzitonischen Absorptionsspektrums untersucht, um zu klären, ob die drei Absorptionsbanden im Aggregatspektrum in Abb. 3.1.1 bei 530, 575 und 604 nm einem gemeinsamen exzitonischen System zugeordnet werden müssen, oder ob sie zu unterschiedlichen Strukturen gehören, die nebeneinander in der Lösung vorliegen. In

Abschnitt 3.5 wird dann die optische Aktivität als herausragende Eigenschaft der Aggregate mit aufgespaltenem Spektrum behandelt, bevor in Abschnitt 3.6 die Orientierung der optischen Übergänge bestimmt wird. Anschließend werden in 3.7 und 3.8 Rückschlüsse auf die Aggregatstruktur anhand der Auswirkungen äußerer Kräfte und Deformationen gezogen. Abschließend wird in Abschnitt 3.9 ein konkreter Bauplan der Aggregate auf Grundlage der spektroskopischen Daten entwickelt.

3.2 Umlagerung zwischen Aggregat und Monomer

In wässriger Lösung aggregiert TDBC/C8 spontan und zeigt das in Abb 3.1.1 dargestellte Absorptionsspektrum.^{*)} Bei den insgesamt drei Absorptionsmaxima des Spektrums könnte es sich um unterschiedliche Aggregationsformen mit je einer Absorptionsbande handeln, die in konstantem Verhältnis nebeneinander in der Lösung vorliegen oder um mehrere Absorptionsbanden einer einzigen Aggregatform.

In Abb 3.2.1 ist dargestellt, wie sich die Aggregate zu Monomer umlagern, wenn statt Wasser unterschiedliche Wasser-Ethylenglykol-Gemische als Lösungsmittel verwendet werden.

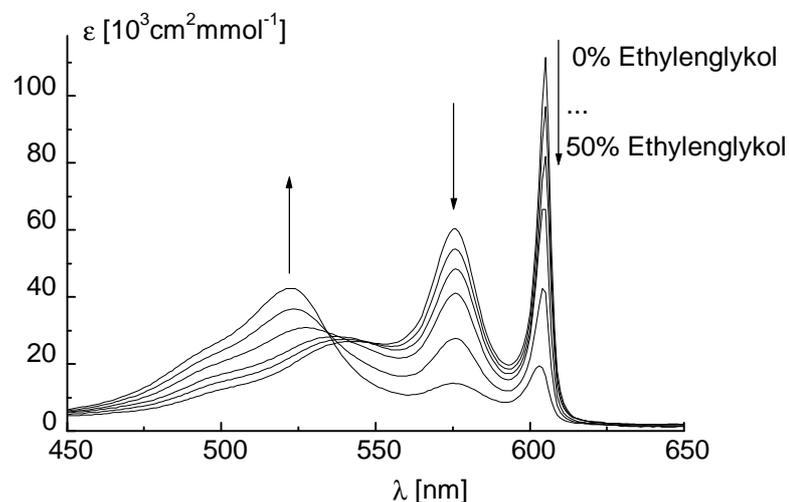


Abb 3.2.1: Aggregationsgleichgewicht von TDBC/C8 für unterschiedliche Lösungsmittelgemische von Wasser und Ethylenglykol (0% bis 50% Ethylenglykol). Für alle Messungen beträgt die Farbstoffkonzentration $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und NaOH Konzentration 10^{-2} mol/l . Aufgetragen ist der molare Extinktionskoeffizient.

^{*)} Aufgrund der besseren Löslichkeit in basischer Umgebung werden in der vorliegenden Arbeit die Aggregatlösungen in 10^{-2} molarer Natronlauge präpariert.

Man erkennt, wie sich die beiden Aggregatbanden bei 575 nm und 605 nm zurückbilden und eine Monomerbande bei 525 nm mit ihrer charakteristischen Schulter an der blauen Flanke wächst, wenn der Anteil von Ethylenglykol im Lösungsmittel steigt. Da sich nicht alle Kurven in einem isobestischen Punkt schneiden, könnte man schließen, daß mehr als zwei Spezies an der Umlagerung beteiligt sind [Mauser, 1968]. Aber neben der Änderung der Polarität, die zum einen die Verschiebung des Aggregationsgleichgewichts bewirkt, beeinflusst das veränderte Lösungsmittelgemisch zum anderen auch die spektrale Lage der Banden. Die langwellige Bande verschiebt sich erkennbar von 605 nm in Wasser auf 602,5 nm bei 50% Ethylenglykol. Das Absorptionsmaximum einer reinen Monomerlösung liegt in Ethylenglykol bei 523 nm und in Wasser (10^{-2} M NaOH) bei 535 nm. Aufgrund dieser spektralen Verschiebungen ist in Abb. 3.2.1 kein isobestischer Punkt zu erkennen, der bei einer direkten Umlagerung zwischen zwei Spezies auftreten müßte.

Die Aggregation läßt sich auch durch Zugabe von Tensiden beeinflussen. In Abb. 3.2.2 ist die Deaggregation einer $1,3 \cdot 10^{-4}$ molaren Aggregatlösung bei Zugabe des betainischen Tensids N, N-dimethyl-N-hexadecyl-ammonium-N-methylcaboxylat (Tensid IV in [De Rossi, 1996 a]) gezeigt.

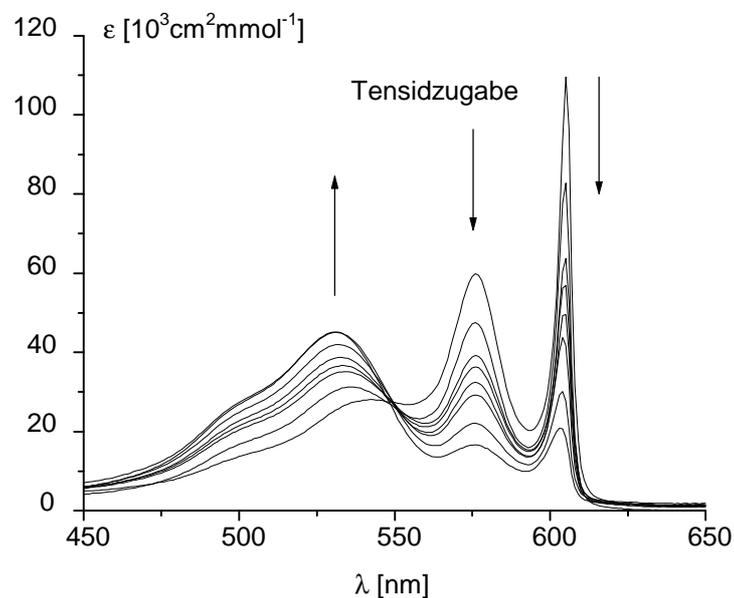


Abb 3.2.2: Absorption einer Aggregatlösung von TDBC/C8 unter Zugabe des betainischen Tensids (siehe Text). Die Farbstoffkonzentration beträgt für alle Spektren $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Die Pfeile geben die Tendenz bei Tensidzugabe wieder.

Mit dieser Umlagerung geht nur eine leichte Verschiebung der Banden einher: die langwellige Absorptionsbande verschiebt sich von 605 auf 603,5 nm und die Monomerabsorption liegt nach der maximalen Tensidzugabe bei 531 nm (statt bei 535 nm in reinem Wasser (10^{-2} M NaOH)). Die Spektren in Abb. 3.2.2 haben alle einen isosbestischen Punkt bei 549 nm. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß an der Umlagerung genau zwei absorbierende Spezies beteiligt sind. Das heißt, daß die Umlagerung ohne intermediäre Strukturen, wie zum Beispiel Dimere, direkt zwischen Monomer und Aggregat vor sich geht. Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß eine in allen Lösungen konstante Konzentration von Dimeren vorliegt, oder daß zwei Aggregatformen in zueinander festgelegtem Verhältnis gleichzeitig gebildet werden.

Das in Abb. 3.2.3 dargestellte, konzentrationsabhängige Aggregationsgleichgewicht zeigt, daß die Banden bei 575 nm und 605 nm stets im ähnlichen Verhältnis zueinander auftreten. Das spricht dafür, daß sie zu einer einzigen Aggregatform gehören und nicht zu zwei unterschiedlichen simultan gebildeten Aggregatformen. Eine gleiche Konzentrationsabhängigkeit des Aggregatgleichgewichts für zwei Aggregationsformen wäre unwahrscheinlich.

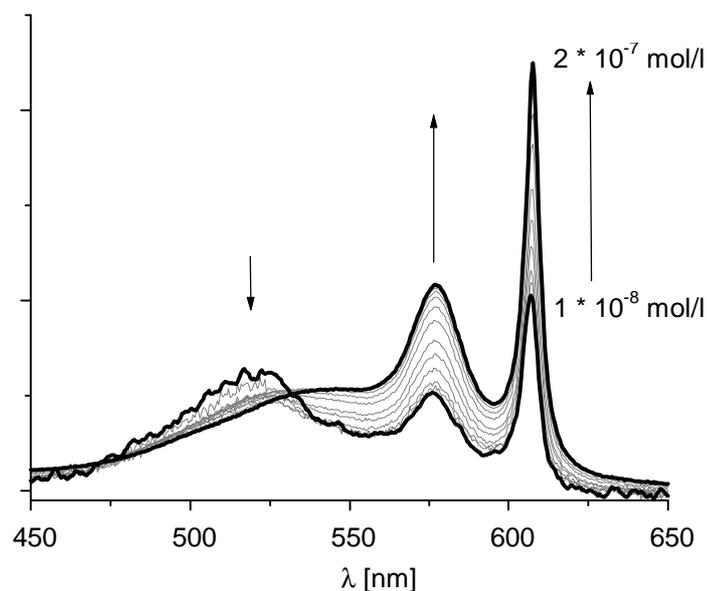


Abb 3.2.3: Absorptionsspektren der Aggregatlösungen von TDBC/C8 für unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l in H_2O (zwischen 10^{-6} und 10^{-5} M NaOH)

3.3 Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum

In Abschnitt 3.2 wurde gezeigt, daß die Aggregatbanden bei 575 und 605 nm wahrscheinlich einer einzigen Aggregatform zuzuordnen sind. Offen blieb die Frage, ob die in allen Absorptionsspektren gefundene Bande unterhalb von 550 nm der gleichen Aggregatform zuzuordnen ist, da es sich auch um einen stets vorhandenen Rest von Monomeren in der Lösung oder um gleichzeitig vorliegende Dimere handeln könnte. Während das Verhältnis der 575 nm- und der 605 nm-Bande zueinander für unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen und bei unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen praktisch konstant bleibt, ist die Bande unterhalb von 550 nm unterschiedlich stark ausgeprägt. Im Absorptionsspektrum verbleibt immer mindestens eine Schulter bei 545 nm, die etwa die halbe Intensität der Bande bei 575 nm besitzt.

Zur Aufklärung dieser Frage bietet sich die Messung des Fluoreszenz-Anregungsspektrums der Lösung an. Das heißt, die Fluoreszenzintensität wird in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge gemessen. Während das Absorptionsspektrum mehrere Banden hat, kann an den Aggregatlösungen von TDBC/C8 nur eine einzige Fluoreszenzbande gefunden werden, die bei 606 nm resonant zur langwelligen Absorptionsbande liegt. Um die Anregungswellenlänge auch über die Absorptionsflanke bei 604 nm hinweg variieren und dennoch Fluoreszenz- von gestreutem Anregungslicht unterscheiden zu können, wurde die Emission im roten Ausläufer der Fluoreszenzbande schmalbandig gemessen. Das so erhaltene Fluoreszenz-Anregungsspektrum ist in Abb. 3.3.1 dargestellt.

Wegen der bei tiefen Temperaturen deutlich höheren Quantenausbeute wurde die Messung bei 4 K durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1). Dabei verschieben sich die Absorptions- und Emissionsbanden zu kleineren Wellenlängen. Zur Vermeidung von Reabsorption wurde die Probe wesentlich dünner als 10 µm präpariert, so daß die optische Dichte kleiner als 0,5 blieb. Die Probe wurde in streifendem Einfall angeregt (Winkel ca. 20°) und die Fluoreszenz senkrecht dazu gemessen. Um für den Fall von polarisiertem Fluoreszenzlicht (Fluoreszenz-Anisotropie siehe Abschnitt 3.8) alle Polarisationsrichtungen gleich empfindlich zu detektieren, wurde bei senkrechter Anregungspolarisation und 54,7° Emissionspolarisation gemessen. Die Intensität des Anregungslichtes wurde über einen Quantenzähler im Referenzkanal des Spektrometers simultan detektiert und die Messwerte dagegen korrigiert. Das gestreute Anregungslicht wurde als Gaussverteilung um die Emissionswellenlänge 602.5

nm angepaßt und vom Fluoreszenzspektrum abgezogen. Nachträgliches Glätten durch gleitenden Mittelwert führt zu einer effektiven Bandbreite der dargestellten Kurve von ca. 5 nm.

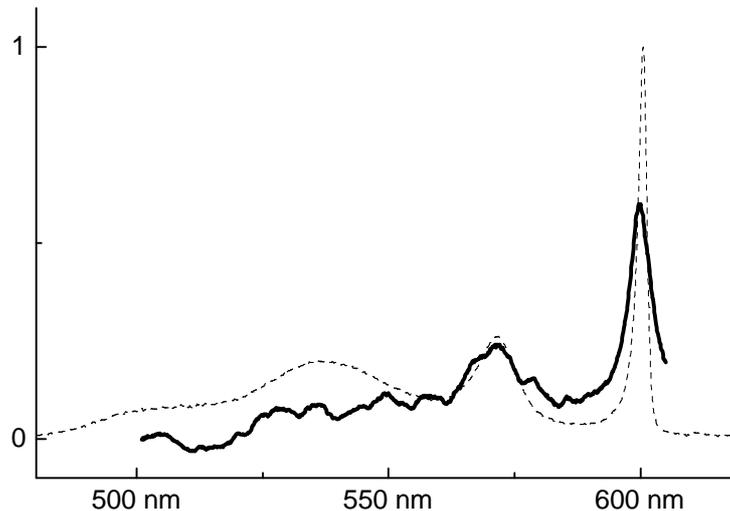


Abb.3.3.1: Fluoreszenz-Anregungsspektrum einer 10^{-4} mol/l Aggregatlösung von TDCB/C8 (in 10^{-2} M NaOH, 20%Ethylenglykol 80% H_2O) bei 4 K für eine Emissionswellenlänge von 602,5 nm (Bandbreite 0,5 nm, Polarisation $54,7^\circ$). Die gestrichelte Linie zeigt das Absorptionsspektrum der Lösung bei gleicher Temperatur. Die Werte sind willkürlich auf gleiche Intensität bei 573 nm normiert.

Aus dem in Abb. 3.3.1 dargestellten Spektrum ist im langwelligen Bereich die Entsprechung von Absorptionsspektrum und Anregungsspektrum zu erkennen. Die Banden bei 573 nm und 601 nm werden in gleichem Verhältnis wiedergegeben. Dabei ist die Fläche unter den Kurven entscheidend, da die absoluten Maximalwerte durch unterschiedliche Bandbreite der Messungen verfälscht werden. Aus der Tatsache, daß die beiden Absorptionsbanden bei 575 und 604 nm im Anregungsspektrum aus der einen Fluoreszenzbande wiederzufinden sind, folgt, daß zwischen den beiden Zuständen ein effektiver Energietransfer möglich ist, was die Annahme der Zugehörigkeit zu einem gemeinsamen exzitonischen System bekräftigt.

Das Fluoreszenz-Anregungsspektrum in Abb 3.3.1 zeigt bei 545 nm eine im Vergleich zur Absorption deutlich geringere relative Intensität. Um allerdings die Schulter bei 545 nm genau beurteilen zu können, reicht die Signalqualität dieser Messung nicht aus. Deshalb wurde im fraglichen Bereich ein Anregungsspektrum für die Emission im Fluoreszenzmaximum mit

großer Emissionsbandbreite aufgenommen (siehe Abb 3.3.2). Die Flanke bei 545 nm ist auch hier zu erkennen, jedoch beträgt die Intensität nur $\frac{1}{5}$ der Bande bei 573 nm.

Die Schulter bei 545 nm entspricht den Ausläufern der Absorptionsbande an der blauen Flanke, wie sie bei vielen einfachen, nicht aufgespaltenen J-Aggregaten gefunden wurde. Unterstützt durch Ergebnisse aus den Messungen der nichtlinearen Polarisierbarkeit (siehe Abschnitt 3.4), wird im folgenden von zwei Absorptionsbanden eines einzigen exzitonischen Systems ausgegangen. Die Absorptionsbande bei 545 nm wird Monomer- und Dimer-Anteilen in der Lösung zugeschrieben, von denen offensichtlich kein Energietransfer zum exzitonischen Zustand stattfindet.

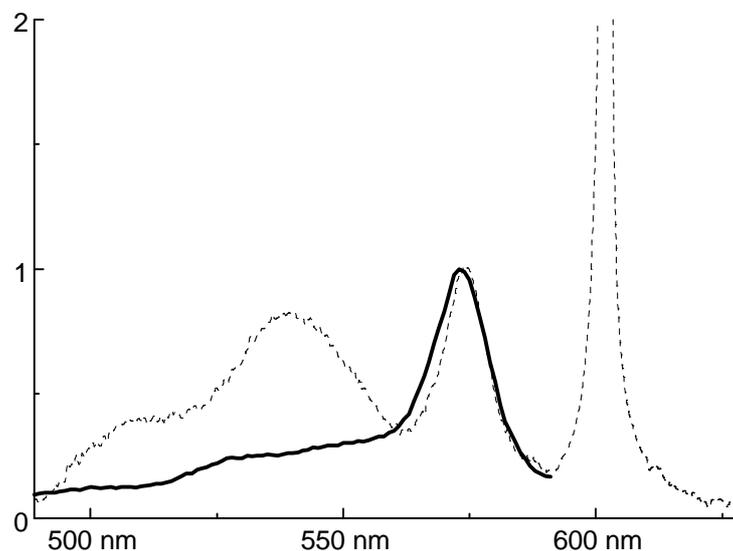


Abb. 3.3.2: Fluoreszenz-Anregungsspektrum der Probe aus Abb 3.3.1 bei Emission im Fluoreszenzmaximum. Die gestrichelte Linie ist das Absorptionsspektrum der Lösung bei gleicher Temperatur.

3.4 Das Spektrum der nichtlinearen Polarisation

Eine sichere Methode zum Aufschlüsseln spektraler Komponenten stellt die Messung der nichtlinearen Polarisation (NLPF) dar [Schubert, 1997]. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.4.1 dargestellt: Die Probe befindet sich zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren im Probenstrahl eines cw-Farbstofflasers. Die Polarisatoren sind auf Totalauslöschung justiert. Der Pumpstrahl eines zweiten Farbstofflasers kreuzt den Probenstrahl in der Probe. Die Intensität des Probenstrahls nach dem zweiten Polarisator wird zur Streulichtunterdrückung mit einem Monochromator auf der Wellenlänge des Probe-Lasers gemessen.

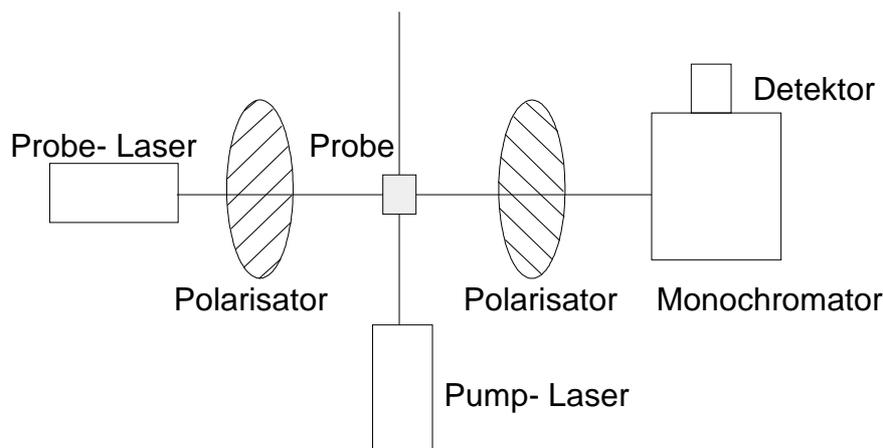


Abb. 3.4.1: Aufbau für die Messung der nichtlinearen Polarisation

Bei linearer Überlagerung der beiden Laserstrahlen in der Probe hat der Pumpstrahl keinen Einfluß auf die Polarisation des Probe-Strahls. Befindet sich ein linear polarisierbares System in der Probe, so wird dem System in Polarisationsrichtung des Pumplichts eine hohe Grundpolarisation gegeben. Der Probenstrahl ist in einer anderen Richtung polarisiert, aber bei linearer Überlagerung der Polarisierungen behält er seine Polarisation bei. Die gemessene Intensität bleibt wellenlängenunabhängig minimal. Ist jedoch die Polarisierbarkeit des Systems nichtlinear, dann ist das System für den Probe-Strahl parallel oder senkrecht zur hohen Grundpolarisation unterschiedlich polarisierbar. Das Probe-Licht wird in zwei Komponenten, senkrecht und parallel zur Pump-Polarisation, aufgeteilt, die sich unterschiedlich im Medium ausbreiten. Dadurch ist die Polarisationsrichtung beim Eintreffen auf den zweiten Polarisator gedreht und ein Teil des Lichts kann durch den Polarisator zum Detektor gelangen.

Während der Messung wird die Wellenlänge des Pump-Lasers variiert. Falls die Polarisierbarkeit bei der Probe-Wellenlänge nichtlinear ist, erhält man aus dem Intensitätsverlauf des Probe-Strahls nach Durchgang durch den zweiten Polarisator die wellenlängenabhängige Grundzustandspolarisation bei der Wellenlänge des Pump-Lasers. Man erkennt also, welche absorbierenden Zustände den gleichen Grundzustand haben. Unterscheiden sich die Wellenlängen beider Laser weniger als die homogene Linienbreite des Systems, trägt neben der Grundzustandspolarisation auch die Polarisation des angeregten Zustands zum Signal bei. Anhand der spektralen Breite dieser Signalerhöhung kann die homogene Linienbreite des Systems bestimmt werden.

In Abb. 3.4.2 sind unterschiedliche Spektren der nichtlinearen Polarisierbarkeit dargestellt. Da die Signale den nichtlinearen Term der Polarisierbarkeit wiedergeben, mißt man näherungsweise die zweite Potenz der Absorption. Um die Signale mit dem Absorptionsspektrum vergleichbar zu machen, ist die Quadratwurzel des Meßsignals dargestellt.

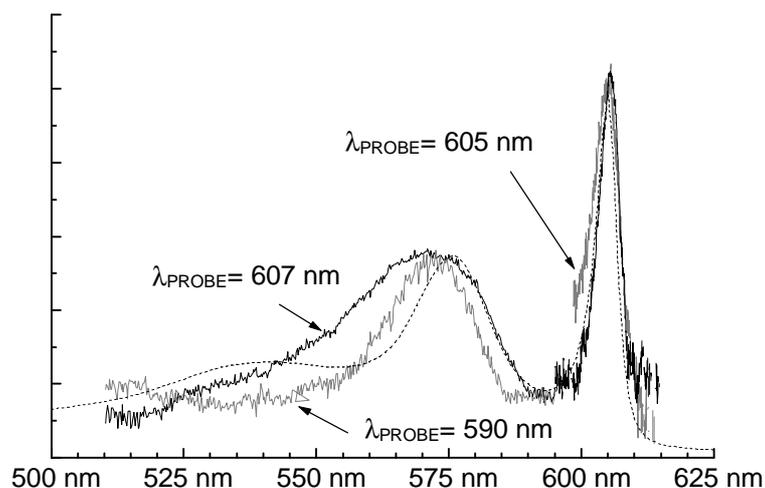


Abb. 3.4.2: *Quadratwurzel der nichtlinearen Polarisierbarkeit bei unterschiedlichen Probewellenlängen einer Aggregatlösung $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ TDBC/C8 in 10^{-2} M NaOH. Zum Vergleich ist als gestrichelte Linie das Absorptionsspektrum der Probe dargestellt. Die Amplitude ist für jede einzelne dargestellte Kurve frei auf die Amplitude des Absorptionsspektrums skaliert.*

Das schwarz durchgezogene Spektrum wurde bei einer Probe-Wellenlänge von 607 nm gemessen. Allerdings mußte bei 590 nm der Farbstoff des Farbstofflasers gewechselt werden. Die beiden Teile des Spektrums unterhalb und oberhalb von 590 nm sind frei zueinander skaliert. Das graue Spektrum von 510 nm bis 595 nm wurde bei einer Probe-Wellenlänge von 590 nm und das graue Spektrum oberhalb 599 nm bei einer Probe-Wellenlänge von 605 nm aufgenommen.

Eine zusätzliche Erhöhung des Signals im Bereich der Überschneidung beider Laserwellenlängen aufgrund der Polarisation des angeregten Zustandes konnte leider nicht gefunden werden. Die Messung wurde zu stark durch den linearen und zirkularen Dichroismus der Aggregatlösung (siehe Abschnitt 3.5) gestört. So konnte die homogene Linienbreite mit dieser Methode nicht bestimmt werden.

Das Maximum im schwarzen Spektrum bei 570 nm für eine Probe-Wellenlänge von 607 nm zeigt, daß die zugehörige Absorptionsbande einen gemeinsamen Grundzustand mit der Absorptionsbande bei 605 nm hat.^{*)} Es handelt sich also um zwei optische Übergänge innerhalb eines exzitonischen Systems und keinesfalls um zwei unterschiedliche Aggregatformen, die nebeneinander in der Lösung existieren.

Weiterhin ist zu bemerken, daß das Maximum im Absorptionsspektrum bei ca. 538 nm keine Entsprechung in den Spektren der nichtlinearen Polarisierbarkeit hat. Das heißt, diese Absorption hat keinen gemeinsamen Grundzustand mit den anderen beiden Absorptionsmaxima. Sie ist folglich einem Rest Monomer oder anderen Farbstoffaggregaten, wahrscheinlich Dimeren, zuzuschreiben, die in der Lösung vorhandenen sein können.

*) Da ein ähnliches NLPF-Spektrum unter Umständen auch ohne gemeinsamen Grundzustand bei einem effektiven Energietransfer aus der 570 nm Bande in die 605 nm Bande zu beobachten wäre, ist der entgeltige Beweis für einen gemeinsamen Grundzustand erst durch eine -hier nicht gezeigte- Messung mit Probe-Wellenlänge bei 570 nm und Pump-Wellenlänge bei 605 nm gegeben.

3.5 Spektroskopie unter hohem Druck

Die Druckabhängigkeit der statischen Absorptions- und Emissionsspektren liefert Informationen über die Geometrie der untersuchten Aggregate. Unter hohem hydrostatischen Druck ist eine Änderung sowohl der Kernabstände innerhalb großer Moleküle als auch der Abstände zwischen den Molekülen innerhalb eines Aggregates zu erwarten. Letztgenannte Strukturänderungen wirken sich auf die Kopplung der Übergänge im Aggregat aus und können spektroskopisch beobachtet werden. Sonstige Einflüsse auf die spektralen Eigenschaften, wie zum Beispiel Temperatur und Lösungsmittel, bleiben bei druckabhängigen Messungen unbeeinflusst.

Die druckabhängige Verschiebung der Absorptionsbande der J-Aggregate von PIC und TDBC wurden bereits untersucht [Lindrum, 1996]. Dabei wurde für TDBC eine lineare Rotverschiebung beobachtet, die als lineare Kompression der Aggregate und somit einer Verringerung des Abstandes zwischen den Einzelmolekülen interpretiert wurde. Die Rotverschiebung des exzitonischen Übergangs ist nach Gleichung 2.2.6 proportional zur Kopplung J . Diese ist nach Gleichung 2.2.3 proportional zu r^{-3} wobei r der Abstand der Moleküle im Aggregat ist. Bei isotropem Druck und linearer Kompressibilität ist die Änderung von r^3 proportional zur Volumenänderung und diese umgekehrt proportional zum anliegenden Druck. Deshalb ist eine lineare Abhängigkeit der Absorptionsenergie vom Druck zu erwarten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben den druckabhängigen Verschiebungen der Absorptionsbanden auch erstmalig die der Emissionsbanden untersucht [Spitz, 1998]. Um Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Strukturen ziehen zu können, wurden Farbstoffe mit einfachem Aggregatspektrum TDBC, TDBC/C2 und TDBC/C4 sowie mit aufgespaltenem Aggregatspektrum TDBC/C8 und TDBC/C12 untersucht und miteinander verglichen (Abkürzungen siehe Kap.7).

Die Druckmessungen wurden in einer Diamant-Amboß-Zelle [Jayaraman, 1983; Mizuno, 1986] durchgeführt. Den Probenraum bildet eine Bohrung von 450 μm Durchmesser in einem Metallplättchen von 250 bis 500 μm Stärke, die auf beiden Seiten von Diamantflächen abgeschlossen wird (siehe Abb. 3.5.1). Durch das Aufeinanderpressen der Diamanten kann ein Druck innerhalb des Probenvolumens von bis zu 50 kbar erreicht werden. Dabei verformt

sich das Metall und weicht der Kraft aus, so daß der Druck von der Probe aufgenommen werden muß. Ein gezieltes Senken des Druckes ist nicht möglich, da hierbei die Zelle zwischen Metall und Diamantfläche sofort undicht wird und die Probe aus der Zelle entweicht.

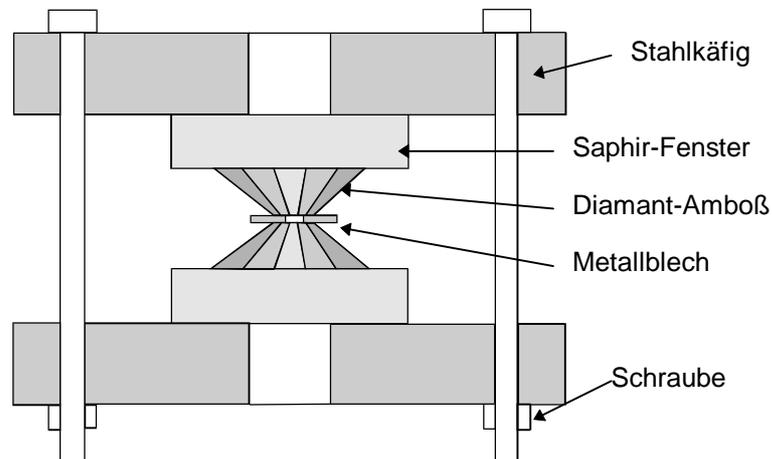


Abb. 3.5.1: Diamant-Amboß-Druckzelle. Bei Anziehen der seitlichen Schrauben wird die Kraft vom Stahlkäfig über die Saphir-Fenster auf die kegelförmig geschliffenen Diamanten übertragen. Da das Blech, das die Probe umschließt, der Kraft ausweicht, wird der Druck auf die Probe erhöht. Der optische Strahlengang liegt mittig von oben nach unten durch die Zelle.

Die Absorption der Probe wird durch die Diamanten hindurch in einer Einstrahl-Anordnung aus einer Wolfram-Lampe und einem Einfachmonochromator mit 2m Armlänge gemessen. Alle Absorptionsspektren sind gegen das Lampenspektrum korrigiert. Für die Fluoreszenzmessung wird die Probe mit einer Quecksilberdampfampe angeregt und die Emission in Transmissionsrichtung wie bei der Absorptionsmessung detektiert. Ein Blauviolettfilter vor der Probe hält das Anregungslicht im Bereich der Detektionswellenlänge zurück und ein Kantenfilter vor dem Monochromator verhindert die Detektion des Anregungslichtes in der 2. Ordnung des Monochromators. Indem die Spektren mit Gaußfunktionen angepaßt werden, ist eine Bestimmung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima auf 25 cm^{-1} genau möglich. Die Dicke der Probe betrug typischerweise $250 \text{ }\mu\text{m}$. Leider können keine absoluten Werte für die Absorption oder die Fluoreszenz angegeben werden, da sich Probendicke und -durchmesser un reproduzierbar beim Erhöhen des Druckes verändern.

Der Druck im Probenraum kann über die Phosphoreszenz eines Rubinsplitters im Probenvolumen bestimmt werden, die eine Rotverschiebung von $3.65 \cdot 10^{-2}$ nm pro kbar aufweist. Der Fehler in der Druckbestimmung beträgt 0.3 kbar. Jedoch sind die Druckangaben aufgrund der Instabilität des Druckes während der Meßdauer zusätzlich mit einem Fehler von 7% behaftet.

Die Messungen an Aggregaten wurden in Wasser-Ethylenglykol Gemischen und die an Monomeren in DMSO-Ethylenglykol Gemischen durchgeführt. Die gewählte Zusammensetzung der Gemische mußte einerseits zu dem gewünschten Aggregationsverhalten führen und andererseits unter Druck ein möglichst klares Glas bilden. Das Lösungsmittelgemisch wurde für die unterschiedlichen Farbstoffe variiert, auch weil die Löslichkeit in dem optimalen Gemisch nicht für alle Farbstoffe gegeben war. Um dennoch die Messungen unabhängig von den unterschiedlichen Lösungsmitteln vergleichen zu können, werden hier nicht die absoluten Wellenlängen ausgewertet, sondern die Verschiebung gegenüber dem Wert bei Normaldruck bzw. die energetische Differenz zwischen Absorption und Fluoreszenz.

Da die Fluoreszenz nicht in Front-Face-Anordnung gemessen werden kann, muß bei den Aggregatlösungen mit geringer Stokes-Verschiebung die optische Dichte und damit die Probendicke sehr gering gewählt werden, um spektrale Verschiebungen aufgrund der Reabsorption zu vermeiden. In diesen Fällen kann kein Rubinsplitter im Probenraum untergebracht werden. Eine Zuordnung des Druckes erfolgt dann über die spektrale Verschiebung der Absorption des Farbstoffes, die vorher an einer dickeren Probe gemessen wurde.

Trotz der unterschiedlichen Substituenten und der oben erwähnten Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen zeigen alle untersuchten Monomere ein ähnliches Verhalten: Die Absorption verschiebt sich mit steigendem Druck zu größeren Wellenlängen, wobei der Gradient der Rotverschiebung abnimmt bzw. die Verschiebung in eine Sättigung geht. In Abb. 3.5.2 sind die Verschiebungen für alle untersuchten Monomere in einem Diagramm dargestellt.

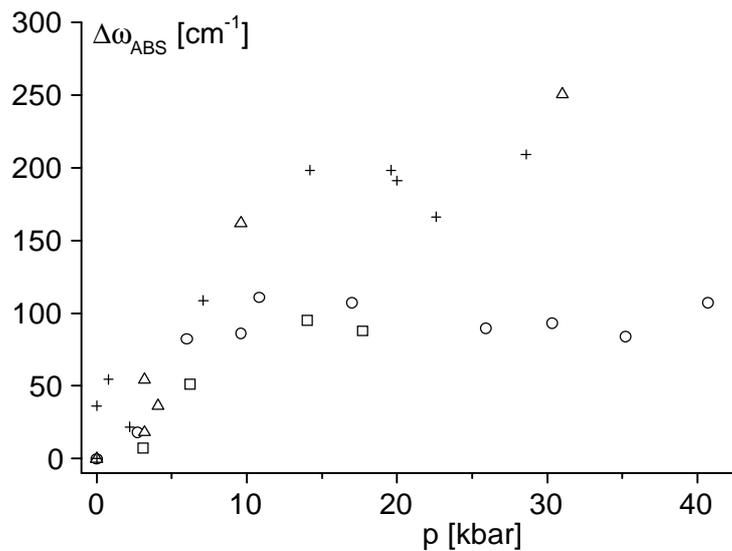


Abb. 3.5.2: Verschiebung der Absorptionsbande der monomer gelösten Farbstoffe relativ zur Lage bei Normaldruck. Quadrate: TDBC: $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 8% H_2O , 92% Ethylenglykol, 10^{-3} M NaOH; Kreise: TDBC/C4: $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 80 % DMSO 20% Ethylenglykol; Dreiecke: TDBC/C12: $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 70% DMSO, 30% Ethylenglykol; Kreuze: TDBC/C8: $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l in 70% Ethylenglykol, 30% DMSO

Neben Lösungsmiteleinflüssen wie der Änderung der Dielektrizitätskonstante oder des Brechungsindex können die spektralen Änderungen auf Verformungen der Chromophore unter Druck beruhen. So ist denkbar, daß die Chromophore infolge der sterischen Hinderung durch die Ketten in Stickstoffposition ohne Druck geringfügig verdrillt sind und daß dieser Effekt unter hohem Druck an Einfluß verliert. Aufgrund der Komplexität dieser Möglichkeiten soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Es sei jedoch betont, daß die Druckabhängigkeiten der Monomere durchweg wesentlich kleiner als die der Aggregate (siehe unten) sind.

In der Abb. 3.5.3 ist die druckabhängige Differenz zwischen dem Maximum der Absorption und dem der Fluoreszenz, das heißt die Stokes-Verschiebung, für alle untersuchten Monomere in dargestellt. Sie nimmt für alle Farbstoffe mit steigendem Druck linear ab (ca. $8,8 \text{ cm}^{-1}$ pro kbar).

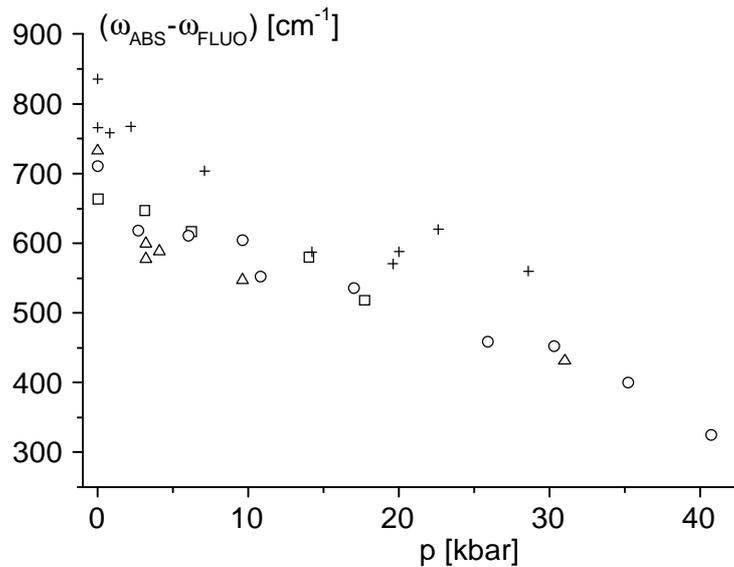


Abb. 3.5.3: Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum der monomer gelösten Farbstoffe. Quadrate: TDBC, Kreise: TDBC/C4, Dreiecke: TDBC/C12, Kreuze: TDBC/C8. Konzentrationen und Lösungsmittel siehe Abb 3.5.2

Eine Stokes-Verschiebung wird üblicherweise als Änderung eines geometrischen Parameters beim Übergang vom Grund- zum angeregten Zustand verstanden. Im Fall der untersuchten Farbstoffmonomere könnten die Moleküle bei Lichtanregung in eine längergestreckte Form der Methinkette relaxieren [Dähne, 1974], bevor sie strahlend wieder in den Grundzustand übergehen. Dort nehmen sie dann wieder die kürzere Form an. Die bei den Relaxationsvorgängen verlorengegangene Energie wird als Unterschied zwischen Anregungs- und Emissionsenergie sichtbar. Mit steigendem Druck wird die geometrische Änderung vom Grund- zum angeregten Zustand zunehmend unterdrückt, da die Methinkette ähnlich einer Feder bereits unter „Vorspannung“ steht, so daß die Stokes-Verschiebung abnimmt. Wie schon bei der Behandlung der Absorption der Monomere, soll hier nicht weiter ins Detail der Interpretation gegangen werden. Wichtig für die Auswertung der Beobachtungen an den Aggregaten ist die Feststellung, daß die Stokes-Verschiebung der Monomere mit höherem Druck abnimmt und somit ein gegensätzliches Verhalten zu den Aggregaten (siehe unten) zeigt.

Im Unterschied zu den Monomeren, die sich recht einheitlich unter hohem Druck verhalten, zeigen die Aggregate in ihren optischen Eigenschaften zwei deutlich voneinander

verschiedene Druckabhängigkeiten. Eine Gruppe repräsentieren die Aggregate mit einfachem Spektrum und einer Mauerwerkstruktur (vgl. Abb. 2.2.2). Dazu gehören die Aggregate von TDBC und TDBC/C2. Die andere Gruppe sind die Aggregate von TDBC/C4 und TDBC/C8, die ein davon abweichendes Verhalten haben und im Anschluß diskutiert werden.

Für TDBC wurde eine lineare Rotverschiebung der Absorptionsbande von $12,2 \text{ cm}^{-1}$ pro kbar gefunden (siehe Abb. 3.5.4). Dies entspricht in etwa den Ergebnissen von Chan und Lindrum [Lindrum, 1996], die 10 cm^{-1} pro kbar gemessen haben.

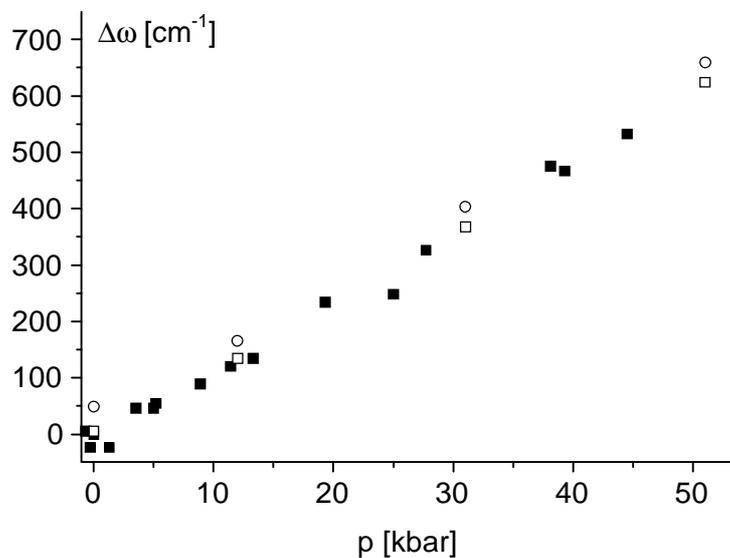


Abb. 3.5.4: Druckabhängige Verschiebung der Absorptionsbande (schwarze Quadrate) der Aggregate von TDBC ($7 \cdot 10^{-4}$ bis $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in 10^{-2} M NaOH mit 20% Ethylenglykol) relativ zur Lage bei Normaldruck. Die Kreise zeigen die druckabhängigen Emissionsenergien ebenfalls relativ zur Lage der Absorption bei Normaldruck, wobei die offenen Quadrate die zugehörigen Absorptionen darstellen, die aufgrund ihrer spektralen Lage auf der Druckskala eingeordnet wurden. (Messungen zu den offenen Symbolen an Lösungen $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Aufgrund der Reabsorption wurde die Fluoreszenz in einer sehr dünn präparierten Schicht untersucht (Absorption kleiner 0,08), in der kein Rubinsplitter plaziert werden konnte. Die Fluoreszenzwerte wurden entsprechend der spektralen Lage des Absorptionsmaximums eingeordnet (dargestellt durch offene Symbole in Abb. 3.5.4). Die beobachtete Stokes-Verschiebung ist sehr klein (36 cm^{-1}) und im Rahmen der Meßgenauigkeit vom Druck unabhängig.

Die Aggregate des TDBC/C2 zeigen eine ähnliche lineare Verschiebung ihrer Absorptionsbande mit dem Druck ($18,1 \text{ cm}^{-1}$ pro kbar, Abb 3.5.5), die Stokes-Verschiebung wächst aber im Gegensatz zum TDBC mit $1,7 \text{ cm}^{-1}$ pro kbar an. Die Stokes-Verschiebung wurde auch hier wieder in einer sehr dünnen Zelle gemessen, in der kein Rubin plaziert werden konnte. Die Zuordnung des Druckes erfolgte über die Verschiebung der Absorption.

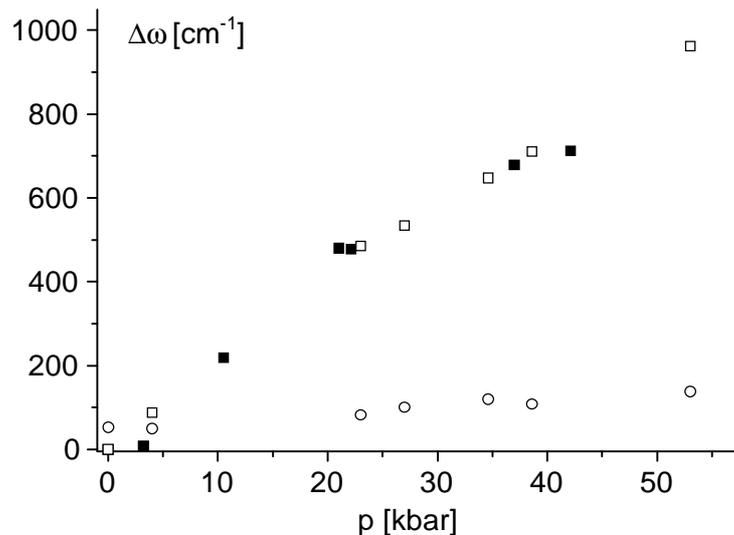


Abb. 3.5.5 Druckabhängige Verschiebung der Absorptionsbande relativ zur Lage bei Normaldruck (Quadrate) der Aggregate von TDBC/C2 ($8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ in 10^{-2} M NaOH mit 20% Ethylenglykol), wobei die offenen Quadrate aufgrund ihrer spektralen Lage auf der Druckskala eingeordnet wurden. Die Kreise geben die zu den offenen Quadraten gehörende Differenz zwischen der Absorptionsenergie und Emissionsenergie (Stokes-Verschiebung) an.

Chan und Lindrum haben aus der linearen Rotverschiebung der Aggregatenergie bei steigendem Druck die Kopplung J zwischen den Übergangsdipolmomenten entsprechend den Gleichungen 2.2.3 und 2.2.6 ausgerechnet. Dafür wurde die Kompressibilität der Lösung aus der Abstandsänderung der Diamanten (vgl. Abb. 3.5.1) abgeschätzt. Ein analoges Vorgehen liefert hier eine Kompressibilität von 0,01 pro Kilobar und resultiert in einer Kopplung $J = -508 \text{ cm}^{-1}$ für TDBC und $J = -754 \text{ cm}^{-1}$ für TDBC/C2. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem von Lindrum bei einer abweichenden Rotverschiebung und unterschiedlicher Kompressibilität für TDBC gefundenen Wert $J = -510 \text{ cm}^{-1}$ überein [Lindrum, 1996]. Jedoch sollte sich die unterschiedliche Kopplung für die Aggregate des TDBC und TDBC/C2 in einer

deutlich unterschiedlichen Lage der Absorptionsbande bemerkbar machen, was nicht der Fall ist.

Ein deutlich abweichendes Verhalten in der druckabhängigen Verschiebung ihrer Absorptionsbanden zeigen die Aggregate von TDBC/C4 und TDBC/C8: Die Absorptionsbanden verschieben sich nur bis ca. 15 kbar und ändern ihre Lage bei höheren Drücken nicht mehr (Abb 3.5.6). Bei den Aggregaten des TDBC/C8 ist bemerkenswert, daß sich beide Absorptionsbanden wie in Abb 3.5.7 gezeigt in gleicher Weise verschieben und der Abstand zwischen ihnen konstant bleibt.

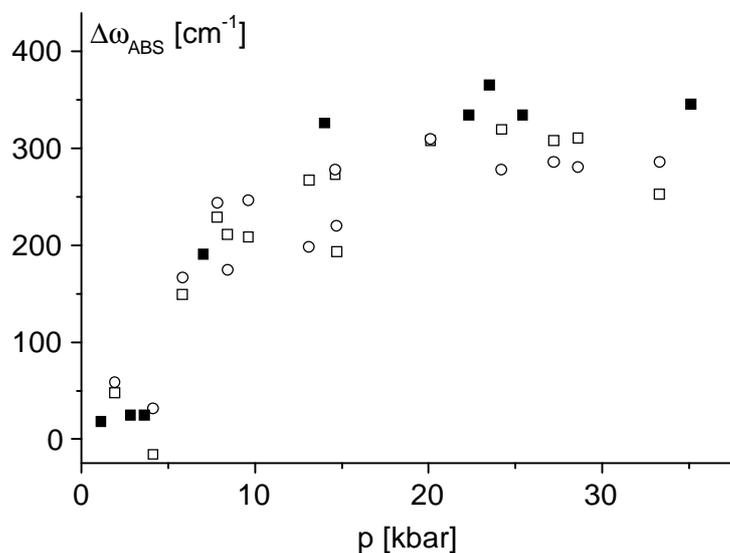


Abb. 3.5.6: Verschiebung der Absorptionsbanden relativ zur Lage bei Normaldruck der Aggregate von TDBC/C4 ($6,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 10^{-2} M NaOH mit 20% Ethylenglykol, schwarze Quadrate) und von TDBC/C8 ($5,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 10^{-2} M NaOH mit 20% Ethylenglykol, kurwellige Bande: offene Quadrate, langwellige Bande: offene Kreise).

Steigt der Druck über ca. 35 kbar, kann bei TDBC/C8 kein Aggregatspektrum mehr gemessen werden. Die Absorption hat dann ein breites Maximum zwischen 500 und 600 nm. Eine Fluoreszenz wurde nicht gefunden. Die Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von TDBC/C4 wurden oberhalb von 40 kbar wegen des Auftretens einer zusätzlichen Bande (siehe unten) nicht ausgewertet.

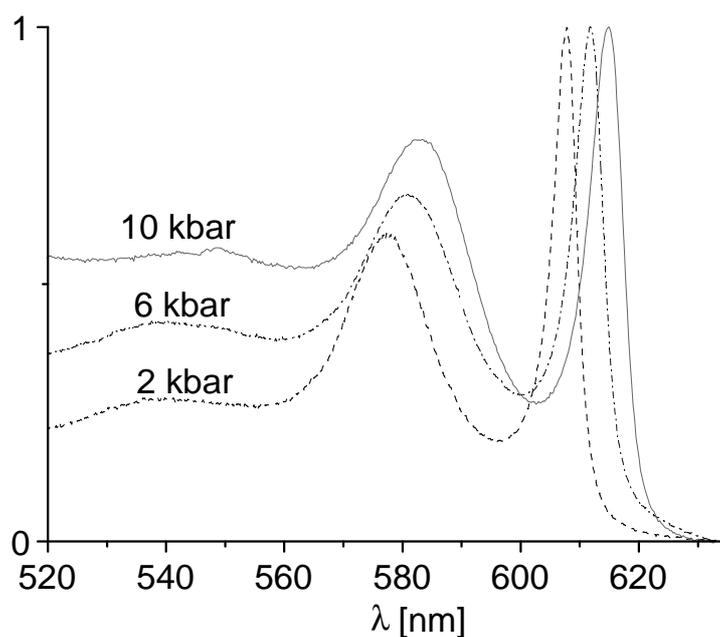


Abb. 3.5.7: Normierte Absorptionsspektren der Aggregate von TDBC/C8 bei 2, 6 und 10 kbar

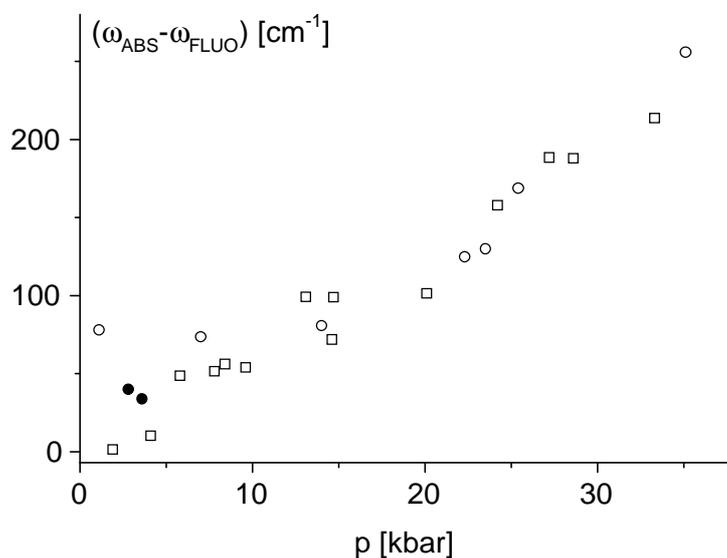


Abb. 3.5.8: Stokes-Verschiebung für die Aggregate von TDBC/C4 (offene Kreise) und TDBC/C8 (offene Quadrate) Konzentrationen und Lösungsmittel wie Abb. 3.5.5. Die ausgefüllten Kreise zeigen die in einer sehr dünnen Schicht und einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l gemessene Stokes-Verschiebung für TDBC/C4 (zur Vermeidung der Reabsorption).

Im Gegensatz zu der Verschiebung der Absorptionsmaxima, die in eine Sättigung geht und sich ab ca. 15 kbar nicht mehr signifikant mit dem Druck verändert, zeigt die in Abb. 3.5.8 dargestellte Stokes-Verschiebung für die Aggregate beider Farbstoffe in dem gesamten untersuchten Druckbereich einen linearen Anstieg (7 cm^{-1} pro kbar). Beim TDBC/C4 wurde zunächst eine konstante Stokes-Verschiebung für niedrige Drücke gemessen (offene Kreise in Abb. 3.5.8). Kontrollmessungen mit einer sehr geringen Schichtdicke und einer auf die Hälfte verdünnten Konzentration ergaben jedoch geringere Werte (ausgefüllte Kreise in Abb. 3.5.8), so daß auch in diesem Bereich von einem linearen Anstieg ausgegangen werden muß.

Da sich die Monomere in ihrem Verhalten nicht wesentlich unterscheiden, können die beobachteten Unterschiede zwischen den Aggregaten der unterschiedlichen Anordnung der Einzelmoleküle im Aggregat zugeordnet werden.

Der Übergang vom Monomer zum Aggregat soll zunächst am Beispiel des TDBC betrachtet werden: Bei TDBC-Aggregaten ist die Anregungsenergie auf ca. 15 Einzelmoleküle delokalisiert [van Burgel, 1995]. Entsprechend fällt die für Monomermoleküle angenommene Streckung der einzelnen Methinketten bei Lichtanregung im Aggregat geringer aus und die daraus in der Monomerlösung resultierende Druckabhängigkeit der Stokes-Verschiebung ist in der Aggregatlösung nicht mehr zu beobachten. Die lineare Verschiebung der Aggregat-Absorptionsbande kann, wie oben beschrieben, auf eine Kompression der Aggregate und somit Zunahme der Kopplung J zurückgeführt werden.

Bei den Aggregaten von TDBC/C4 und TDBC/C8 ist diese Kompression offensichtlich nur bis zum Druck von ca. 15 kbar möglich. Bei höheren Drücken verringert sich der Abstand zwischen den Molekülen nicht mehr weiter.

Die Zunahme der Stokes-Verschiebung mit steigendem Druck, das heißt der stetig wachsende Energieverlust zwischen Absorption und Fluoreszenz, muß als Emission aus einem Energiezustand interpretiert werden, der im Aggregat in der Art lokalisiert ist, daß die Druckänderung zu weiteren Veränderungen führt, auch wenn die überwiegende Struktur unverändert bleibt. Zum Beispiel könnte ab einem Mindestdruck das Aggregat an der Fehlstelle stärker zusammengedrückt werden, als an den regulären Positionen. Die Energie würde dann niedriger liegen als im restlichen Aggregat und die Exzitonen könnten von dem

Trap eingefangen werden und von dort fluoreszieren. Für eine zylindrische Mizelle, oder allgemeiner für Hohlkörper, ist dieses Verhalten gut vorstellbar. Wie in Abb. 3.5.9 dargestellt, knicken die Wandungen des Zylinders ab einem bestimmten Druck ein. Diese Knickkanten werden im weiteren Verlauf zu immer tieferen Traps, während die restliche Struktur der Wandung weitgehend unverändert bleibt.

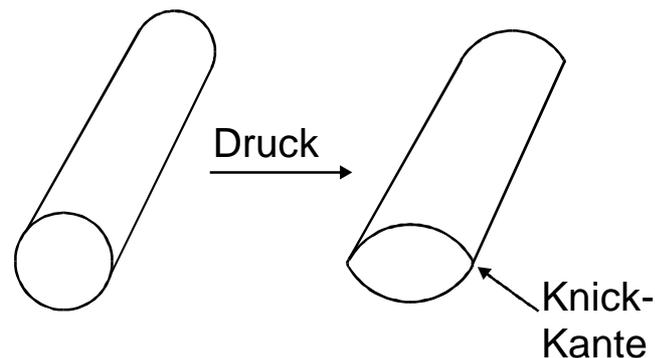


Abb. 3.5.9: Die zylindrische Struktur gibt dem Druck nach, indem sie einknickt.

Die Tatsache, daß sich beide Aggregatbanden von TDBC/C8 gleichmäßig verschieben (siehe Abb. 3.5.7) spricht dafür, daß ihre Energien, wie in Gleichung 2.3.12 für zirkulare Aggregate beschrieben, auf einer gemeinsamen Kopplung beruhen. Eine Fischgrätenstruktur nach Abb. 2.2.4 hat zwei unterschiedliche Kopplungen, die eine innerhalb eines Stranges und die andere zwischen den Strängen, so daß hier Unterschiede in der Druckabhängigkeit der beiden Absorptionsbanden zu erwarten wären. Die druckabhängigen Messungen bestätigen daher, daß die Aggregate von TDBC/C8 in einer zylindrischen Struktur (Abschnitt 2.3) und nicht als lineare Aggregate mit Davydov-Aufspaltung (Abschnitt 2.2) vorliegen. Die Druckabhängigkeit der Aggregate von TDBC/C4 läßt ebenfalls auf eine Hohlstruktur schließen, obwohl das Absorptionsspektrum nur eine einzige Aggregatbande aufweist.

Für Drücke oberhalb von 40 kbar wurde, wie schon erwähnt, im Absorptionsspektrum der Aggregate von TDBC/C4 eine zweite Bande beobachtet, die gegenüber der ursprünglichen um ca. 380 cm^{-1} rotverschoben ist (Abb 3.5.10). Eine ähnliche Beobachtung beschreiben Chan und Lindrum für die Aggregate des TDBC bei hohem Druck [Lindrum, 1996], die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden konnte.

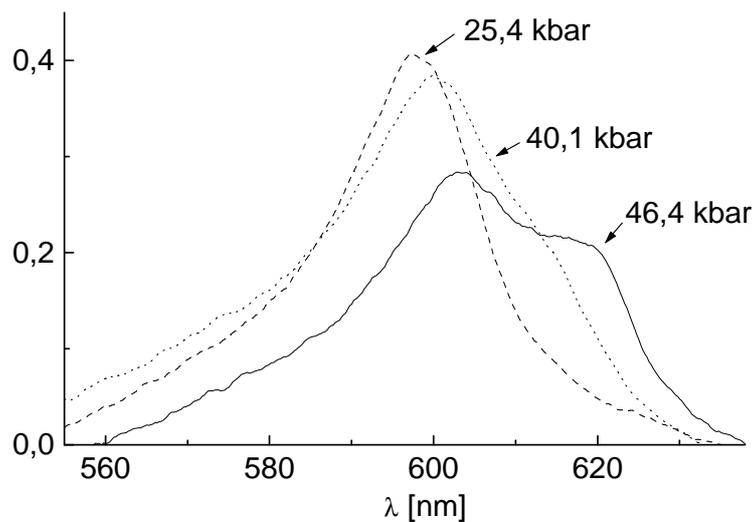


Abb 3.5.10: Absorptionsspektrum von TDBC/C4 bei unterschiedlichen Drücken: Oberhalb von 40 kbar tritt eine zusätzliche langwellig verschobene Bande auf.

3.6 Fluoreszenzanisotropie

Ein Zugang zur Polarisation der J-Aggregatübergänge ist die Messung der Fluoreszenzanisotropie. Hierbei mißt man die Polarisation der Fluoreszenz einer mit polarisiertem Licht angeregten Probe. Durch die Anregung mit polarisiertem Licht findet eine Auswahl unter den Aggregaten statt, indem nur diejenigen angeregt werden, deren Übergangsdipolmoment in Polarisationsrichtung ausgerichtet sind. Im einfachsten Fall, wenn die Emission der Aggregate parallel zu ihrer Anregung polarisiert ist, wird man in der gleichen Polarisationsrichtung die größte Fluoreszenzintensität messen. Wegen der Größe der J-Aggregate ist die Annahme berechtigt, daß deren thermische Orientierungsrelaxation wesentlich langsamer ist als die Fluoreszenzemission. Ausdrücken läßt sich die Fluoreszenz-Anisotropie durch die Polarisation P der Fluoreszenz:

$$P = (I_V - I_H) / (I_V + I_H) \quad (3.6.1)$$

Hierin ist I_V die Fluoreszenzintensität in vertikaler Polarisationsrichtung und I_H die Fluoreszenzintensität in horizontaler Polarisationsrichtung bei vertikaler Anregungspolarisation und horizontaler Lage des Strahlenganges. Weil die Absorption eines Dipols mit \cos^2 des Winkels zwischen Polarisationsrichtung und Dipolachse abnimmt, erreicht P für isotropverteilte Moleküle einen maximalen Wert von 0,5 bei paralleler

Orientierung und einen minimalen Wert von -0,33 für senkrecht zur Absorption polarisierte Fluoreszenz. Konkret ist P über die Beziehung

$$P = (3 \cos^2 \beta - 1) / (\cos^2 \beta + 3) \quad (3.6.2)$$

mit dem Winkel β zwischen Absorptions- und Emissionspolarisation verbunden. Eine Polarisation $P = 0$ bedeutet entweder, daß Absorption und Emission im Winkel von $54,7^\circ$ zueinander stehen, oder daß Absorptions- und Emissionspolarisation nicht miteinander korreliert sind.

Um Reabsorption der Fluoreszenz zu vermeiden, die das Ergebnis verfälschen würde, muß die optische Dichte der Probe sehr gering gehalten werden. Um dennoch eine für die Aggregation ausreichend hohe Farbstoffkonzentration zu gewährleisten, wurden Schichtdicken kleiner als $200 \mu\text{m}$ verwendet und die Fluoreszenz in Front-Face-Anordnung gemessen. Um den Einfluß der polarisationsabhängigen Reflexion der Fluoreszenz bei Austritt aus der Probe so gering wie möglich zu halten, wurde die Probe in streifendem Einfall (Probenoberfläche liegt ca. 10° zum Strahlengang) angeregt und die Emission senkrecht dazu in entsprechend steilem Winkel zur Oberfläche gemessen. Die polarisationsabhängige Empfindlichkeit des Detektionssystems bei der Detektionswellenlänge wurde mit dem in einer Ulbrichtkugel gestreuten Licht einer Halogenlampe ermittelt.

Das Polarisationsgrad-Anregungsspektrum bei Raumtemperatur nach Gleichung 3.6.1 ist in Abb. 3.6.1 zusammen mit dem Absorptionsspektrum der Probe dargestellt. Für die langwellige J-Bande ist die Polarisation in Bezug auf die resonante Fluoreszenzbande positiv und hat den Wert $P = 0,31$. Zu kürzeren Wellenlängen wechselt sie das Vorzeichen und erreicht im Bereich der kurzwelligen Aggregatbande ihr Minimum von $P = -0,23$. Dieser Wert wird allerdings nur erreicht, wenn die Emission im Emissionsmaximum von 610 nm gemessen wird. Für langwelligere Emission sinkt der Wert der Polarisation auf $P = -0,15$. Ob auch die Polarisation der langwelligen Bande von der Emissionswellenlänge abhängt, läßt sich nicht messen, da für Detektion bei höheren Energien das Streulicht die Fluoreszenz überdeckt.

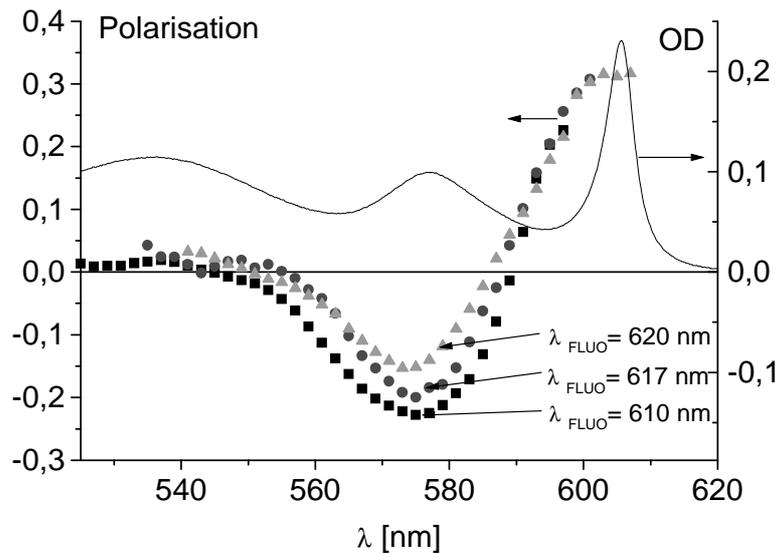


Abb. 3.6.1: Raumtemperatur-Polarisationsgrad der Emission bei 610 nm (Quadrate), 617 nm (Kreise) und 620 nm (Dreiecke) nach Gleichung 3.6.1 in Abhängigkeit der Wellenlänge des polarisierten Anregungslichts einer 10^{-4} molaren TDDBC/C8 Lösung in 10^{-2} M NaOH. Durchgezogen dargestellt ist das Absorptionsspektrum der Lösung.

Der geringere Polarisationsgrad bei 575 nm für die Messung der Fluoreszenzpolarisierung bei größeren Wellenlängen deutet auf einen Verlust der Polarisation durch Reabsorption hin: Das Fluoreszenzlicht mit längerer Wellenlänge wird weniger absorbiert und dringt somit auch aus tieferen Bereichen der Probe an die Oberfläche. Bei dem aus tieferen Bereichen stammenden Licht ist der Anteil der Reabsorption höher. Die relativ große Stokes-Verschiebung von 4 nm zeigt, daß die Reabsorption in dieser Messung nicht zu vernachlässigen ist. Da kein Wert für den ungestörten Polarisationsgrad ermittelt werden kann, bleibt eine quantitative Auswertung nach Gleichung 3.6.2 auf die Feststellung beschränkt, daß die Absorption der kurzwelligen Bande mindestens 72° (entspricht $P = -0,23$) und die Absorption der langwelligen Bande maximal 32° (entspricht $P = 0,31$) gegen die Emission gekippt ist. Der Verlauf des Polarisationsgrades von TDDBC/C8 bei Raumtemperatur stimmt mit den Messungen von De Rossi überein [De Rossi, 1996 c], welche unabhängig in Leiden, Niederlande durchgeführt wurden. (Darauf wird ausdrücklich hingewiesen, weil im folgenden eine neue, völlig unerwartete Eigenheit der Fluoreszenzanisotropie beschrieben wird.)

Zusätzlich zu den Messungen bei Raumtemperatur wurde auch der der Polarisationsgrad bei Tieftemperatur gemessen. Wie in Kapitel 4 erläutert muß bei Tieftemperatur ein Lösungsmittelgemisch mit 20% Ethylenglykol verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.6.2 dargestellt. Der Polarisationsgrad für die Emission im Emissionsmaximum von 600 nm hat einen maximalen Wert von $P = 0,46$ in der langwelligen Aggregatbande. Dies bedeutet einen Winkel von kleiner $14,5^\circ$ zwischen Anregung und Emission.

Zu beachten ist, daß die Polarisation ihr Vorzeichen für kleinere Wellenlängen nicht wie bei Raumtemperatur ändert, sondern konstant bei ca. $P = 0,07$ verbleibt, was nahezu keiner Korrelation zwischen der Anregungspolarisation und der Emissionspolarisation entspricht. Dies ist bemerkenswert, denn im allgemeinen beobachtet man bei tiefen Temperaturen eine höhere Fluoreszenzanisotropie, weil Bewegungsrelaxationen eingefroren werden.

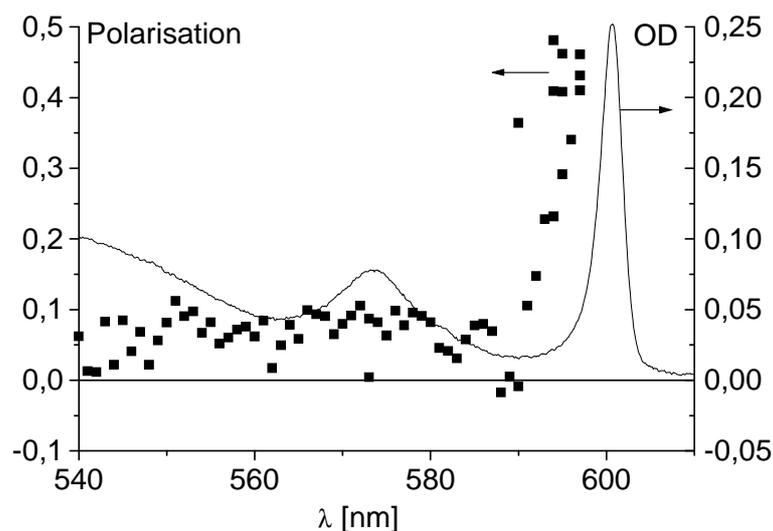


Abb. 3.6.2: Tieftemperatur-Polarisationsgrad (Quadrate) der Emission bei 600 nm in Abhängigkeit der Wellenlänge der polarisierten Anregung bei 3,5 K einer 10^{-4} molaren Lösung von TDBC/C8 in 10^{-2} M NaOH mit 20% Ethylenglykol. Durchgezogen dargestellt ist das Absorptionsspektrum der Lösung bei gleicher Temperatur.

Um auszuschließen, daß die beobachtete Polarisation in Abb. 3.6.2 für Anregungen nahe der Emissionswellenlänge auf dem polarisierten Streulicht beruht, wurden in diesem Bereich die Emissionsspektren über die Anregungswellenlänge hinweg gemessen und das Streumaximum als Gaussprofil genähert abgezogen.

Um den ungewöhnlichen Verlust der Polarisation für die kurzwellige Aggregatbande bei Tieftemperatur zu verifizieren, wurde zusätzlich der Polarisationsgrad der Emission bei konstanter Anregungswellenlänge in dieser Bande gemessen. Der Tieftemperatur-Polarisationsgrad der Emission ist in Abb. 3.6.3 als Funktion der Emissionswellenlänge dargestellt. Die Messung wurde mehrfach an zwei Tagen mit unabhängig voneinander präparierten Proben wiederholt. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Polarisation der Fluoreszenz für Anregung in der kurzwelligen Aggregatbande bei 573 nm kleiner 0,05 ist. Das heißt, daß die Fluoreszenzpolarisation bei Tieftemperatur im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mit der Anregungspolarisation der kurzwelligen Aggregatbande korreliert ist.

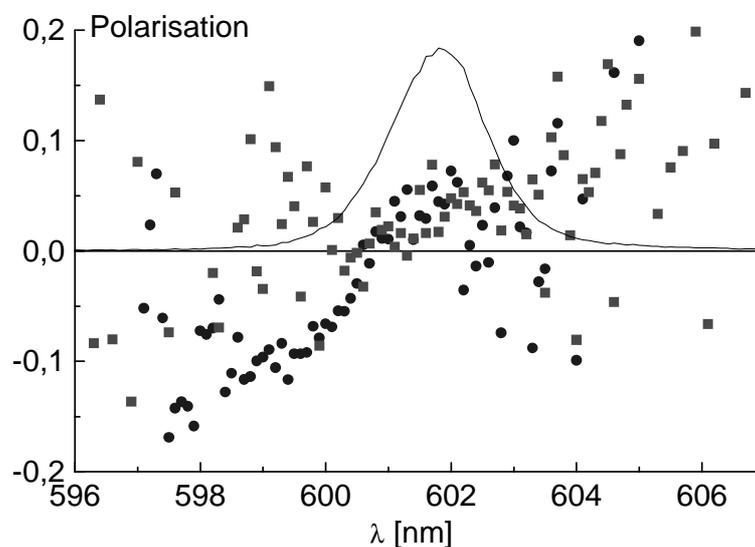


Abb. 3.6.3: Tieftemperatur-Polarisationsgrad nach Gleichung 3.6.1 der Emission für die polarisierte Anregung bei 573 nm der Aggregate von TDBC/C8 bei 3,5 K. Durchgezogen dargestellt ist das Emissionsspektrum (Konzentrationen vergleichbar zu Abb. 3.6.2). Die Messung wurde mehrfach an zwei Tagen mit unabhängig präparierten Proben wiederholt (Quadrate und Kreise).

Eine Zerstörung der Aggregate beim Einfrieren scheidet als Ursache aus, denn nur bei Einstrahlung in die kurzwellige Aggregatbande geht die Fluoreszenzpolarisation bei Tieftemperatur verloren. Der beobachtete Unterschied in den beiden Aggregatbanden bei Tieftemperatur kann auch nicht an polarisierenden Einflüssen von Oberflächenreflexionen an der Probe oder an Kryostatfenstern liegen. In Abb 3.6.4 sind die Fluoreszenzspektren für unterschiedliche Emissions-Polarisationswinkel α bei senkrecht polarisierter Anregung

dargestellt. Die in a) und b) dargestellten Messungen unterscheiden sich nur in der Anregungswellenlänge in den beiden Aggregatbanden. Polarisierende Einflüsse aus dem experimentellen Aufbau auf das Emissionslicht sind für beide Messungen identisch. Die integrale Fluoreszenzintensität ist jeweils im Inlet der Abbildung winkelabhängig dargestellt. Während sie bei Anregung in die langwellige Bande (Abb. 3.6.4a) eine $\sin^2(\alpha)$ Abhängigkeit zeigt, streut sie bei Anregung in die kurzwellige Bande (Abb. 3.6.4b) ohne signifikante Tendenz um einen konstanten Wert.

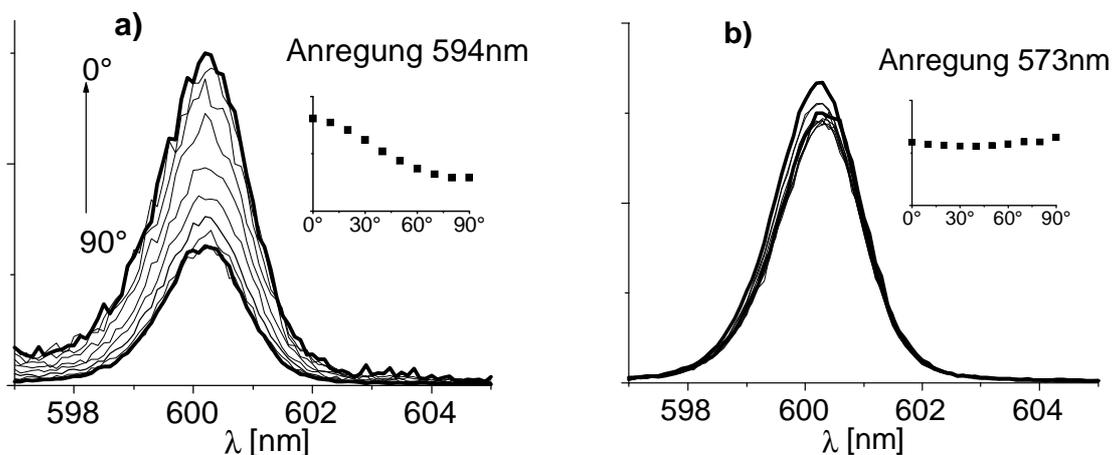


Abb. 3.6.4: Tieftemperatur-Emissionsspektren für verschiedene Polarisationswinkel α in 10° -Schritten für die senkrecht polarisierte Anregung bei 594 nm (a) bzw 573 nm (b) bei 4 K. Das Integral unter der Emissionskurve ist jeweils im Inlet winkelabhängig dargestellt (Quadrate). Die Fluoreszenzintensität für Anregung bei 594 nm läßt sich mit $\sin^2(\alpha)$ beschreiben. Für Anregung bei 573 nm ist keine winkelabhängige Tendenz der Fluoreszenzintensität zu erkennen.

Die Messungen zeigen eindeutig, daß die höherenergetische Aggregatbande bei Raumtemperatur zu einer Emission führt, die senkrecht zur Anregung polarisiert ist, während bei Tieftemperatur die Emission unpolarisiert ist. Im Gegensatz dazu ist die Emission bei Anregung der niederenergetischen Bande für alle Temperaturen parallel zur Anregung polarisiert.

Das Verschwinden der Polarisation für Anregung in die höherenergetische Bande bei tiefen Temperaturen darf nicht als Wegfall des Dipolmoments dieses Überganges interpretiert

werden, denn wie an dem in Abb. 3.6.2 als durchgezogene Linie dargestellten Absorptionsspektrum zu erkennen ist, bleibt die Absorptionsbande bei Tieftemperatur erhalten. Nicht die Polarisation des Überganges, sondern die Information über die Richtung der Polarisation geht auf dem Weg zwischen Anregung und Emission bei tiefen Temperaturen verloren.

Für dieses bei Farbstoffaggregaten bisher nicht bekannte Phänomen kommen drei Ursachen in Betracht: erstens eine Vergrößerung der einzelnen Delokalisationsdomänen bei Tieftemperatur, zweitens eine im Vergleich zur Raumtemperatur längere Wegstrecke der Migration der Exzitonen entlang der Aggregate oder drittens eine Übertragung der Energie auf benachbarte Aggregate.

Simulationen der exzitonischen Zustände für lineare Aggregate bestätigen eine größere Delokalisation für Zustände höherer Energie [Fidder, 1991 *b*]. Wenn die beschriebene Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzpolarisation auf einer Vergrößerung der Delokalisationsdomänen beruhen würde, wäre verständlich, daß sie die höherenergetische Aggregatbande eher beträfe als die niederenergetische. Allerdings wäre nicht einzusehen, wie eine größere Delokalisierung einerseits die Richtung der Polarisation verwischen kann, aber andererseits die Oszillatorstärke (und damit die Absorption) aufrechterhält.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit, der Verlust der Polarisationsinformation durch Exzitonenbewegung entlang eines Aggregats könnte zutreffen, falls das Aggregat gebogen ist und somit die Aggregatachse am Ort der Emission eine andere Richtung hat als am Ort der Absorption. Die Migration des Exzitons entlang des Aggregates wird bei tiefen Temperaturen weniger durch Streuung an Phononen gestört, wodurch das Temperaturverhalten des beobachteten Phänomens plausibel ist. Damit der Verlust der Polarisationsinformation nicht auch die Anregungen in der niederenergetischen Aggregatbande betrifft, muß die Migration während der Relaxation der Energie vom höherenergetischen ($k=1$) Zustand zum niederenergetischen ($k=0$) Zustand stattfinden. Wie aus den Messungen in Abschnitt 4.3 indirekt hervorgeht, findet diese Relaxation größenordnungsmäßig in 100 fs statt. In kryoelektronenmikroskopischen Aufnahmen [von Berlepsch, 1998] sind die Aggregate des TDBC/C8 als gebogene Stränge mit einem Biegeradius deutlich größer $1 \mu\text{m}$ zu erkennen. Damit die Polarisationsrichtung während der Relaxation der Anregung vom

höherenergetischen zum niederenergetischen Zustand verlorengehen kann, muß das Exziton eine Strecke von mehr als 1 μm in weniger als 100 fs zurücklegen. Dies entspricht einer Geschwindigkeit von 10^7 m/s, die um eine Größenordnung unter der Lichtgeschwindigkeit liegt und somit für ein masseloses Exziton erlaubt ist.

Die dritte mögliche Erklärung wäre schließlich die Übertragung der Exzitonenergie auf ein benachbartes, windschief angeordnetes Aggregat. Da der höherenergetische ($k=1$) Zustand in zylindrischen Aggregaten beliebig in der Ebene senkrecht zur Aggregatachse polarisiert ist (vgl. Abschnitt 2.3), kann dieser Zustand für zwei nicht parallel liegende Aggregate in der gleichen Richtung -senkrecht auf der durch beide Aggregate aufgespannten Ebene- polarisiert sein. Somit sind die Übergangsdipolmomente parallel und der Energieübertrag von einem auf das andere Aggregat im ($k=1$) Zustand gut möglich. Ein Übertrag im ($k=0$) Zustand dagegen ist ungünstig, da dieser Zustand in Aggregatrichtung polarisiert ist und die beiden Aggregate nicht parallel liegen. Nur wenn beide Aggregatachsen nicht parallel liegen, geht die Richtung der Fluoreszenzpolarisation bei der Energieübertragung verloren. Die Temperaturabhängigkeit für diesen Vorgang wird durch drei Einflüsse bestimmt: erstens begünstigt ein größeres Übergangsdipolmoment infolge einer größeren Delokalisationsdomäne bei Tieftemperatur den Übergang [Förster, 1960], zweitens erhöht die größere Delokalisationsdomäne die Wahrscheinlichkeit, die exzitonische Anregung am Kreuzungspunkt zweier Aggregate anzutreffen, was drittens auch durch eine längere Wegstrecke der Exzitonen entlang der Aggregate erreicht wird. Auch bei Aggregaten mit Fischgrätenstruktur (vgl. Abschnitt 2.2) wäre ein Energieübertrag zwischen zwei windschiefen Aggregaten im ($k=1$) Zustand möglich, allerdings nur unter der zusätzlichen Bedingung, daß die Ebenen der Fischgräten parallel ausgerichtet sind. Dies stellt für zufällig verteilte Aggregate eine erhebliche Einschränkung dar.

Die Messung der Fluoreszenzanisotropie in diesem Abschnitt hat ergeben, daß beide Aggregatbanden des TDBC/C8 senkrecht zueinander polarisiert sind, wobei die langwellige Bande parallel zur Fluoreszenz polarisiert ist. Bei Tieftemperatur wurde ein effektiver Energietransport im höherenergetischen Aggregatzustand entweder entlang eines Aggregates oder zwischen benachbarten Aggregaten festgestellt.

3.7 Messungen im gestrecktem Polymerfilm

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die relative Polarisation der Aggregatübergänge zueinander bestimmt wurde, soll an dieser Stelle die Orientierung der Übergänge relativ zur Aggregatstruktur bestimmt werden. Um Informationen über die Lage der optischen Übergänge relativ zur Gestalt des Aggregates zu erhalten, bietet es sich an, polarisationsabhängige Messungen an ausgerichteten Aggregaten vorzunehmen. Stäbchenförmige Aggregate können in definierter Weise ausgerichtet werden, indem sie in einem Polymerfilm fixiert werden und dieser Film dann gestreckt wird.

Bei der Auswahl des Polymers sind einige Bedingungen zu erfüllen: 1. der Ausgangsstoff soll vollständig polymerisiert sein, um die Chromophore nicht chemisch durch reaktive Zwischenprodukte zu zerstören. 2. der gebildete Film soll streckbar sein. 3. das gelöste Polymer muß sich gut mit einer wässrigen Aggregatlösung mischen lassen und die Aggregatstruktur soll beim Erstarren des Films erhalten bleiben. Die Polymere Poly-Ethylenimin, Poly-p-Styrolsulfonsäure, Poly-Allylamin Hydrochlorid, Poly-Ethylenglykol und Fluka-Degalan V26 erwiesen sich als unbrauchbar, da entweder der im Film eingebettete Farbstoff nach dem Trocknen kein Aggregatspektrum zeigte oder der Polymerfilm unbrauchbare mechanische Eigenschaften aufwies.

Gut geeignet ist Polyvinylalkohol (PVA) der Firma Fluka mit einem Molgewicht von 72000. 5g PVA wurden unter Rühren in 150 ml 90°-heißem bidestillierten Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wurde dieser Ansatz im Verhältnis 1:1 mit einer 10^{-6} molaren Aggregatlösung in 10^{-2} molarer NaOH gemischt, auf einer ebenen Fläche ausgegossen und über 24 Stunden abgedunkelt trocknen gelassen. Der so erhaltene Film ist lichtbeständig und sehr gut lagerungsfähig .*)

Die Zugabe von PVA zur wässrigen Aggregatlösung ändert nichts an der Lage und Form der Aggregatbanden. Das Absorptionsspektrum der in PVA eingebetteten Aggregate nach dem Trocknen des Films ist in Abb 3.7.1 im Vergleich zu der Absorption vor dem Eintrocknen dargestellt. Die leichte Rotverschiebung beruht möglicherweise in Analogie zu den druckabhängigen Verschiebungen (siehe Abschnitt 3.5) auf einem Zusammenrücken der Chromophore beim Trocknen des Films.

*) Dank an Prof. H. Kuhn für die hilfreichen Hinweise.

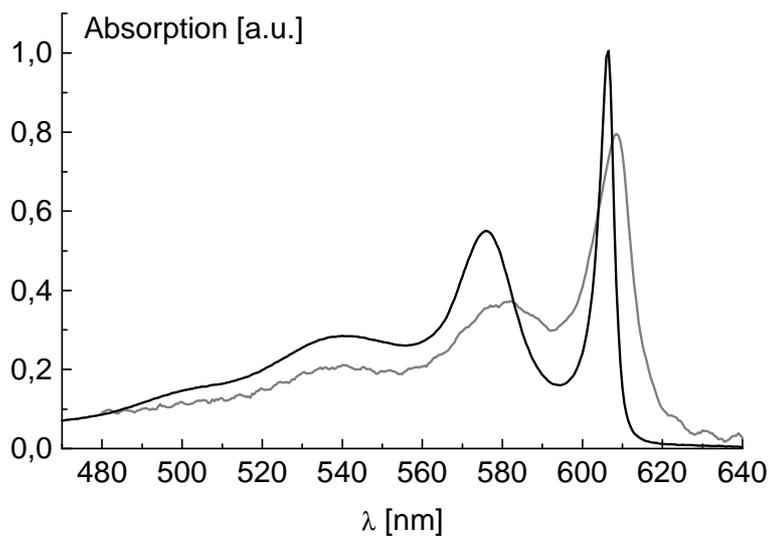


Abb. 3.7.1: Absorptionsspektren der Aggregatlösung von TDBC/C8 in Polyvinylalkohol (Konzentrationen siehe Text) flüssig, d.h. vor dem Trocknen (schwarz) und fest, d.h. nach dem Trocknen (grau).

Die Verbreiterung der Banden deutet auf eine höhere Unordnung der Aggregate im getrockneten Film hin. Da die Spektren sich jedoch in ihrer wesentlichen Struktur und in der relativen energetischen Lage der Banden zueinander gleichen, ist davon auszugehen, daß die Aggregatstruktur beim Einbetten in PVA erhalten geblieben ist.

Der Film wurde dann unter einem heißen Luftstrom gestreckt und das Streckverhältnis anhand eines vorher auf dem Film gekennzeichneten Punktrasters ermittelt. Spektroskopisch untersucht wurde ein Bereich, der homogen im Verhältnis 1 : 2,6 gestreckt und senkrecht dazu im Verhältnis 2,8 : 1 gestaucht wurde. Die polarisationsabhängigen Absorptionsspektren wurden im Einstrahlbetrieb des Spektrometers gemessen. Der Polarisator läßt sich anhand einer Skala auf 2° genau einstellen. Die Referenzmessung erfolgte jeweils direkt im Anschluß an die Probenmessung bei identischer Polarisatorstellung. Die Reproduzierbarkeit der Probenposition ist durch Fixierung in einer Standardküvette und einen entsprechenden Halter gegeben. Abb. 3.7.2 zeigt die Absorptionsspektren für einige ausgewählte Winkel. Die langwellige Bande ist maximal für die Polarisation parallel zur Streckrichtung und nimmt mit zunehmendem Winkel ab. Gleichzeitig nimmt die kurzwellige Aggregatbande zu und erreicht senkrecht zur Streckrichtung ihren maximalen Wert.

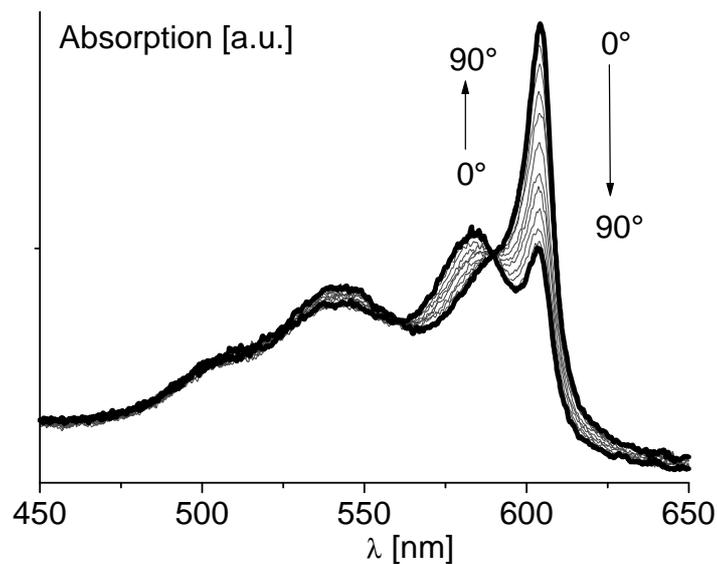


Abb. 3.7.2 Polarisationsabhängige Absorptionsspektren der in einem gestreckten Film eingebetteten Aggregate des Farbstoffes TDBC/C8 für unterschiedliche Polarisationswinkel α zwischen der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes und der Streckrichtung des Films bei Raumtemperatur. Die Spektren für 0° und 90° sind hervorgehoben.

Für eine quantitative Auswertung wurden die Spektren mit drei Absorptionsprofilen, die durch gewichtete Differenzbildung der verschiedenen Kurven gewonnen wurden, angepaßt. Die verwendeten Absorptionsprofile sind in Abb. 3.7.3a abgebildet. Das eine Absorptionsprofil entspricht der Monomerabsorption, die anderen beiden jeweils einer Aggregatbande. Die aus der Anpassung der drei Komponenten gewonnenen winkelabhängigen Amplituden der Komponenten sind in Abb. 3.7.3b dargestellt. Die Abweichung der angepaßten Spektren zu den gemessenen ist kleiner als 3% und liegt im Bereich des Rauschens der Messung.

Das Verhältnis von maximaler Amplitude zu minimaler Amplitude ist bei den beiden Aggregatabsorptionen mit 2,48 (langwellige Bande) und 2,42 (kurzwellige Bande) im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die Monomerabsorption zeigt nur eine schwache Winkelabhängigkeit.

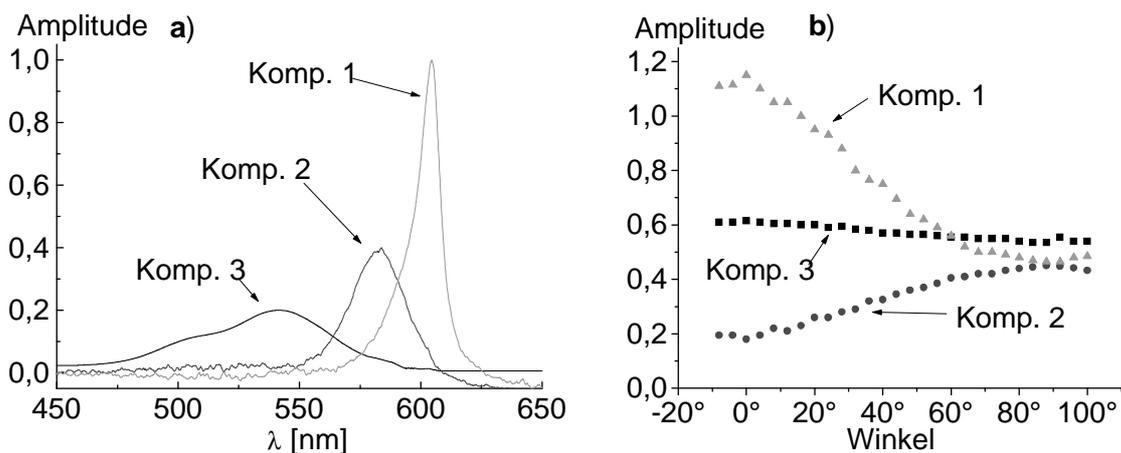


Abb. 3.7.3 a): Drei Komponenten, die durch gewichtete Differenzbildung der in Abb. 3.7.2 dargestellten Absorptionsspektren gewonnen wurden.

b): Amplitude der in a) angegebenen Komponenten aus Anpassen an die Spektren aus Abb. 3.7.2 in Abhängigkeit des Winkels α zwischen Polarisationssebene des einfallenden Lichtes und der Streckrichtung des Films

Da sich die Dicke des Films während des Streckens nicht signifikant geändert hat, wird der Vorgang des Streckens als zweidimensionales Problem behandelt. Die Ausrichtung der Aggregate im gestreckten Film kann berechnet werden, wenn sie sich erstens wie starre Stäbchen verhalten, die wesentlich länger als breit sind und wenn zweitens ihre Länge im Verhältnis zur größten nichtdeformierten Einheit des Polymerfilmes groß ist. Vor dem Strecken sind die Aggregate homogen in allen Raumrichtungen verteilt ($\rho(\alpha)=1$). Durch das Strecken ergibt sich folgende Winkeländerung für die Aggregatachsen:

$$\beta(\alpha) = \arctan [(2,6 * 2,8) \tan(\alpha)] \quad (3.7.1)$$

und daraus eine neue Winkelverteilung $\rho'(\beta)$. Mit dieser Verteilung wurde die polarisationsabhängige Absorption eines Dipoles (Absorption proportional $\cos^2(\beta + \gamma)$), der in einem festen Winkel γ zur Aggregatachse steht, gefaltet. Das Anpassen an die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 3.7.3b führt zu dem Schluß, daß der langwellige Übergang um 40° und der kurzwellige Übergang um 70° gegen die Aggregatachse gekippt ist.

Mit dieser Berechnung lassen sich die Orientierungen der Übergänge im Aggregat nur eingrenzen und nicht exakt bestimmen. Falls sich die Aggregate nicht ideal mit dem Film ausrichten, wenn sie zum Beispiel durch die Deformation des Filmes in kurze Stücke

zerbrechen, resultiert dies in einem geringeren Ausrichtungsgrad, wie in Abb. 3.7.4 demonstriert ist.

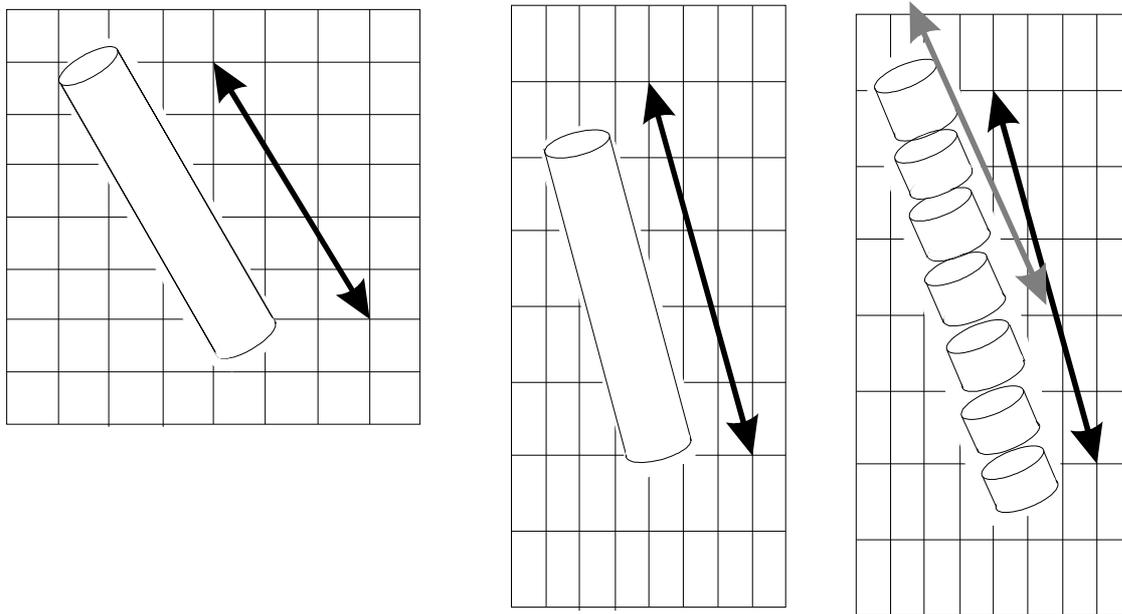


Abb. 3.7.4: Ausrichtung der Aggregate beim Strecken des Films. Links ungestreckter Film. Der schwarze Doppelpfeil gibt an, wie eine Richtung in den Gitterkoordinaten des Film ausgerichtet wird. In der mittleren Abbildung folgt das Aggregat in idealer Weise dieser Ausrichtung wie in Gleichung 3.7.1 angenommen. In der rechten Abbildung ist das Aggregat beim Strecken gebrochen und die Ausrichtung der einzelnen Aggregatstücke (grauer Doppelpfeil) geringer.

Diese Annahme wird untermauert durch die Tatsache, daß bei einem weiteren Strecken des Filmes das Aggregatspektrum in das Monomerspektrum übergeht. Die Bruchstücke sind dann zu klein, so daß die regelmäßige Anordnung der Moleküle innerhalb der Bruchstücke gegenüber der unregelmäßigen Lage der Bruchstücke zueinander an Einfluß verliert. Die winkelabhängigen Amplituden in Abb. 3.7.3b lassen sich auch durch eine Orientierung von 0° bzw. 90° der Polarisationsrichtung zur Aggregatachse unter der Annahme beschreiben, daß durch den in Abb. 3.7.4 beschriebenen Effekt nur eine Ausrichtung der Aggregate erreicht wurde, die dem Streckfaktor 1,7 entspricht.

Die Monomerkomponente hat ein schwach ausgeprägtes Maximum im Absorptionsspektrum bei der Polarisation 0° (Komponente 3 in Abb. 3.7.3b). Daraus läßt sich schließen, daß die im Film neben dem Aggregat vorhandenen Monomermoleküle eine geringfügige Ausrichtung ihres parallel zur Methinkette liegenden Übergangsdipolmomentes in Streckrichtung des

Filmes erfahren. Ein hoher Ausrichtungsgrad ist für die Monomermoleküle nicht zu erwarten, da sich zum einen die Ausdehnung der Moleküle senkrecht und parallel zum Chromophor kaum unterscheidet^{*)} und zum anderen die Moleküle im Vergleich zur größten nichtdeformierten Einheit im Polymerfilm klein sind. Eine Aussage über die Lage der Monomermoleküle im Aggregat kann aus dieser Messung nicht getroffen werden. Sie wäre eventuell anhand der nicht koppelnden UV- Absorption der Moleküle unterhalb von 300 nm möglich. Leider konnte diese Absorption aufgrund der Eigenabsorption des Films und des Polarisators nicht gemessen werden.

Ergebnis der Messungen in diesem Abschnitt ist, daß das Übergangsmoment der langwelligen Aggregatabsorption in einem Winkel zwischen 0° und 40° und das der kurzwelligen Bande in einem Winkel zwischen 70° und 90° in Bezug auf die Aggregatachse polarisiert ist. Das heißt, erstere ist parallel zur Streckrichtung polarisiert und zweite senkrecht dazu.

Die Messungen wurden auch an TDBC durchgeführt, das nur eine einzige J-Bande aufweist. Diese Bande erweist sich wie die langwellige Bande von TDBC/C8 als in Streckrichtung polarisiert. Allerdings wurde für ein vergleichbares Streckverhältnis des Polymerfilmes an TDBC eine geringere Winkelabhängigkeit der Absorption gefunden. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Theorie für Aggregate mit Mauerwerkstruktur, da hier der ($k=0$) Zustand im Winkel α (vgl. Abb 2.2.1) gegen die Aggregatachse gekippt ist, was eine geringere Winkelabhängigkeit der Absorption bei gleicher Ausrichtung der Aggregatachsen zur Folge hat.

*) Bei der Abschätzung anhand der Strukturformel in Abb. 1.4 ist zu beachten, daß die stickstoffsubstituierten Ketten flexibel um ihre Kohlenstoffbindungen drehbar sind. Daher ist davon auszugehen, daß die TDBC/C8-Monomere mit dem starren Chromophor in Streckrichtung ausgerichtet werden.

3.8 Zirkularer Dichroismus

Eine chemische Reaktion unterscheidet nicht zwischen Bild und Spiegelbild eines Vorganges. Ist eine chemische Verbindung chiral, also nicht mit ihrem Spiegelbild identisch, so entstehen bei ihrer Synthese ohne unsymmetrischen äußeren Einfluß beide Formen mit gleicher Wahrscheinlichkeit, es entsteht ein sogenanntes Racemat, in dem beide Isomere zu gleichen Teilen enthalten sind. Ebenso verhält es sich bei der Kristallisation achiraler Verbindungen zu zwei enantiomorphen Kristallformen, das heißt solchen, die durch Spiegelung an einer Ebene auseinander hervorgehen. Beispielsweise kristallisiert Quarz zu gleichen Anteilen zu optisch aktiven Kristallen, die die Polarisationsrichtung durchlaufenden Lichtes linksherum drehen und zu Kristallen, die das Licht rechtsherum drehen. Ohne gezielte Selektion entsteht ein optisch inaktives Racemat aus beiden Formen.

Da im Gegensatz dazu die biologische Synthese bestimmte Enantiomere bevorzugt (L-Aminosäure, R-Zucker), stoßen Berichte über spontane Symmetriebrechungen bei enantioselektiven Reaktionen immer wieder auf großes Interesse. Ein Beispiel ist die spontane Bildung beinahe enantiomerenreiner Kristalle in einer Natriumchloratlösung [Kondepudi, 1993], wenn während der Kristallisation mit einer bestimmten Geschwindigkeit gerührt wird. Die Ursache hierfür ist ein kaskadenartiger Zerfall des ersten gebildeten Kristallkeims, dessen Teile dann als Keime für weitere Kristalle mit gleicher Symmetrie dienen. Die Bildung von sehr vielen Sekundärkeimen senkt die Natriumchloratkonzentration schnell unter den Wert, der zum Keimen neuer Kristalle mit anderer Symmetrie erforderlich ist [McBride, 1991].

Die bis dahin einzige Beobachtung dieser Art in flüssigem Medium, die von Hada und Honda gefundene, durch Rühren induzierte optische Aktivität von J-Aggregaten des Pseudoisocyanin (PIC) [Honda, 1976; 1977] wurde wenig später von Saeva et al. widerlegt, indem die Autoren zeigten, daß der beobachtete Zirkulardichroismus durch den linearen Dichroismus von Flüssigkristallen in der Lösung hervorgerufen wird [Saeva, 1977]. Allerdings ist dieser Beweis nicht eindeutig, da Saeva die J-Aggregate dazu in einem Polymerfilm fixieren mußte, während Honda und Hada in Lösung gearbeitet haben.

Auch an allen Aggregatlösungen der TDBC-Derivate mit aufgespaltenem Aggregatspektrum wurde optische Aktivität beobachtet, obwohl die monomeren Farbstoffmoleküle achiral sind [De Rossi, 1996 *b*; Pawlik, 1997]. Im Gegensatz zu den Experimenten von Honda und Hada

entsteht die optische Aktivität bei den TDBC-Derivaten spontan, das heißt ohne äußere chirale Störungen. Aufgrund der Analogie zu den oben erwähnten Beobachtungen an PIC liegt allerdings der Verdacht nahe, daß auch die Messungen an den TDBC-Derivaten durch Flüssigkristalle in der Lösung beeinflusst sind. Deshalb soll in diesem Abschnitt in Anlehnung an die Methoden, mit denen die spontane Zeugung von Chiralität an PIC widerlegt wurde [Saeva, 1977], die Chiralität der Aggregatlösung von TDBC/C8 bewiesen werden.

Linear polarisiertes Licht erfährt beim Durchlaufen eines zirkulardichroitischen Mediums, das ist ein Material mit unterschiedlicher Absorption ϵ_l für links- und ϵ_r für rechtszirkular polarisiertes Licht, eine elliptische Polarisation. Das ist zu verstehen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß eine linear polarisierte Welle auch als Überlagerung von zwei gegenläufig zirkular polarisierten Wellen angesehen werden kann. Wenn eine dieser beiden Komponenten im Medium verzögert wird (unterschiedliche Brechung für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht: $n_r \neq n_l$), dann dreht sich die Polarisationsrichtung der linearen Welle; wenn eine der beiden Komponenten hingegen stärker absorbiert wird (unterschiedliche Absorption für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht: $\epsilon_l \neq \epsilon_r$), ist die Überlagerung hinter dem Medium elliptisch polarisiert. Der Zirkulardichroismus wird durch diese Elliptizität Θ charakterisiert.

Zur Messung des Zirkulardichroismus wird in einem CD-Spektrometer aus linear polarisiertem Licht mittels eines elektrooptischen Modulators (einer Kerr- oder Pockelszelle) abwechselnd rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht erzeugt und deren Intensitätsverhältnis nach Durchgang durch die Probe gemessen. Durch Variation der am elektrooptischen Modulator anliegenden Spannung wird das Signal automatisch optimiert. Das Spektrometer liefert als Ergebnis der Messung die zu der Differenz der Absorption proportionale Elliptizität $\Theta[\text{mdeg}] \cong 32980 * c[\text{mol/l}] * d[\text{cm}] * (\epsilon_l - \epsilon_r)[\text{cm}^{-2} \text{mmol}^{-1}]$ (c = Konzentration der Lösung, d = Probendicke). Wenn das Meßlicht nicht exakt zirkular polarisiert ist, sondern elliptisch mit unterschiedlicher Orientierung der Hauptachsen für links- und rechtspolarisiertes Licht, liefert die Messung in einem CD-Spektrometer nicht nur bei chiraler optischer Aktivität Signale. Die angezeigte Elliptizität Θ_{OBS} kann nicht nur vom intrinsischen Zirkulardichroismus (Θ_{CD}) einer chiralen Substanz, sondern auch von linearem

Dichroismus (Θ_{LD}) und von linearer und zirkularer Doppelbrechung (Θ_{BR}) einer Probe hervorgerufen werden.

$$\Theta_{OBS} = \Theta_{CD} + \Theta_{LD} + \Theta_{BR} \quad (3.8.1)$$

Linearer Dichroismus kommt zum Tragen, wenn die räumliche Ausdehnung von geordneten Molekülbereichen (z.B. in Flüssigkristallen) in die Größenordnung des Meßfeldes (typischer Weise 25 mm^2) kommt. Das daraus resultierende Signal ist proportional $\cos(2\gamma)$, wobei γ der Winkel zwischen Kristallachse und Gerätepolarisation ist [Tunis-Schneider, 1970] (siehe Abb. 3.8.1b).

$$\Theta_{LD} = P * \cos(2\gamma) \quad (3.8.2)$$

Als Doppelbrechung muß bei der Messung in Polymerfilmen die polarisationsabhängige Reflexion an der Oberfläche gemäß der Fresnelschen Brechungsgesetze berücksichtigt werden, wenn die Probenoberflächen nicht senkrecht zum Strahlengang liegen (siehe Abb. 3.8.1a).

$$\Theta_{BR} \approx \frac{R_{\perp}}{R_{\parallel}} \approx \frac{\left(\frac{\sin(\varphi - \varphi')}{\sin(\varphi + \varphi')} \right)^2 + \delta}{\left(\frac{\tan(\varphi - \varphi')}{\tan(\varphi + \varphi')} \right)^2 + \delta} \quad (3.8.3)$$

Hierbei ist $\varphi = \alpha - 90^\circ$ der Einfallswinkel des Strahlenganges auf die Oberfläche (α siehe Abb. 3.8.1a) und φ' ergibt sich nach dem Brechungsgesetz aus $\sin(\varphi') / \sin(\varphi) = n / n'$. $\delta \ll 1$ wird eingeführt, um der nichtidealen Oberflächengüte Rechnung zu tragen und Singularitäten in Gleichung 3.8.3 zu verhindern.

Der chirale Anteil Θ_{CD} basiert auf Rechts- oder Linkshändigkeit der Probe und liefert für alle Beobachtungsrichtungen, also unabhängig von α und γ , den gleichen Betrag.

Eine Unterscheidung dieser Anteile und somit die Bestimmung des tatsächlichen zirkularen Dichroismus Θ_{CD} ist folglich möglich, wenn die Aggregate in der Probe fixiert sind und diese definiert im Winkel α zum Strahlengang und im Winkel γ um den Strahl gedreht werden kann (siehe Abb. 3.8.1). Zu diesem Zweck wurde zunächst die Aggregatlösung durch Zutropfen

einer ethanolischen Monomerlösung in verdünnte Natronlauge hergestellt. Diese Methode liefert für Messungen in Lösungen besonders hohe CD-Signale [De Rossi, 1996 b]. Absorption und CD-Signal dieser Lösung wurden in 1 cm Quarzküvetten gemessen. Danach wurde diese Lösung im Verhältnis 1 zu 1 mit einer gesättigten PVA-Lösung gemischt und wie in Abschnitt 3.7 zu einem Film getrocknet. Für die Messung bei unterschiedlichen Winkeln α wurde ein Streifen dieses Films zwischen zwei Glasplättchen fixiert und im Probenraum um eine senkrechte Achse im waagerechten Strahlengang ausgehend von $\alpha = 5^\circ$ in Schritten von 10° gedreht (Abb. 3.8.1a, Winkelfehler $\pm 3^\circ$). Für die Messung in Abhängigkeit vom Winkel γ wurde ein Kreis aus dem gleichen Film ebenfalls zwischen zwei Glasplättchen fixiert und in senkrechter Position (konstant $\alpha = 90^\circ$) um den Strahlengang drehbar gelagert (Abb. 3.8.1b).

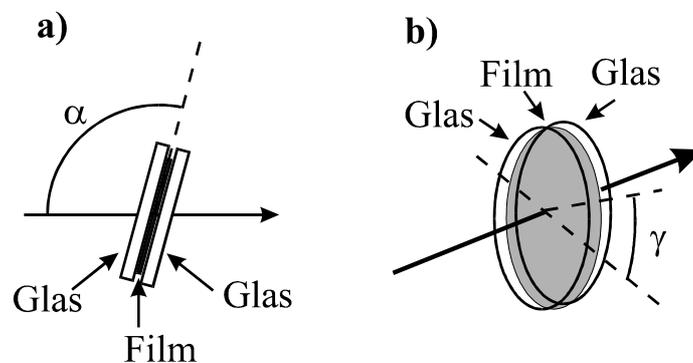


Abb. 3.8.1: Anordnungen für die winkelabhängigen CD Messungen. a): Drehung um eine Achse senkrecht zum Strahlengang und b): Drehung um den Strahlengang. Der Pfeil stellt den Strahlengang für das abwechselnd links- und rechtszirkular polarisierte Licht im Spektrometer dar.

Zunächst werden die Messungen für die Variation von α wie in Abb. 3.8.1a betrachtet. Die erhaltenen CD-Spektren unterscheiden sich stark voneinander. Es ist auffällig, daß die Summe aller gemessenen Spektren nicht verschwindet (Abb. 3.8.2), was entsprechend den Gleichungen 3.8.2 und 3.8.3 für die Signale zu erwarten wäre, die ausschließlich auf Θ_{LD} und Θ_{BR} basieren.

Des weiteren fällt auf, daß die Addition von je zwei Spektren, die im Winkel von $\Delta\alpha = 180^\circ$ zueinander aufgenommen wurden, eine ähnliche Wellenlängenabhängigkeit aufweist, wie die in Abb. 3.8.2 dargestellte Summe aller Spektren. In Abb. 3.8.3 ist dies am Beispiel der Spektren bei $\alpha = 145^\circ$ und 325° gezeigt.

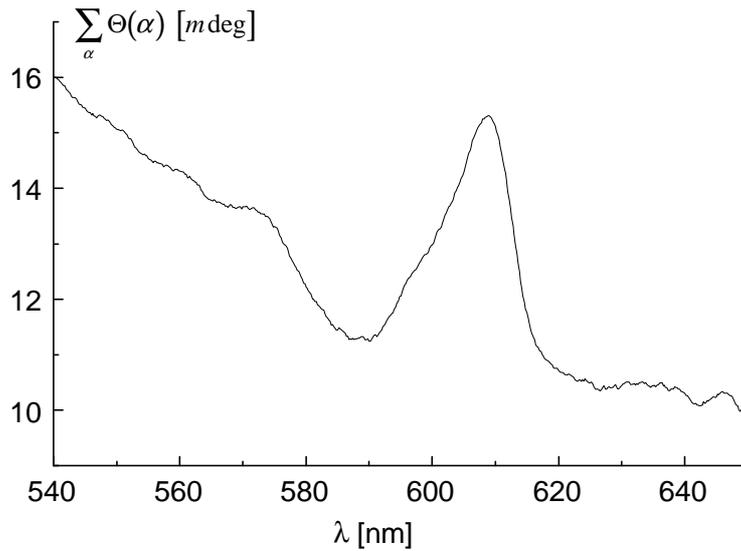


Abb. 3.8.2: Summe aller 36 CD-Spektren, die im Abstand von $\Delta\alpha = 10^\circ$ gemessen wurden, durch die Anzahl der Spektren geteilt.

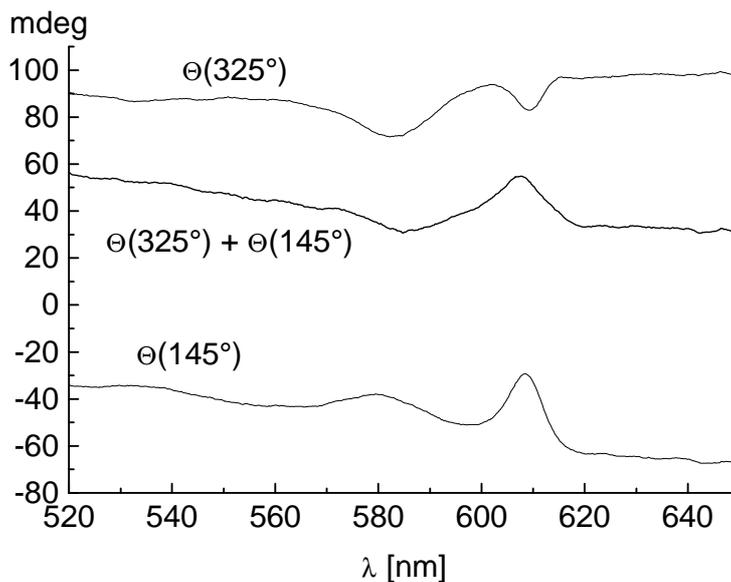


Abb. 3.8.3: Die Addition von je zwei CD-Spektren, die in $\Delta\alpha = 180^\circ$ zueinander gemessen wurden, hat den gleichen Verlauf wie die Gesamtsumme aller Spektren in Abb. 3.8.2.

Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß sich die gemessenen Spektren nach zwei charakteristischen Anteilen zerlegen lassen, von denen der eine eine Spiegelsymmetrie gegen Drehungen um $\Delta\alpha = 180^\circ$ aufweist. Mit dieser Annahme lassen sich die spektralen Verläufe der beiden Komponenten durch Subtraktion und Addition jeweils zweier um 180° zueinander

gemessenen CD-Spektren finden. Erstere ähnelt dem Absorptionsspektrum (Abb. 3.8.4) und die zweite dem CD-Signal, das schon vorher in Lösung gemessen wurde (Abb. 3.8.5).

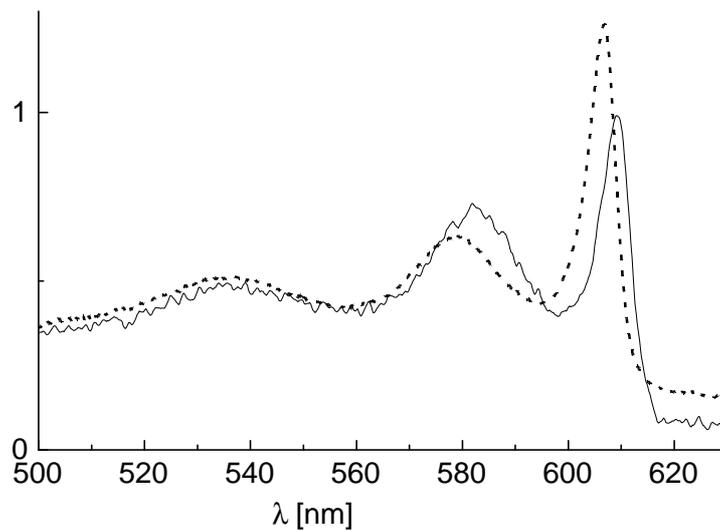


Abb. 3.8.4 Die durch Subtraktion von je zwei um $\Delta\alpha = 180^\circ$ gegeneinander gemessenen CD-Spektren gewonnene Komponente 1 (durchgezogene Linie) im Vergleich zu dem im Film gemessenen Absorptionsspektrum (willkürlich skaliert, gestrichelte Linie).

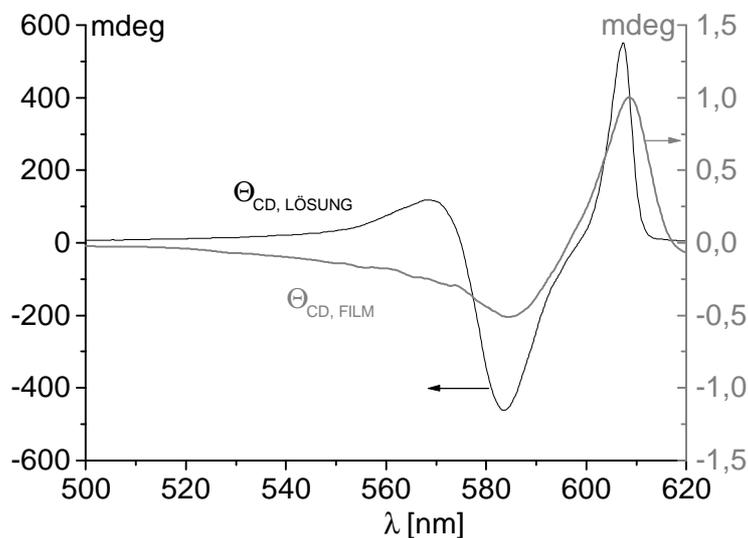


Abb. 3.8.5: Die durch Addition von je zwei um $\Delta\alpha = 180^\circ$ gegeneinander gemessenen CD-Spektren gewonnene Komponente 3 (grau) im Vergleich zu dem in Lösung gemessenen CD-Spektrum (schwarz).

Für jeden Winkel wurde das gemessene CD-Spektrum graphisch unter Zuhilfenahme eines spektral unspezifischen Untergrundes in diese beiden Komponenten zerlegt. In Abb 3.8.6 ist die Zerlegung exemplarisch für das CD-Spektrum bei $\alpha = 65^\circ$ dargestellt.

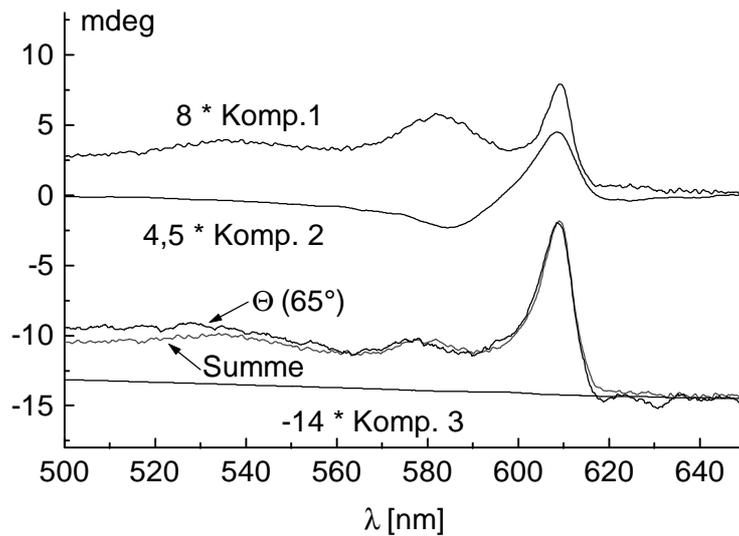


Abb. 3.8.6: Zerlegung des Signals bei $\alpha = 65^\circ$ in die drei Komponenten: Die Einzelkomponenten 1 bis 3 mit der Gewichtung 8, -14 und 4,5 und die daraus resultierende Summe sind zusammen mit der Originalkurve bei $\alpha = 65^\circ$ dargestellt.

Der durchschnittliche spektrale Verlauf der einzelnen Komponenten wurde jeweils im Maximum auf 1 normiert und allen Zerlegungen zugrundegelegt. Die sich daraus ergebenden winkelabhängigen Amplituden sind in Abb. 3.8.7 und 3.8.8 wiedergegeben.

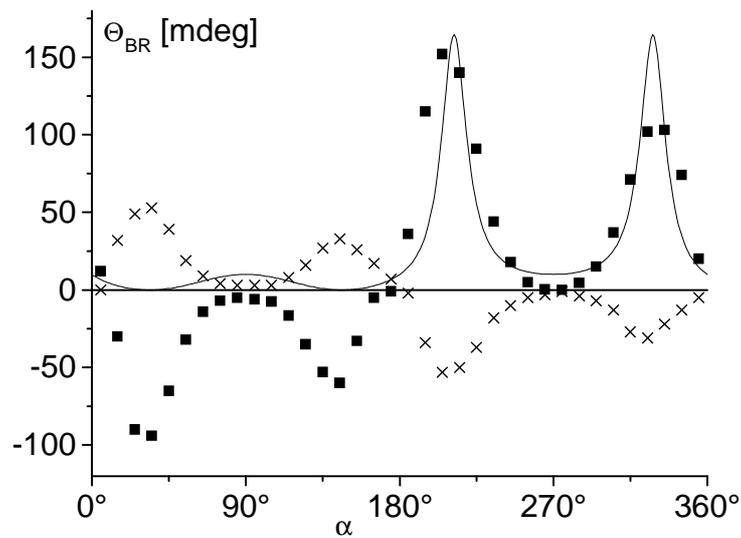


Abb. 3.8.7: Winkelabhängige Amplituden für die Komponente 1 (Kreuze) aus Abb 3.8.4 und den Untergund (Komponente 2, Quadrate) bei der Zerlegung der CD-Spektren wie in Abb. 3.8.6 demonstriert. Die durchgezogene Linie gibt Gleichung 3.8.3 für $n/n' = 1,5$ und $\delta = 0,01$ wieder.

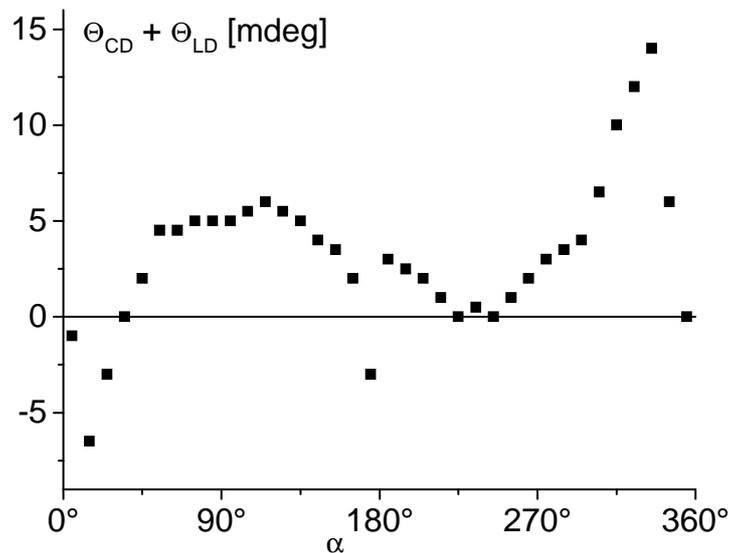


Abb. 3.8.8: Winkelabhängige Amplitude für die Komponente 3 (Quadrate) aus Abb 3.8.5 bei der Zerlegung der CD-Spektren wie in Abb. 3.8.6 demonstriert.

Anhand der winkelabhängigen und der spektralen Amplituden lassen sich die drei Komponenten zuordnen. Die Winkelabhängigkeit der Komponenten 1 und 2 (Abb. 3.8.7) entspricht der Gleichung 3.8.3 für Polarisation nach den Fresnellschen Reflexionsgesetzen. Dies ist durch die durchgezogene Linie in Abb. 3.8.7 gezeigt, die den Verlauf nach Gleichung 3.8.3 darstellt.

Komponente 2 folgt dabei spektral dem Absorptionsspektrum (siehe Abb. 3.8.4) und ist somit auf die Reflexion an der Probenvorder- und Rückseite, hervorgerufen durch die optische Dichte der Aggregate im Film, zurückzuführen. Komponente 1 hat keine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit und wird deshalb der Reflexion am Übergang zwischen Glasoberfläche und Luft zugeschrieben.

Komponente 3 ist als spektrales Couplet ein typisches CD-Signal (siehe Abb. 3.8.5). Die Winkelabhängigkeit dieses Signals, dargestellt in Abb. 3.8.8, offenbart, daß sich hinter dieser Komponente nicht nur winkelunabhängiger intrinsischer Zirkulardichroismus Θ_{CD} , sondern auch ein Anteil von Θ_{LD} verbirgt, der nach Gleichung 3.8.2 abhängig vom Winkel γ ist. Hier ist γ als Winkel zwischen der Gerätepolarisierung und der Projektion der Anisotropieachse der Probe auf die Ebene senkrecht zum Strahlengang anzusehen, der bei der Drehung des Films um den Winkel α variiert wird.

Eine quantitative Zuordnung des linearen Dichroismus Θ_{LD} und des zirkularen Dichroismus Θ_{CD} erfolgt durch Drehen der Probe um den Winkel γ . Hierzu wurde der Film senkrecht zum Strahlengang des Spektrometers ausgerichtet, so daß keine auf Reflexion beruhenden Signale Θ_{BR} auftraten. Zur Vermeidung von Reflexionseffekten erwies es sich als günstig, zum Fixieren des Films anstelle von planaren Glasplatten zwei Uhrgläser zu verwenden, die dem Film eine leichte Krümmung rotationssymmetrisch zur optischen Achse geben. Anschließend wurde der Film in $\Delta\gamma = 10^\circ$ Schritten um die optische Achse gedreht und so insgesamt 36 CD-Spektren gemessen.

Die so durch Drehung um den Winkel γ erhaltenen Spektren zeigen im Gegensatz zu den oben beschriebenen Spektren bei Drehung um den Winkel α alle ein typisches CD-Couplet. Die Spektren unterscheiden sich lediglich in der Amplitude des Couplets und in einem Untergrund mit leicht steigender oder fallender Tendenz. In Abb. 3.8.9 sind beispielhaft die Spektren bei $\gamma = 20^\circ$ und $\gamma = 110^\circ$ zusammen mit dem mittleren Signal aus allen Spektren dargestellt.

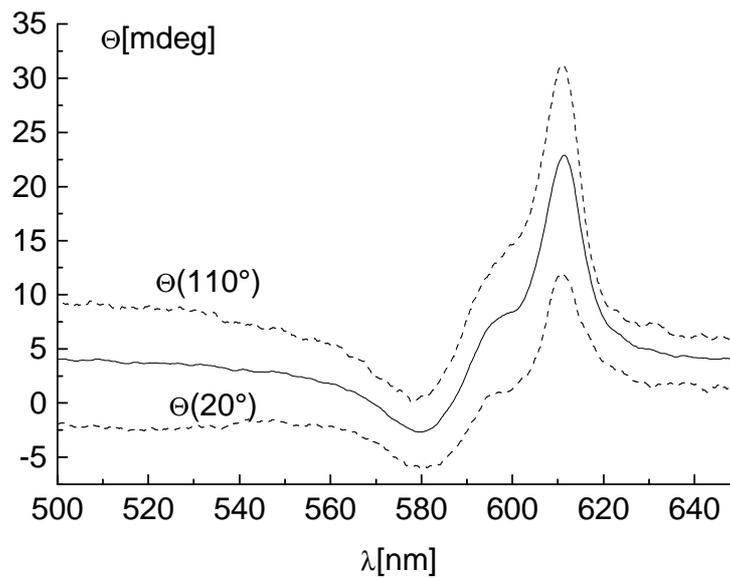


Abb. 3.8.9: CD-Spektren der im Film fixierten Aggregate von TDBC/C8 für $\gamma = 20^\circ$ und $\gamma = 110^\circ$ (gestrichelte Linien) zusammen mit dem mittleren Signal aus allen 36 Spektren (durchgezogene Linie).

Die beiden in diesen Signalen enthaltenen Anteile, das Couplet einerseits und ein spektral unspezifischer Untergrund mit entweder steigender oder fallender Tendenz andererseits, lassen sich relativ einfach quantifizieren. Als Maß für das CD-Couplet wurde die Differenz zwischen dem Maximum bei 611 nm und dem Minimum bei 580 nm gewählt. Diese Amplitude ist in Abb. 3.8.10 winkelabhängig dargestellt. Davon ausgehend, daß das CD-Couplet an den Rändern für große und kleine Wellenlängen auf die Grundlinie zurückgeht, wird die Amplitude der zweiten Komponente als Differenz der Werte bei 500 und 650 nm quantifiziert. Sie ist ebenfalls in Abb. 3.8.10 dargestellt.

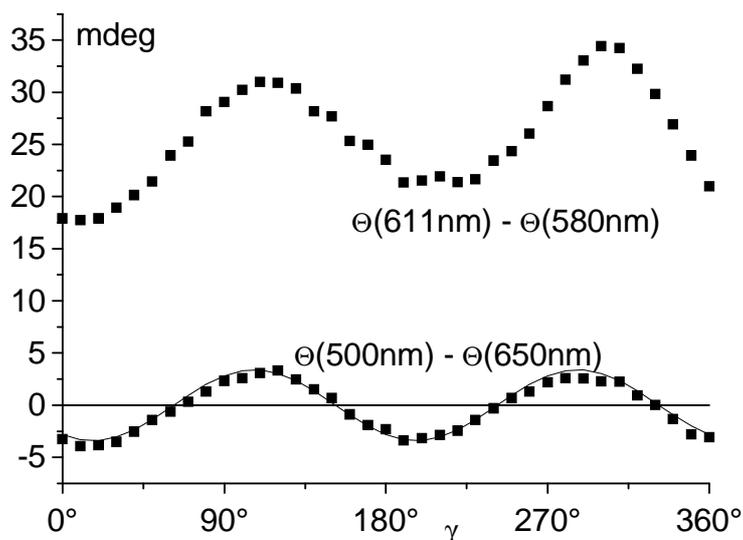


Abb. 3.8.10: Winkelabhängige Amplitude der beiden Komponenten aus denen sich das CD-Signal bei Drehung um γ zusammensetzt. Die zweite Komponente hat exakt eine $\cos(2\gamma)$ -Winkelabhängigkeit, wie mit der durchgezogenen Linie demonstriert.

Beide in Abb. 3.8.10 dargestellten Amplituden können durch eine $\cos(2\gamma)$ -Funktion beschrieben werden, wie nach Gleichung 3.8.2 für linearen Dichroismus zu erwarten ist. Aber die Cosinusfunktion der ersten Komponente ist nicht symmetrisch um Null, sondern um ca. 25 mdeg zu positiven Werten verschoben. Daraus erkennt man, daß neben dem linearen Dichroismus Θ_{LD} auch ein winkelunabhängiger Anteil Θ_{CD} zur beobachteten Elliptizität beiträgt. Das heißt, daß die Aggregate des TDBC/C8 chiral und Enantiomeren-angereichert (nicht als Racemat aus beiden enantiomeren Formen) in der Lösung vorhanden sind.

Durch die Zuordnung der einzelnen Komponenten, in die sich das beobachtete CD-Signal nach Gleichung 3.8.1 zerlegen läßt, kann zweifelsfrei die intrinsische Chiralität der im Polymerfilm eingebetteten TDBC/C8-Aggregate identifiziert und als gemittelttes Signal über alle Winkel γ (durchgezogene Linie in Abb. 3.8.9) quantifiziert werden. Daneben zeigen die Filme linearen Dichroismus, der bei der Messung des CD-Signals denselben spektralen Verlauf hat wie der intrinsische Zirkulardichroismus, so daß beide Effekte nur durch ihre Winkelabhängigkeit voneinander unterschieden werden können. Außerdem kann auch die Reflexion an der Probenoberfläche zu einem beobachteten CD-Signal führen, das schon für kleine Winkel den eigentlichen Dichroismus um den Faktor 10 übertreffen kann (siehe

Skalierung von Abb. 3.8.7 im Vergleich zu Abb. 3.8.8). Dieser Gesichtspunkt verstärkt die bereits von Saeva geäußerten Zweifel [Saeva, 1977] an den von Hada und Honda veröffentlichten CD-Spektren, die in Lösungen mit hoher optischer Dichte gemessen wurden und von denen einige in ihrem spektralen Verlauf beinahe exakt dem Absorptionsspektrum der Lösung folgen [Honda, 1976; 1977].

Aus der Tatsache, daß die Aggregate von TDBC/C8 chiral sind, können Rückschlüsse auf ihre Struktur gezogen werden. Der Zirkulardichroismus eines exzitonischen Zustandes (k) kann als Rotation $R = \epsilon_l - \epsilon_r$ mit

$$R_k = -\frac{\pi}{2\lambda_k} \sum_{n,m} a_{kn} a_{km} (\vec{r}_{nm} \bullet \vec{\mu}_n \times \vec{\mu}_m) \quad (3.8.4)$$

berechnet werden [Somsen, 1996; Koolhaas, 1997 b], wobei a_{kn} nach Gleichung 2.2.4 definiert sind. λ_k ist die zur Energie des Zustands (k) gehörende Wellenlänge und \vec{r}_{nm} der Vektor von Molekül n zu Molekül m. Aus $R \neq 0$ lassen sich Bedingungen für die Struktur von zirkulardichroitischen Aggregaten ableiten. Das Spatprodukt in Gleichung 3.8.4 ist nur dann von Null verschieden, wenn die drei Vektoren $\vec{\mu}_n$, $\vec{\mu}_m$ und \vec{r}_{nm} einen Raum aufspannen, also nicht in einer Ebene liegen. Folglich können die Moleküle nicht in einer der ebenen Strukturen, die in Abb. 2.2.1 bis 2.2.4 dargestellt sind, angeordnet sein. Auch eine regelmäßige Zickzack-Anordnung nach Abb. 2.2.3, bei der zusätzlich jedes zweite Molekül in z-Richtung gekippt ist, hat nach Gleichung 3.8.4 kein CD. Zwar sind die einzelnen Summanden von Null verschieden, aber ausgehend von einem Molekül n hat das Spatprodukt für $m=n+1$ und $m=n-1$ genau den gleichen Betrag, aber entgegengesetztes Vorzeichen. Nur ein zusätzlich alternierender Abstand der Moleküle gibt der Summe in Gleichung 3.8.4 einen endlichen Wert. Dagegen ist für eine zyklische Struktur nach Abb. 2.3.1 immer ein CD gegeben, falls die Moleküle weder in Ringebene noch senkrecht dazu stehen. Ausgehend von Molekül n hat das Spatprodukt in Gleichung 3.8.4 für $m=n+1$ und $m=n-1$ gleichen Betrag und gleiches Vorzeichen.

Die Tatsache, daß sich bei der Aggregation in Lösung entweder Links- oder Rechtshändigkeit durchsetzt, deutet in Analogie zur Kristallisation von Natriumchlorat auf einen Vervielfältigungsmechanismus hin: Ein zu Beginn der Aggregation spontan gebildetes Aggregat zerbricht und die Bruchstücke wachsen ihrerseits weiter, wobei sie ihre Symmetrie erhalten. Damit sich auf diese Weise die erste Keimbildung effektiv durchsetzen kann,

müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein: 1. die Aggregatstruktur muß ab einer bestimmten Größe zerbrechen, 2. der Drehsinn muß in jedem Bruchstück festgelegt sein und darf sich beim Wachsen der Struktur nicht umdrehen und 3. das Wachstum eines bestehenden Bruchstücks muß wesentlich günstiger sein als die Bildung eines neuen Aggregates.

Eine schraubenförmige zylindrische Mizelle nach dem in Abschnitt 3.9 entwickelten Bauplan (vgl. auch Abschnitt 2.3) erfüllt diese Bedingungen. Die sehr langgestreckte und relativ starre Struktur kann nur an ihren beiden Enden weiterwachsen und muß deshalb nach einer gewissen Zeit zerbrechen. Die Bruchstücke können, sofern sie zumindest aus einem geschlossenen Ring bestehen, ihren Drehsinn nicht wechseln. Etwa die Hälfte der Aggregationsenthalpie resultiert aus der Bildung einer lipophilen Phase im Mizellinneren. Dies läßt sich anhand der Aggregationsenthalpie der TDCB-Derivate mit kurzen Alkylketten (20 bis 30 kJ/mol [De Rossi, 1996 c]), bei denen die Bildung einer hydrophoben Phase nur einen geringen Anteil an der Aggregationsenthalpie hat, im Vergleich zum hydrophoben Anteil an der Mizellbildungs-Enthalpie von Tensiden (entspricht 28 kJ/mol für zwei C₈H₁₇-Ketten bei TDBC/C8 [Myers, 1991]) abschätzen. Dieser hydrophobe Energiegewinn wird allerdings in dem Maße vermindert, wie durch die Anlagerung eines zusätzlichen Moleküls die Grenzfläche zwischen hydrophober und wässriger Phase vergrößert wird. Bei einem röhrenförmigen Aggregat ist diese Grenzfläche die Kreisfläche an beiden Enden des Zylinders. Sie ist unabhängig von der Anzahl der Moleküle, wird also bei Anlagerung weiterer Moleküle nicht vergrößert. Im Gegensatz dazu wird die Grenzfläche bei der Keimbildung neuer Aggregate mit jedem Molekül vergrößert, bis ein vollständiger Ring entstanden ist. Folglich ist das Wachstum bereits vorhandener Aggregate schon bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen, die nicht zur Keimung neuer Aggregate ausreichen, möglich.

3.9 Modell der Aggregatgeometrie aus den spektroskopischen Daten

Seit Veröffentlichung der mehrbandigen Aggregatspektren einiger TDBC-Derivate [De Rossi, 1995] wird die Möglichkeit einer zylindrischen Struktur für diese Farbstoffaggregate als Alternative zu einer Fischgrätenstruktur [Kirstein, 1995 *a, b*] diskutiert. So haben Kirstein und Mitarbeiter aus dem Verhältnis der Chromophorgröße zum Volumen der lipophilen Ketten des Farbstoffes TDBC/C12 in Analogie zu tensidchemischen Erkenntnissen auf die Tendenz dieses Farbstoffes zur Bildung von zylindrischen Mizellen geschlossen [Pawlik, 1997]. Im Einklang damit hat Kuhn gezeigt, daß eine zylindrische Anordnung von Chromophoren prinzipiell ein Absorptionsspektrum mit mehreren rotverschobenen Banden hervorrufen kann [Kuhn, 1996]. Nachdem aufgrund des Verhaltens der Aggregate unter hohem Druck (Abschnitt 3.5, [Spitz, 1998]) eine zylindrische Aggregatstruktur von TDBC/C8 favorisiert wird, soll hier ein konkreter Bauplan für das Aggregat in Einklang mit den spektroskopischen Daten entwickelt werden. Dies stellt die Umkehrung der bisher in der Literatur üblichen Vorgehensweise dar, wo zumeist ausgehend von einer bekannten Struktur biologischer Systeme das exzitonische Absorptionsspektrum berechnet wird [Somsen, 1996, Owen, 1997, Alden 1997].

Die Struktur des in Abb. 1.4 abgebildeten Chromophors der TDBC-Farbstoffe wurde durch numerische Moleküloptimierung [Pawlik, 1997] und die Konfigurationszuordnung über den Kern-Overhauser-Effekt der Kernresonanz-Spektroskopie [Radeaglia, 1998] gestützt. Die Methinkette liegt in all-trans-Konfiguration vor und ist starr in der Ebene des π -Elektronensystems fixiert [Bach, 1997]. Im Gegensatz zu dem Chromophor selbst sind seine Stickstoffsubstituenten sehr beweglich. Sie können sich sowohl um die C-N-Bindung am Chromophor als auch um die C-C-Bindungen innerhalb der aliphatischen Ketten frei drehen und sich so den gegebenen Freiräumen anpassen.

Die Aggregation der Einzelmoleküle wird durch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Hierbei sind neben sterischen Hinderungen drei Einflüsse zu berücksichtigen: die van-der-Waals- und Coulomb-Kräfte und die hydrophoben Wechselwirkungen. Die spezifische elektronische Polarisierbarkeit pro π -Elektron ist bei Polymethinfarbstoffen wesentlich größer als bei aromatischen und polyenischen Verbindungen [Dähne, 1972, Nolte, 1976]. Dies bedingt eine besonders starke van-der-Waals-Wechselwirkung infolge der gegenseitigen induzierten Ladungsverschiebung im Einzelmolekül. Man nimmt an, daß dies

generell bei Farbstoffaggregaten die wesentliche Kraft der zwischenmolekularen Kopplung ist. Die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der positiv geladenen Chromophore ist vergleichsweise gering infolge der Ladungsdelokalisierung auf 4 Stickstoffatome und zusätzlich infolge der für Polymethine charakteristischen Ladungsalternierung, durch die auch Bereiche negativer Ladung im Molekül entstehen [Dähne, 1966]. Darüber hinaus existieren in basischer Umgebung wie in Abb. 1.4 dargestellt je Molekül zwei negativ geladene Gruppen in Form der Carboxylatsubstituenten, die eine (bisher ungeklärte) intra- und intermolekulare Wechselwirkung mit den positiven Ladungszentren im Molekül zulassen. Zusätzlich kommt in wässriger Lösung bei den TDBC-Derivaten mit langen Alkylsubstituenten die hydrophobe Wechselwirkung dieser ungeladenen Kohlenstoffketten hinzu: Da die Lösung von Kohlenwasserstoffen in Wasser energetisch ungünstig ist, sind sie bestrebt, sich zu wasserfreien, hydrophoben Phasen zusammenzulagern [z.B. Fuhrhop, 1994]. Diese hydrophobe Anziehung ist die treibende Kraft bei der Bildung von Mizellen, Vesikeln und Lipid-Doppelschichten in wässrigen Medien.

Auf der Grundlage dieser Randbedingungen soll ein „Bauplan“ für die Aggregate von TDBC/C8 entwickelt werden, der in Einklang mit den spektroskopischen Eigenschaften der Aggregatlösungen steht. In Anlehnung an die Mauerwerkstruktur der TDBC-Aggregate [De Rossi, 1996 c] wird der starre Chromophor der Farbstoffmoleküle als Mauerstein beschrieben. Die beweglichen Stickstoffsubstituenten ragen, wie in Abb. 3.9.1 dargestellt, aus diesem Mauerstein heraus.

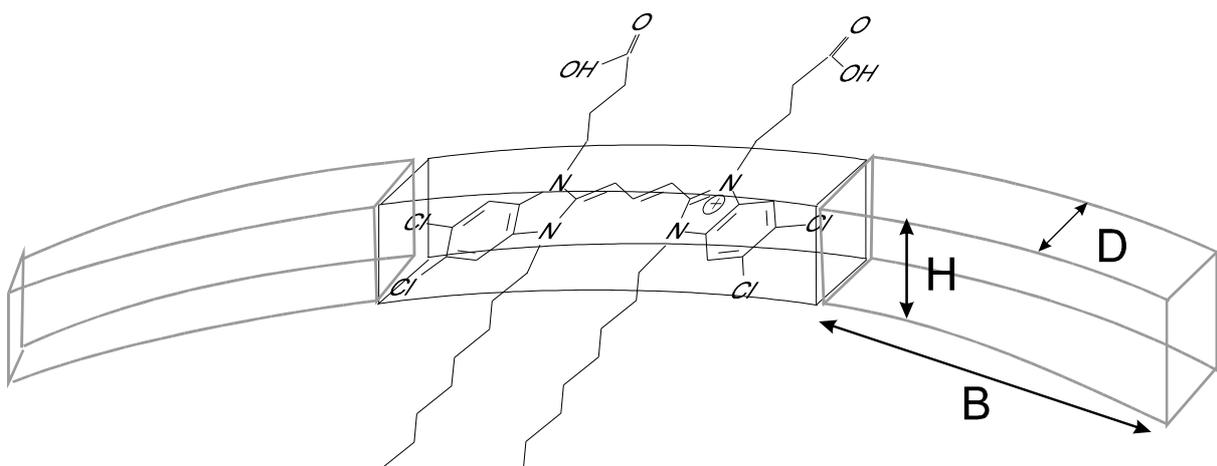


Abb. 3.9.1: Der starre Chromophor wird als Mauerstein beschrieben, der die Grundeinheit der Aggregatstruktur bildet ($B = 20 \text{ \AA}$, $H = 4 \text{ \AA}$, $D = 4 \text{ \AA}$, siehe Text).

Da die Anordnung der Chromophore zueinander in erster Linie durch die van-der-Waals-Kräfte bestimmt wird, die für alle TDBC-Derivate identisch sind, kann davon ausgegangen werden, daß auch die zylindrischen Aggregate mit zwei Absorptionsbanden auf einer Mauerwerkstruktur beruhen, die derjenigen der Aggregate mit nur einer Absorptionsbande ähnlich ist. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die Rotverschiebung der langwelligen Aggregatbande für die einbandigen und die zweibandigen TDBC-Derivate innerhalb von +/- 10% identisch ist [De Rossi, 1996 *b*; Pawlik, 1997], woraus folgt, daß die Kopplung J zwischen benachbarten Molekülen in den Aggregaten mit ebener Mauerwerkstruktur (Gleichung 2.2.6) und in den zylindrischen Aggregaten (Gleichung 2.3.11) ähnlich ist. Die bei den einbandigen Aggregaten ebene Mauerwerkstruktur wird bei den Aggregaten des TDBC/C8 durch die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den C_8H_{17} -Ketten gekrümmt und zu einem Zylinder zusammengerollt (siehe Abb. 3.9.2), so daß im Inneren des Zylinders eine hydrophobe Phase aus den beweglichen C_8H_{17} -Ketten entsteht. Die ebene Struktur der einbandigen TDBC-Aggregate konnte mit Elektronenbeugungs-Experimenten untersucht werden [De Rossi, 1996 *c*]. Daher ist der Abstand der Mauersteinebenen $H = 4 \text{ \AA}$ bekannt. Die Breite der Steine $B = 20 \text{ \AA}$ ist durch den Abstand der Chloratome festgelegt und die Tiefe $D = 4 \text{ \AA}$ durch den Abstand der Stickstoffatome (jeweils zuzüglich der van-der-Waals-Radien), an denen die Substituenten ansetzen.*⁾ Durch diese Wahl von D stellt die zu den Kohlenstoffketten hin gerichtete Kante der Mauersteine die Grenze zu der hydrophoben Phase, die diese Ketten bilden, dar.

*⁾ Numerische Bestimmung über eine molekular-mechanische Grundzustandsvoroptimierung und anschließende Grundzustandsoptimierung der resultierenden Geometrie in einem semi-empirischen Verfahren (AM1); Ergebnisse identisch [Pawlik, 1997]

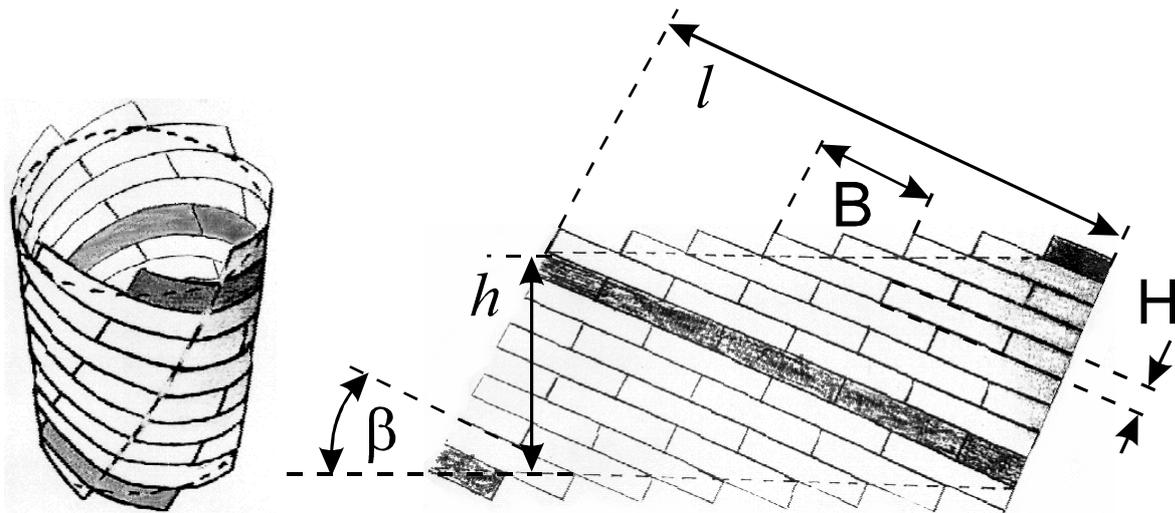


Abb. 3.9.2: Die Zylinderstruktur (links) besteht aus einem aufgerollten Mauerwerk, dessen Steine in Abb. 3.9.1 dargestellt sind, wobei die hier dargestellt Fläche der Innenkante der Steine entspricht. An den gestrichelten Linien (siehe Text) aufgeschnitten und auseinandergerollt, ergibt sich das rechts dargestellte Parallelogramm, dessen kürzere Diagonale l ein ganzes Vielfaches der Mauersteinbreite B ist.

Das Aufrollen der Mauerwerkstruktur kann in unterschiedlichen Winkeln β zur Richtung des Mauerwerks stattfinden. Jedoch gibt es nur diskrete mögliche Kombinationen von Winkel und Zylinderdurchmesser, die zu einer unterbrechungsfreien Struktur führen. Um diese zu ermitteln, denkt man sich aus dem in Abb. 3.9.2 links gezeigten Zylinder einen Abschnitt an zwei Umfangslinien (als gestrichelte Linien gekennzeichnet) derart herausgeschnitten, daß die grau markierte Molekülebene, die an einem Punkt die untere Umfangslinie schneidet, bei einer vollen Umdrehung des Zylinders die obere Umfangslinie schneidet. Danach denkt man sich diesen Zylinderabschnitt entlang einer Linie senkrecht zur Mauerwerkstruktur aufgeschnitten und auseinandergerollt. So erhält man ein parallelogrammförmiges Stück Mauerwerk (Abb. 3.9.2 rechts), in dem die Molekülebenen parallel zur kürzeren Diagonale verlaufen. Da die Mauerwerkstruktur nach einer Umdrehung wieder in sich selbst übergeht, muß die Länge l dieser Diagonalen genau ein ganzes Vielfaches der Mauersteinbreite B sein: $l = m \cdot B$. Über den Winkel β ist l außerdem mit der Höhe h des Parallelogramms verknüpft: $\sin(\beta) = h / l$. Die Höhe h wiederum ist festgelegt durch β und die Anzahl von Molekülen N , die von einer Umfangslinie geschnitten werden: $h = N \cdot H \cdot \cos(\beta)$. Diese Beziehungen lassen sich unter Eliminierung von l und h zusammenfassen:

$$\tan(\beta) = \frac{N}{m} \frac{H}{B} ; m \text{ ganzzahlig} \quad (3.9.1)$$

Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, sind in zylindrischen Aggregaten die Größen β und N mit den Absorptionsbanden des Aggregatspektrums verknüpft. Durch Auswertung der spektroskopischen Daten sollen sie im Folgenden bestimmt werden.

Die Zahl der Moleküle pro Umfang des Zylinders N kann nach Gleichung 2.3.14 aus den Energien der optischen Übergänge berechnet werden. Bei der Anwendung dieser Formel muß beachtet werden, daß E^0 sich von der Absorptionsenergie der Monomermoleküle erheblich unterscheiden kann. Wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, variiert das Absorptionsmaximum von Monomerlösungen von 523 nm (Methanol) bis 535 nm (Wasser) je nach Solvathülle, die das Molekül umgibt. Die Übergangsenergie des Einzelmoleküls E^0 in der Umgebung der Aggregatstruktur entzieht sich der Meßbarkeit. Obwohl die Aggregatlösungen in Wasser vorliegen, ist davon auszugehen, daß die direkte Umgebung der Moleküle im Aggregat wesentlich weniger polar ist, als die von monomer in Wasser gelösten Molekülen. Entsprechend wird von einer Übergangsenergie der Einzelmoleküle $E^0 = 19120 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht 523 nm) ausgegangen, die in Methanol gemessen wurde. In gleicher Weise wurde schon erfolgreich bei der Simulation der J-Bande des TDBC vorgegangen [Moll, 1995 *a, b*]. Die Übergangsenergien der Aggregatbanden $E_{(k=0)} = 16529 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{(k=1)} = 17391 \text{ cm}^{-1}$ sind den Spektren in wässriger Lösung entnommen (Abschnitt 3.2). Damit folgt aus Gleichung 2.3.14: $N = 7,76$. Die Zahl N der Moleküle, die von einer Umfangslinie geschnitten werden, muß ganzzahlig sein. Den nächstgelegenen ganzzahligen Wert $N = 8$ erhält man nach Gleichung 2.3.14 für $E^0 = 19262 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht 519 nm). Die nächstniedrigeren und nächsthöheren Werte $N = 7$ und $N = 9$ erfüllen Gleichung 2.3.14 für $E_0 \hat{=} 534 \text{ nm}$ bzw. $E_0 \hat{=} 503 \text{ nm}$ und sind damit unwahrscheinlich. Innerhalb der Unsicherheit in der Bestimmung der Energien (insbesondere E^0) kann von $N = 8$ ausgegangen werden.

Der Anstellwinkel β kann nach Gleichung 2.3.10 aus dem Verhältnis der beiden Oszillatorstärken $|\mu_{(k=0)}|^2$ und $|\mu_{(k=1)}|^2$ berechnet werden, welches als Verhältnis der Flächen unter den beiden Absorptionsbanden $F_{(k=0)}/F_{(k=1)}$ abgeschätzt werden soll. Um der gegenseitigen Überlagerung der beiden Absorptionsbanden Rechnung zu tragen, werden sie mit Lorentzfunktionen angepaßt, wobei für eine bessere Anpassung eine dritte Lorentzfunktion für die zusätzliche Absorptionsbande bei 535 nm verwendet wird.

An den Aggregaten von TDBC/C8 variiert $F_{(k=0)}/F_{(k=1)}$ bei Raumtemperatur zwischen 0,6 und 0,9. Die Schwankung ist darauf zurückzuführen, daß es sich bei dem Übergang in den (k=1) Zustand um einen indirekten Übergang handelt, der für große Delokalisationsdomänen nur unter Beteiligung eines Phonons möglich ist. Dadurch ist dieser Übergang unterdrückt, wodurch das Verhältnis $F_{(k=0)}/F_{(k=1)}$ größer wird. Dieser Effekt variiert je nach Größe der Delokalisationsdomäne (hängt vom Ordnungsgrad der Aggregate ab und kann von Probe zu Probe variieren) und Ankopplung an thermische Phononen. Entsprechend ändert sich das Bandenverhältnis bei Tieftemperatur teilweise bis $F_{(k=0)}/F_{(k=1)} = 1,2$ (siehe Abschnitt 4.1, Abb. 4.1.4) und bei höheren Temperaturen (ca. 60° C) wurden Werte bis 0,25 gefunden. Da das Verhältnis $F_{(k=0)}/F_{(k=1)}$ nur dann das Verhältnis der Oszillatorstärken wiedergibt, wenn der Übergang in den (k=1) Zustand nicht unterdrückt ist, wird für die Bestimmung von β nach Gleichung 2.3.10 der kleinste Wert für $F_{(k=0)}/F_{(k=1)}$ verwendet. Aus $|\mu_{(k=0)}|^2 / |\mu_{(k=1)}|^2 = 0,25$ folgt ein Anstellwinkel $\beta = 26^\circ$. Hierbei ist nicht sicher, ob bei dem Wert $F_{(k=0)}/F_{(k=1)} = 0,25$ schon das Minimum erreicht wurde. Somit sind 26° als obere Grenze für β anzusehen. Nach Gleichung 3.9.1 sind nur diskrete Werte für β zulässig. Der nächste nach Gleichung 3.9.1 für $N = 8$ zulässige Wert, der kleiner oder gleich 26° ist, wird mit $\beta = 23^\circ$ für $m = 4$ erreicht.

Diese Werte für N und β sollen durch Vergleich mit den Molekülabmessungen auf ihre Plausibilität getestet werden. Dabei muß die hydrophobe Phase aus den C_8H_{17} -Ketten genau das Innere des Zylinders ausfüllen. Dies soll an einem einzelnen Ring aus 8 Molekülen als Untereinheit des in Abb. 3.9.2 dargestellten Zylinders geprüft werden. Der Umfang des Ringes ist $8 \cdot H / \sin(23^\circ) = 82 \text{ \AA}$, woraus sich ein Durchmesser von 26 \AA ergibt. Die C_8H_{17} -Ketten können mit ihrer Länge von 12 \AA [Pawlik, 1997] annähernd bis zur Zylindermitte reichen, was eine Voraussetzung dafür ist, daß sie den Innenraum vollständig ausfüllen können. Zur Bestimmung des Außendurchmessers der zylindrischen Mizelle muß noch die Tiefe $D = 4 \text{ \AA}$ der Steine in Abb. 3.9.1 und die Länge der nach außen ragenden Carboxylatsubstituenten (6 \AA in all trans Konfiguration) berücksichtigt werden. Damit ergibt sich ein Gesamtdurchmesser der zylindrischen Aggregate von 46 \AA . Die Höhe des Ringes beträgt $B \cdot \sin(23^\circ) = 7,8 \text{ \AA}$ und damit schließt der Ring mit dem Innendurchmesser von 26 \AA ein Volumen von 4170 \AA^3 ein. Pro Chromophor steht damit ein freies Volumen von 495 \AA^3 zur Verfügung. Die zwei C_8H_{17} -Ketten pro Molekül mit je 240 \AA^3 [analog Pawlik, 1997]

füllen also das Zylindervolumen zu 92% aus. Somit steht die für die Aggregate von TDBC/C8 auf Grundlage der spektroskopischen Daten entwickelte Struktur im Einklang mit den Molekülmaßen.

Eine zylindrische Struktur der Aggregate von TDBC/C8 mit Längen von über 10 μm wurde kurz vor Abschluß der vorliegenden Arbeit mittels Kryo-elektronenmikroskopischen Aufnahmen nachgewiesen [von Berlepsch, 1998]. Allerdings sind diese Aufnahmen nicht direkt mit den hier untersuchten Proben vergleichbar, da erstere an einer Charge des Farbstoffes TDBC/C8 aufgenommen wurden, die aus einer neuen, industriellen Synthese stammt [FEW]. In der vorliegenden Arbeit wurde (mit Ausnahme der Messungen in Abschnitt 3.8) ausschließlich eine Charge aus dem Jahr 1993 verwendet [De Rossi, 1995], deren Aggregate sich im Bandenverhältnis und Bandenlage von der FEW-Probe geringfügig unterscheiden. Da sich herausgestellt hat, daß die Mizellbildung sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagiert [Ouart, 1998], ist es möglich, daß eine der beiden Farbstoff-Chargen Tensid- oder andere Rückstände aus der Synthese enthält, die bei der Mizellbildung eine strukturgebende Rolle spielen. Daher stellt die Tatsache, daß der Durchmesser der Aggregate auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen 90 \AA beträgt, keinen Widerspruch zu dem oben entwickelten Modell mit einem Aggregatdurchmesser von 46 \AA dar.

Das in diesem Abschnitt entwickelte Modell für die Aggregatgeometrie ist demnach nicht als allgemeingültiges Modell für alle Aggregate des Farbstoffes TDBC/C8 anzusehen, sondern nur für die Lösungen aus der speziellen Synthese-Charge gültig. Der in diesem Abschnitt beschriebene Weg zur Bestimmung der konkreten Aggregatstruktur-Parameter ist jedoch universell für Farbstoffaggregate mit zweibandigem Absorptionsspektrum einsetzbar, bei denen von einer zylindrischen Mizellstruktur ausgegangen werden kann.