

Teilprojekt: **Photophysikalische Primärprozesse in Farbstoffaggregaten**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Siegfried Dähne**

Dienstanschrift: **Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin**

Kommunikation: Tel: #49 30 6392 5810 Fax: #49 30 6392 5787  
E-mail: Siegfried.Daehne@bam.de

Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Photophysik, Photochemie, UV/VIS- und Laserspektroskopie  
Organische Farbstoffe**

Keywords: **Dyes, UV/VIS Spectroscopy, Laser Spectroscopy, Photophysics,  
Dye Aggregates, Supramolecular Chemistry, Chirality**

### **Summary of the results in the period 1995 - 1998**

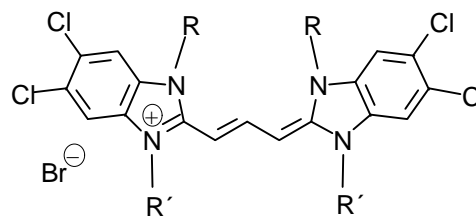
#### **Dynamics of energy and phase relaxation processes in dye aggregates**

Exciton delocalization in J-aggregates first proved in the late eighties brought about a lot of scientific activities during the project's research period which make applications in high technology fields possible such as photovoltaic cells, light emitting diodes (LEDs), optoelectronic devices, and colored liquid-crystalline compounds (LCs) /1, 2, BaD 97, DRW 98/.

As investigations hitherto done in this field were mainly concerned with J-aggregates of pseudoisocyanine PIC /DDM 96/ it was the aim of our project B11 to search for relationships between the structure of different J-aggregates and their photodynamic behaviour such as energy relaxation and dephasing processes. The following results were obtained in close cooperation with Project B3 (Prof. D. Stehlik/Prof. H.-M. Vieth), Max Planck Institute for Colloids and Interfaces, Berlin (Prof. H. Moehwald), and the University of Groningen, The Netherlands (Prof. D. A. Wiersma).

**(1) Syntheses and spectroscopy of new dyes.** The structure of J-aggregates of one and the same dye chromophore could be strongly changed through variation of its substituents which did not influence the chromophore **1** itself. Besides the well-known brickstone-like J-aggregates of TDBC, **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_2\mathbf{H}_5$ ,  $\mathbf{R}' = (\mathbf{CH}_2)_4\mathbf{SO}_3\mathbf{H}$ , /MDD 95/ among 18 synthesized

dyes a new type of J-aggregates was found, e.g. from dye **1**,  $R = C_8H_{17}$ ,  $R' = (CH_2)_3CO_2H$ , which is optically active and whose absorption spectrum consists of two Davydov components /PKD 94, DMS 95/. Owing to the necessary amphiphilic nature of the dye monomers for

**1**

producing the new aggregate type it was assumed that the new J-aggregates have a helix-like micellar structure /PKD 97/ which was proved recently by cryogenic transmission electron microscopy /3/.

**(2) Proof of chirality.** As the measured circular dichroism of J-aggregate micelles can be produced not only by chiral substances but also by linear dichroism of aligned aggregates and by linear birefringence at interfaces it was shown by embedding the J-aggregates into a polyvinylalcohol film and measuring its CD signal in dependence on the film's rotation angle around the light beam of the spectrometer that the CD signal is at least partially caused by spontaneously and enantioselectively generated supramolecular chiral J-aggregates. This finding throws new light on the evolution of enantiomerically pure compounds in the biosphere.

**(3) Orientation of the transition moments.** Using polarized absorption spectroscopy of stretched polyvinylalcohol films containing J-aggregate micelles as well as fluorescence-polarization excitation spectroscopy in solution at room temperature it was shown that the transition moments of the Davydov components are orthogonal positioned to each other and that the transition moment of the longest wavelength component is oriented parallel to the stretching direction of the polyvinylalcohol film, i.e., to the long axis of the J-aggregate micelles.

**(4) Exciton dynamics.** Two-color pump-probe spectroscopy as well as accumulated photon echo measurements with J-aggregate micelles at low temperature demonstrated that the dephasing time  $\frac{1}{2}T_2$  and the excited state lifetime  $T_1$  of brickstone-like J-aggregates and of J-aggregate micelles are very similar, thus proving coherent exciton delocalization in both types of J-aggregates. Therefore, incoherent energy hopping processes assumed before /DDG 98/ can be excluded.

**(5) Pressure dependence of the exciton dynamics.** Distinct differences between brickstone-like J-aggregates and J-aggregate micelles exist in the pressure dependence of their absorption and fluorescence spectrum and of their fluorescence lifetime distribution. The results are consistent with the different structure of the two types of J-aggregates /SpD 98/.

## Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 1998

### Dynamik der Energie- und Phasenrelaxation in Farbstoffaggregaten

Die Ende der 80er Jahre erstmals experimentell bewiesene Delokalisierung von optischer Anregungsenergie (Exzitonendelokalisation) in sogenannten J-Aggregaten hat im Berichtszeitraum eine Fülle wissenschaftlicher Aktivitäten hervorgerufen, die zahlreiche neue Anwendungen auf Hochtechnologiegebieten versprechen, wie Photovoltaik, lichtemittierende Dioden (LED's), optoelektronische Bauelemente und farbige flüssig-kristalline Verbindungen (LC's) /1, 2, BaD 97, DRW 98/.

Da die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet vorwiegend an J-Aggregaten des Pseudoisocyanins (PIC) durchgeführt worden waren /DDM 96/, war es das Ziel<sup>\*)</sup> des Teilprojektes B11, Zusammenhänge zwischen der Struktur von verschiedenen J-Aggregaten und der Dynamik der in ihnen ablaufenden Energie- und Phasenrelaxationsvorgänge zu ermitteln. Die Arbeiten sind in enger Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt B3 des Sfb 337 (Prof. D. Stehlik), dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung (Prof. H. Möhwald) und der Universität Groningen, Niederlande, (Prof. D. A. Wiersma) erfolgt.

Dabei wurden folgende wesentliche Ergebnisse erzielt:

**(1) Synthese und spektrales Verhalten neuer Farbstoffe.** Durch Variation der Substituenten ein und desselben Farbstoffchromophors konnte die Struktur von dessen J-Aggregaten verändert werden, ohne daß der Chromophor selbst beeinflusst wurde /PKD 94, DMS 95/. Dabei wurde ein neuer J-Aggregattyp entdeckt, der optisch aktiv ist, und dessen Absorptionsspektrum aus zwei Davydov-Komponenten besteht /DDM 95, PKD 97/. Infolge

<sup>\*)</sup> Das zweite, im Antrag vorgeschlagene Unterprojekt, die Untersuchung der nichtlinear-optischen (NLO) Eigenschaften von J-Aggregaten in Abhängigkeit von ihrer Struktur wurde auf Empfehlung der Gutachter nicht bearbeitet.

des amphiphilen Charakters der Farbstoffmonomeren besitzen die neuen J-Aggregate im Gegensatz zur Mauerwerkstruktur bisher bekannter J-Aggregate eine helixartige Mizellstruktur /PKD 97/, die kürzlich mittels elektronenmikroskopischer Kryo-Aufnahmen sichtbar gemacht werden konnte /3/.

**(2) Chiralitätsbeweis.** Mittels zirkulardichroitischer Messungen an den neu aufgefundenen J-Aggregaten, die in einen Polymerfilm eingebettet waren, wurde gezeigt, daß deren optische Aktivität neben linearem Dichroismus von partiell geordneten J-Aggregatmizellen und linearer Doppelbrechung an Grenzflächen auf eine spontane, enantioselektive Bildung von supramolekularen, chiralen Farbstoffaggregaten zurückgeführt werden muß, ein Ergebnis, das neues Licht auf die Evolution enantiomerenreiner Verbindungen in der Biosphäre wirft.

**(3) Orientierung der Übergangsmomente.** Sowohl mittels polarisierter Absorptionsspektroskopie an gestreckten Polymerfolien mit eingelagerten J-Aggregatmizellen als auch durch Photoselektion mittels Fluoreszenzpolarisations-Anregungsspektroskopie in Lösung bei Raumtemperatur wurde gezeigt, daß die Übergangsmomente der beiden Davydov-Komponenten senkrecht zueinander stehen, und daß das Übergangsmoment der längstwelligen Davydov-Komponente parallel zur Streckrichtung der Polymerfolie, das heißt, zur Längsrichtung der Farbstoffmizellen orientiert ist.

**(4) Excitonendynamik.** Zwei-Farben-Pump-Probe Spektroskopie und akkumulierte Photonen-Echo-Messungen ergaben, daß die Dephasierungszeiten  $\frac{1}{2} T$  und die Besetzungslebensdauern  $T_1$  der mizellartigen J-Aggregate bei Tieftemperatur mit denen der mauerwerkartigen J-Aggregate /MDD 95/ nahezu übereinstimmen, sodaß in beiden Aggregattypen eine kohärente Excitonendelokalisierung stattfinden muß. Die zunächst vermuteten inkohärenten Energiehoppingprozesse /DDG 98/ finden daher nicht statt.

**(5) Druckabhängigkeit der Excitonendynamik.** Deutliche Unterschiede treten im Absorptions- und Fluoreszenzverhalten der verschiedenen J-Aggregate bei Druckerhöhung bis 50 kbar auf, die mit der Annahme einer Mauerwerkstruktur einerseits und einer Mizellstruktur andererseits übereinstimmen /LiC 96, SpD 98/.

**Bericht aus dem Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)****1. Synthese und spektrales Verhalten neuer Farbstoffe**

Durch Variation der R und R' Substituenten des 5,5',6,6'-Tetrachlorobenzimidacarbocyanins **1** konnte die Struktur von J-Aggregaten ein und desselben Chromophors gezielt beeinflusst werden, wodurch erstmalig systematische Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen an Farbstoffaggregaten möglich wurden.

Die aufwendigen Synthesen von 18 neuen Farbstoffen sind in /PKD 94, DMS 95, POK 99/ beschrieben. Während Farbstoffe mit kurzen R-Alkylketten J-Aggregate mit einer Mauerwerkstruktur und einer einzigen, langwellig

verschobenen J-Bande bilden, tritt eine Davydov-Aufspaltung der J-Absorptionsbande verbunden mit optischer Aktivität auf, wenn die 3,3'-Di-*n*-alkylsubstituenten R länger als Hexyl sind, und wenn es sich bei den 1,1'-Di( $\omega$ -acido-*n*-alkyl)-substituenten R' um eine 2-Carboxyethyl oder 3-Carboxy-*n*-propylgruppe handelt /PKD 97/ handelt. Analog verhalten sich 1,1'-Di( $\omega$ -sulfo-*n*-alkyl)-substituenten /PKD 97/.

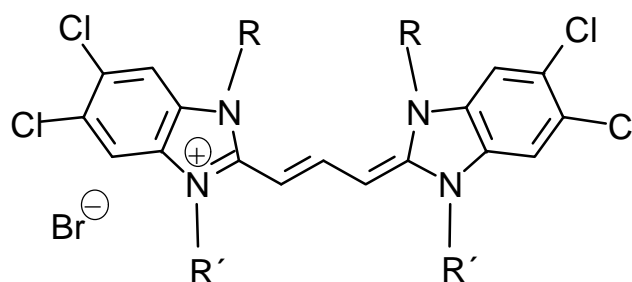
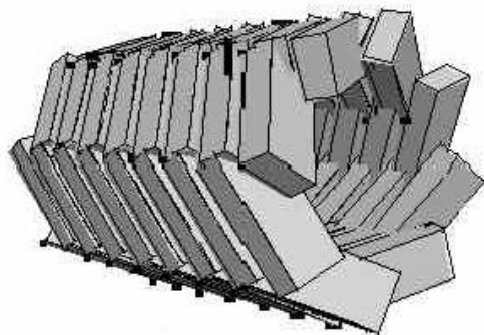
Farbstoff **1**

Abb. 1: Mögliche Struktur der Aggregate mit Mizellstruktur des Farbstoff **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$ . Die Einzelchromophore der Moleküle sind als Quader dargestellt. Die Alkylketten  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$  füllen den Innenraum der Mizelle aus.

Da der amphiphile Charakter der monomeren Farbstoffmoleküle Voraussetzung für die Bildung der neuartigen J-Aggregate ist, wurde angenommen, daß die optisch aktiven J-Aggregate aus Mizellen mit einer Helixstruktur bestehen (Abb. 1) /PKD 97/. Die

Helixstruktur wurde kürzlich mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Kryo-Aufnahmen bewiesen /3/.

## 2. Chiralitätsbeweis

Wie anhand zirkulardichroitischer Messungen nachgewiesen wurde, sind J-Aggregate mit einer Davydov-Aufspaltung ihres Absorptionsspektrums optisch aktiv /DDM 96/, was auf eine spontane Symmetriebrechung bei der Bildung chiraler J-Aggregate aus achiralen Farbstoffmonomeren hindeutet. Da der beobachtete Zirkulardichroismus auch auf linearem Dichroismus und linearer Doppelbrechung beruhen kann, mußte das Vorhandensein chiraler J-Aggregate auf unabhängigem Weg nachgewiesen werden. Dazu wurden die J-Aggregate des Farbstoffes **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$  in einen Polyvinylalkoholfilm eingebettet, der zwischen zwei Glasplatten gehalten, und dessen Zirkulardichroismus durch schrittweises Drehen der Probe in 10°-Schritten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Meßsignals  $\alpha$  gemessen wurde.

Auf diese Weise können die den Zirkulardichroismus  $\Theta_{\text{obs}}$  bestimmenden Größen, nämlich der eigentliche, durch chirale Substanzen hervorgerufene Zirkulardichroismus  $\Theta_{\text{CD}}$ , der lineare Dichroismus  $\Theta_{\text{LD}}$  und die Doppelbrechung  $\Theta_{\text{BR}}$  getrennt ermittelt werden .

$$\Theta_{\text{obs}} = \Theta_{\text{CD}} + \Theta_{\text{LD}} + \Theta_{\text{BR}} \quad (1)$$

Während der Zirkulardichroismus  $\Theta_{\text{CD}}$  chiraler Substanzen vom Einfallswinkel  $\alpha$  des Meßsignals unabhängig ist, gehorcht der lineare Dichroismus  $\Theta_{\text{LD}}$  einer vom Einfallswinkel  $\alpha$  abhängigen Cosinusfunktion und die infolge von Oberflächenreflexionen auftretende Doppelbrechung  $\Theta_{\text{BR}}$  dem Fresnell'schen Brechungsgesetz. Auf Grund des unterschiedlichen spektralen Verlaufs lassen sich die gemessenen CD-Spektren in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\alpha$  der Meßprobe in drei Komponenten aufteilen.

Durch Auftragung der Amplituden der drei Komponenten in Abhängigkeit vom Drehwinkel  $\alpha$  des Aggregatfilms erhält man die in Abb.2 angegebenen Winkelabhängigkeiten. Komponenten 1 und 2 folgen dem Fresnell'schen Gesetz. Komponente 3 kann durch eine Cosinusfunktion angenähert werden, die parallel zur Nulllinie verschoben ist. Die Parallelverschiebung beweist, daß die im Polymerfilm eingebetteten J-Aggregate chirale Enantiomere enthalten.

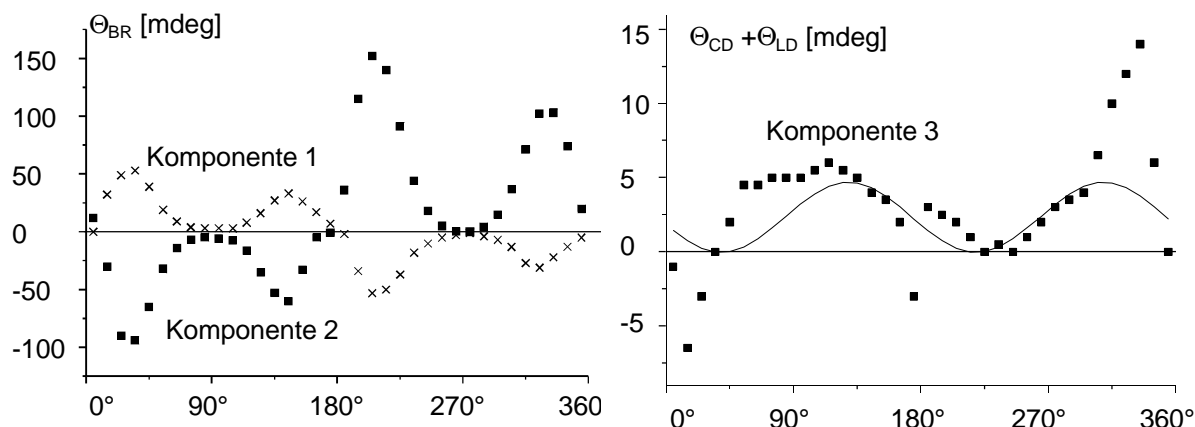


Abb 2: Winkelabhängige Amplituden  $A_i(\alpha)$  der Komponenten 1 bis 3 für J-Aggregate des Farbstoffes **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$ . Für jeden Winkel  $\alpha$  ergibt die Summe aus den Spektren multipliziert mit der jeweiligen Amplitude  $A_i(\alpha)$  das gemessene Spektrum in mdeg. In die winkelabhängige Amplitude der 3. Komponente ist als durchgezogene Linie die Funktion  $\cos(2\alpha)+C$  eingefügt

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, wurde die chirale Struktur der supramolekularen J-Aggregate mit Davydovaufspaltung durch elektronenmikroskopische Kryo-Aufnahmen direkt bewiesen [3]. Die Aggregate liegen als helixartige Stränge vor. Nachdem eine spontane Symmetriebrechung bei der enantioselektiven Kristallisation von Natriumchlorat schon lange bekannt ist, konnte sie nun erstmals auch in flüssiger Phase nachgewiesen werden.

### 3. Orientierung der Übergangsmomente

Bei J-Aggregaten mit Mauerwerkstruktur ist bekannt, daß das Dipolübergangsmoment des J-Bandes parallel zur Aggregatachse orientiert ist [5]. Auf Grund der mizellartigen Struktur der neuen J-Aggregate war die Polarisation der einzelnen Übergangsmomente von besonderem Interesse. Dazu wurden die J-Aggregate des Farbstoffes **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{CO}_2\mathbf{H}$  wie in Abschnitt 2.2. in einen Polyvinylalkoholfilm eingebettet, der anschließend definiert gestreckt wurde. Die in Abb.3 dargestellten Polarisations-Absorptionsspektren weisen aus, daß die längstwellige Davydov-Komponente wie bei Aggregaten mit Mauerwerkstruktur in Richtung der langen Aggregatachse polarisiert ist, und daß das Übergangsmoment der kurzwelligen Davydov-Komponente in Übereinstimmung mit der Exzitonentheorie senkrecht dazu steht.

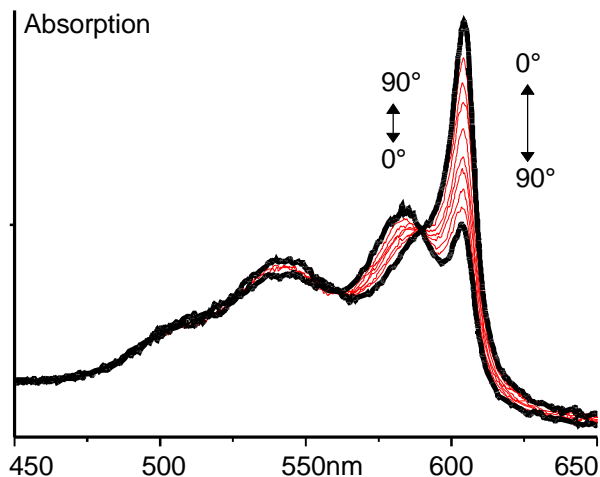


Abb. 3: Polarisationsabhängige Absorptionsspektren eines Aggregates mit Mizellstruktur (Farbstoff **1**,  $\mathbf{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$ ) im gestreckten Film bei Raumtemperatur. Die Winkelangabe bezieht sich auf die Differenz der Polarisationsrichtung zur Streckrichtung.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Lage der Übergangsmomente von J-Aggregaten liefert das Fluoreszenzpolarisations-Anregungsspektrum in flüssiger Phase [6]. Die bei Raumtemperatur gemessenen Spektren (Abb. 4) bestätigen die an den Polymerfolien getroffene Aussage. Das Übergangsmoment der Fluoreszenzbande ist parallel zum Übergang der längstwelligen Davydov-Komponente orientiert und die Übergangsmomente der beiden Davydov-Komponenten stehen näherungsweise senkrecht aufeinander. Noch nicht geklärt werden konnte, warum die Polarisation der höherenergetischen Davydov Bande bei Tieftemperatur nicht mehr zu beobachten ist.

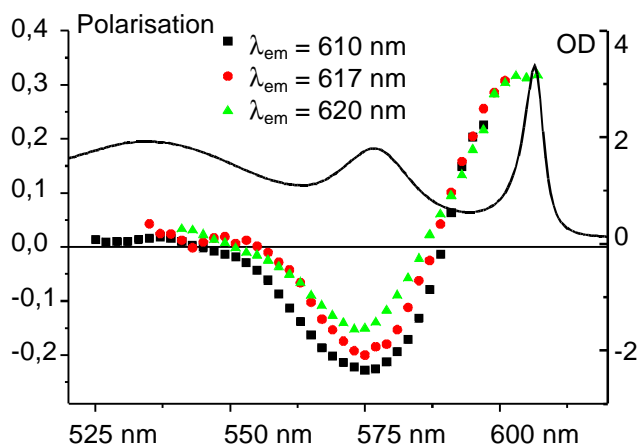


Abb. 4  
Polarisationsgrad- Anregungsspektrum bei Raumtemperatur für unterschiedliche Emissionswellenlängen (Farbstoff **1**,  $\mathbf{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$ ). Unterlegt ist das Absorptionsspektrum

#### 4. Exzitonendynamik

In Hinblick auf die drastischen Unterschiede zwischen einer Mauerwerkstruktur in J-Aggregat des TDBC **1**,  $\mathbf{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\mathbf{R}' = \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$ , dessen Exzitonendynamik eingehend untersucht wurde [MDD 95, 5], und den neuen helixartigen Aggregatmizellen des Farbstoffes **1**,  $\mathbf{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \text{C}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$  mit optischer Aktivität und Davydov-Aufspaltung des

Absorptionsspektrums kommt Untersuchungen zur Exzitonendynamik in diesen Aggregaten besondere Bedeutung zu.

Im Gegensatz zu J-Aggregaten mit Mauerwerkstruktur ist das Fluoreszenzabklingverhalten von J-Aggregaten mit Mizellstruktur nicht mehr einfach exponentiell, und zwischen beiden Aggregattypen bestehen Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauern, sodaß zunächst angenommen wurde, daß die Exzitonrelaxation in Mizellen bei Tieftemperatur inkohärent über Energie-Hopping Prozesse verläuft /DDG 98/, während sie in J-Aggregaten mit Mauerwerkstruktur eindeutig kohärent ist /MDD 95, 7/. Diese Annahme hat sich jedoch nicht bestätigt, wie folgende Ergebnisse zeigen.

Mit Hilfe der Zwei-Farben-Pump-Probe Messungen wurde die von der Absorptionswellenlänge abhängige Besetzungslebensdauer  $T_1$  der J-Aggregatmizellen bestimmt, indem die Abklingzeit des Bleichsignals, das heißt, die Wiederbesetzung des Grundzustandes, in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Tieftemperatur gemessen wurde: (Abb.5a)

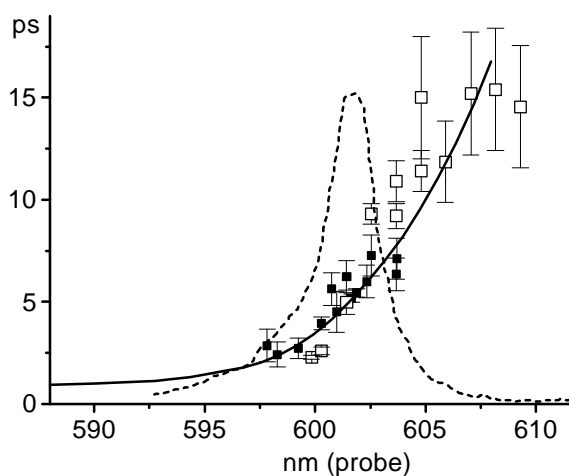


Abb. 5a: Bestetzungslebensdauern  $T_1$  bei 1,5 K. Ausgefüllt sind die Messungen für  $\lambda_{\text{PROBE}}$  im rotverschobenen Maximum des Bleichsignals, offen die Messungen für die konstante  $\lambda_{\text{PUMP}} = 599,3\text{nm}$  dargestellt. Die unterbrochene Linie ist die Absorption dieser Probe bei 1,5 K. (Farbstoff **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$  ).

Außerdem wurden die wellenlängenabhängigen Dephasierungszeiten  $T_2$  der J-Aggregatmizellen bei Tieftemperatur mittels akkumulierter Photonenechomessungen bestimmt: (Abb.5b).

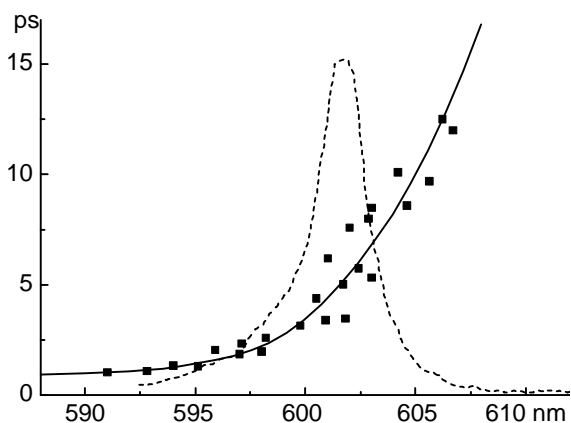


Abb. 5b: Dephasierungszeiten  $1/2 T_2$  bei 1,5 K für verschiedene Wellenlängen. Unterbrochen dargestellt ist das in der Probe bei gleicher Temperatur gemessene Absorptionsspektrum (Farbstoff **1**,  $R = C_8H_{17}$ ,  $R' = C_3H_6COOH$ ). Zum Vergleich mit den Zeiten  $T_1$  ist die Linie aus Abb. 5a in diese Abbildung übernommen.

Für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt sind die Dephasierungszeiten  $1/2 T_2$  und die Besetzungszeiten  $T_1$  praktisch identisch. Gemäß Gleichung (2) folgt daraus, daß in Abwesenheit von thermischen Phononen eine reine Dephasierung  $T_2^*$  ohne Besetzungsverlust nicht stattfindet.

$$1/T_2 = 1/2 1/T_1 + 1/T_2^* \quad (2)$$

Das heißt, eine inkohärente Energiemigration durch Hopping Prozesse kann ausgeschlossen werden. Für eine solche Schlußfolgerung spricht auch der Befund, daß die Dephasierungszeiten der Mizellaggregate des Farbstoffes **1**,  $R = C_8H_{17}$ ,  $R' = C_3H_6CO_2H$  bei Tieftemperatur mit bis zu 30 ps auffallend lang sind und mit denen der J-Aggregate mit Mauerwerkstruktur **1**,  $R = C_2H_5$ ,  $R' = C_4H_8SO_3H$  (TDBC) praktisch übereinstimmen /MDD 95/.

Die bei höheren Temperaturen als Folge elastischer Phononenstreuung auftretende reine Dephasierung  $T_2^*$  wurde als Differenz der mit Pump Probe bestimmten Besetzungslebensdauer  $T_1$  zur Dephasierungszeit  $T_2$  gemessen. Die Dephasierung kann mit der homogenen Linienbreite beschrieben werden, mit der sie gemäß Gleichung (3) verknüpft ist. Die homogene Linienbreite weist bei den Mizellaggregaten eine analoge Temperaturabhängigkeit wie bei den TDBC-Aggregaten mit Mauerwerkstruktur auf (Abb.6). Deshalb ist anzunehmen, daß die Dephasierung in den mizellaren Aggregaten ebenso vollständig auf die Exziton Phonon Kopplung zurückgeführt werden kann, wie in den Aggregaten mit Mauerwerkstruktur.

$$\Gamma_{\text{hom}} = (\Pi \cdot c \cdot T_2)^{-1} \quad (3)$$

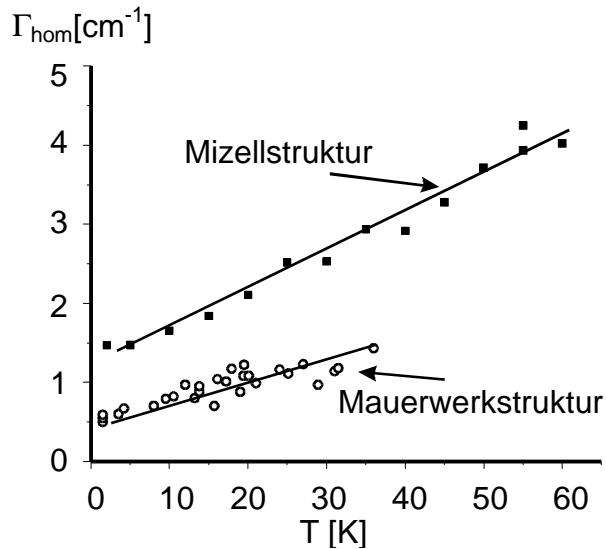


Abb. 6: Homogene Linienbreite als Funktion der Temperatur für Aggregate mit Mizellstruktur (Farbstoff **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$ ) und für Aggregate mit Mauerwerkstruktur (TDBC: **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_2\mathbf{H}_5$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_4\mathbf{H}_8\mathbf{SO}_3\mathbf{H}$ )

Allerdings ist eine befriedigende theoretische Modellierung der gemessenen Dephasierungszeiten noch nicht möglich, da es bisher kein geeignetes Exzitonmodell für zylindrische J-Aggregate gibt, wie sie in Mizellen angenommen werden müssen. Gleiches gilt für die Bestimmung der Delokalisierungslänge  $N$  für Mizellen, die für lineare Aggregate aus dem energetischen Abstand der exzitonischen Zustände berechnet werden kann [8]. Dieser Abstand läßt sich durch wellenlängenaufgelöste zwei Farben Pump Probe Messungen als Abstand zwischen Bleichsignal und induzierter Absorption im differentiellen Absorptionsspektrum bestimmen. Das differentielle Absorptionsspektrum der mizellaren Aggregate (Abb.7) weist jedoch neben dem Bleichsignal bei Pumpwellenlänge und der dazu blau verschobenen induzierten Absorption ein weiteres Bleichsignal auf, das an herkömmlichen J-Aggregaten nicht beobachtet wurde. Mangels eines theoretischen Modells bleibt dessen theoretische Interpretation zunächst offen.

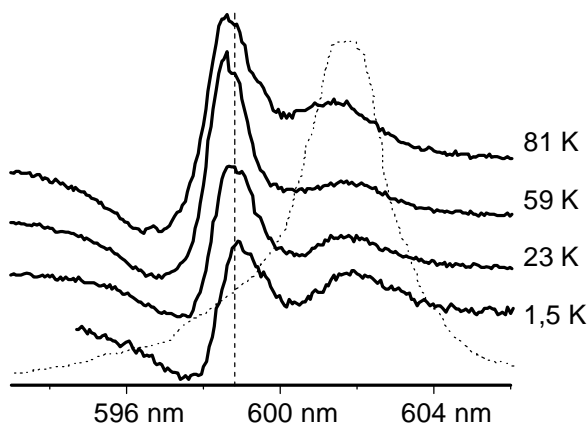


Abb. 8: Differentielle Absorptionsspektren eines Aggregates mit Mizellstruktur (Farbstoff **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$ ) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die unterbrochene Linie markiert die Pumpwellenlänge 599nm.

Eine grobe Abschätzung von  $N$  über die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{agg}}$  beider Aggregattypen ergibt bei Tieftemperatur eine Delokalisierungslänge in den Mizellaggregaten von  $N=20$  Molekülen, während für Mauerwerkaggregate  $N=40$  angegeben wurde /MDD 95/.

### 5. Druckabhängigkeit der Exzitonendynamik

Bei der Druckabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der J-Aggregate lassen sich zwei Verhaltensweisen unterscheiden /SpD 98/: Bei J-Aggregaten von **1**,  $\mathbf{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\mathbf{R}' = \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$  (TDBC) mit Mauerwerkstruktur nimmt die Absorptionsenergie über den ganzen Druckbereich linear um  $-12,2 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  ab, während die Stokes-Verschiebung konstant bleibt (Abb.8).

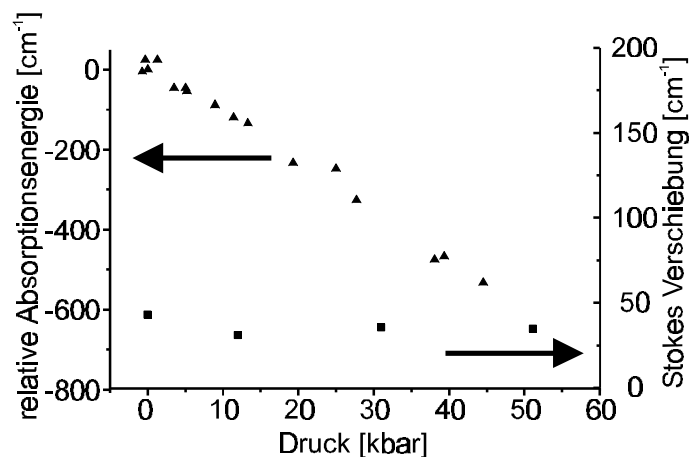


Abb. 8: Druckabhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums (Dreiecke) und druckabhängige Stokes Verschiebung (Quadrate) für Aggregate des TDBC mit Mauerwerkstruktur.

Der Effekt kann mit einer Zunahme der Kopplung zwischen den Farbstoffmolekülen im Aggregat bei Druckerhöhung erklärt werden. Aus der Steigung der Absorptionsverschiebung errechnet sich in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen /LiC 96/ eine Kopplungskonstante  $J$  von  $-508 \text{ cm}^{-1}$ . Die über den ganzen Druckbereich nahezu konstante Stokes-Verschiebung weist darauf hin, daß trotz der Exzitonendelokalisation und Zunahme der Kopplung bei Druckerhöhung keine zusätzlichen Verluste der Anregungsenergie auftreten.

Im Gegensatz dazu wird die Absorptionsenergie bei den mizellartigen J-Aggregaten des Farbstoffes **1**,  $\mathbf{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$  mit zunehmendem Druck zunächst auffallend stark um  $-29,0 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  nach Rot verschoben, um dann ab 15 kbar konstant zu bleiben

(Abb. 9a), während die Stokes-Verschiebung mit  $+ 7,0 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  über den gesamten Druckbereich zunimmt: (Abb. 9b).

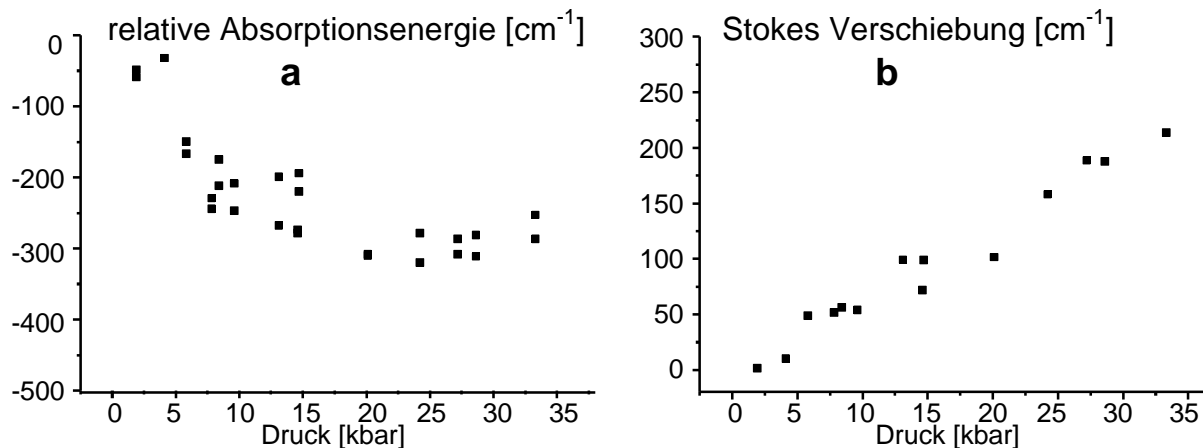


Abb. 9: Druckabhängige Verschiebung des Absorptionsmaximums (a) und druckabhängige Stokes Verschiebung (b) für Aggregate mit Mizellstruktur von **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$ .

Als Erklärung wird angenommen, daß mizellartige J-Aggregate (Abb1) bei Druckerhöhung zunächst zusammengepreßt werden, was eine Abnahme der Absorptionsenergie bewirkt, bis keine weitere Geometrieänderung mehr möglich ist. Bei weiterer Druckerhöhung werden die Mizellen flachgedrückt, wobei Kanten mit Zuständen geringerer Energie, sogenannte “kink sites” oder “traps”, entstehen, durch die die Zunahme der Stokes-Verschiebung erklärt werden kann.

Experimentelle Hinweise für die Richtigkeit dieser Annahme liefert die Druckabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauerverteilung der mizellartigen J-Aggregate des Farbstoffes **1**,  $\mathbf{R} = \mathbf{C}_8\mathbf{H}_{17}$ ,  $\mathbf{R}' = \mathbf{C}_3\mathbf{H}_6\mathbf{COOH}$ , die, wie bereits erwähnt, im Gegensatz zu den J-Aggregaten des TDBC multiexponentiell ist: Bei niedrigen Drücken überwiegt mit etwa 85% der Anteil der kürzerlebigen Komponenten, deren Schwerpunkt im Bereich bis etwa 15 kbar konstant bei etwa 80 ps liegt. Bei weiter ansteigendem Druck wird der Anteil dieser Komponenten kleiner, und gleichzeitig verkürzt sich deren Fluoreszenzlebensdauer schwerpunktmäßig auf etwa 30 ps. Damit einhergehend wächst der Anteil der langlebigeren Komponenten bei etwa 550 ps von 15% bei 15 kbar auf 35% bei 30 kbar an (Abb. 10).

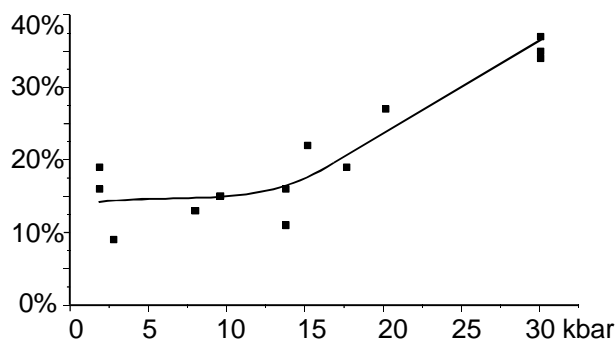


Abb. 10: Prozentualer Anteil der langlebigeren Komponente am Fluoreszenzabklingen der Aggregate mit Mizellstruktur von Farbstoff **1**,  $R = C_8H_{17}$ ,  $R' = C_3H_6COOH$  als Funktion des Druckes

Die Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauern der kürzerlebigen Komponenten bei Druckerhöhung ist mit einer Zunahme der Kopplung in den J-Aggregaten konsistent. Gleichzeitig deutet die Zunahme der Exzitonen mit längerer Fluoreszenzlebensdauer auf eine druckbedingte Zunahme von Strukturstörungen hin, in denen die Delokalisierungslänge  $N$  verringert und damit die Fluoreszenzlebensdauer verlängert ist.

Die Ergebnisse des Teilprojektes fanden durch Verleihung der Lieven Gevaert Medaille der Society of Imaging Science and Technology, USA, an den Projektleiter internationale Anerkennung. Speziell die Entdeckung der spontanen und enantioselektiven Bildung von chiralen J-Aggregaten aus achiralen Farbstoffmonomeren wurden von DFG-Gutachtern in einem Nachfolgeprojekt als ein „faszinierendes Problem“ bezeichnet.

## Literatur

- [1] J- Aggregates, Ed. T. Kabayashi, World Scientific, Signapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1996
- [2] 122th WE-Heraeus Seminar on Nonlinear Laser Spectroscopy of organic Dyes in condensed Phase, Bad Honnef 1993
- [3] in Kooperation mit H. von Berlepsch, C. Böttcher, S. Kirstein, DFG- Projekt II C1- Ki544 /3-1 vom 20.10.97
- [4] G. Mc Dermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite- Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, Nature **374** (1995), 517
- [5] M. van Burgel, D. A. Wiersma, K. Duppen, J. Chem. Phys., **102** (1995), 20
- [6] F. Dörr, Angew. Chem. **78** (1966) 457
- [7] S. de Boer, D. A. Wiersma, Chem. Phys. Lett., **165** (1990), 45
- [8] J. Knoester, J. Chem. Phys., **99** (1993), 8466

**Publikationen**

- Dae 95a S. Dähne  
*Rezension: Werner Schmidt, Optische Spektroskopie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker.*  
VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994.  
EPA Newsletter **53**, 74-76 (1995).
- Dae 95b S. Dähne  
*Laseranalytik in Berlin und Brandenburg.*  
Nachr. Chem. Tech. Lab., **43**, 40-41 (1995).
- DDM 95 S. Daehne, U. De Rossi, J. Moll  
*The J-aggregation Phenomenon of Spectral Sensitizers: Structure, Spectroscopy, and Exciton Dynamics*  
Proc. SPSTJ 70th Anniversary Symposium on Imaging, Tokyo, Japan, (1995)  
241-245.
- DKL 95 U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, S. Daehne, J. Kriwanek, M. Lisk,  
*Control of the J-Aggregation Phenomenon by Variation of the N-Alkyl Substituents*  
J. Prakt. Chem., Chem. Ztg. **337**, 203-208 (1995).
- HeD 95 H. Hermel, U. De Rossi,  
*Polypeptide b-Sheet Detection by Cyanine Dyes*  
Progr. Colloid Polymer Sci. **98**, 212-214 (1995).
- HHB 95 H. Hermel, H.-D. Höltje, S. Bergemann, U. De Rossi, J. Kriwanek,  
*Band-Shifting through Polypeptide b-Sheet Structures in the Cyanine UV-Vis Spectrum*  
Biochim. Biophys. Acta **1252**, 212-214 (1995).
- LiD 95 M. Lindrum, S. Daehne  
*Light-Induced Structural Changes of J-Aggregates of Organic Dyes at Low Temperature. Part 4 of a Series on Energy Migration Phenomena in J-Aggregates.*  
phys. stat. solid., (b) **189**, 51-57 (1995).
- MDD 95 J. Moll, S. Daehne, J.R. Durrant, D.A. Wiersma  
*Optical Dynamics of Excitons in J-Aggregates of a Carbocyanine Dye. Part III of a Series on Energy Migration Phenomena in J-Aggregates.*  
J. Chem. Phys., **102**, 6362-6370 (1995).
- Dae 96 S. Dähne  
Lasergestützte Diagnostik und Prüfverfahren, Analytische Grundlagenuntersuchungen zur Laserimpulsfluorometrie im ultravioletten Spektralbereich. Forschungsberichte der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, **212**, 1-75 (1996). ISBN 3-89429-974-6.
- DDM 96a U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers,  
*Spontane Bildung von optischer Aktivität in J-Aggregaten mit Davydov-Aufspaltung,*  
Angew. Chem. **108**, 827-830 (1996).

- DDM 96b U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers,  
*Spontaneous Formation of Chirality in J-Aggregates Showing Davydov  
Splitting*,  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 760-763 (1996).
- DDM 96c S. Daehne, U. De Rossi, J. Moll,  
*The J-Aggregation Phenomenon of Spectral Sensitizers: Structure,  
Spectroscopy, and Exciton Dynamics*.  
J. Soc. Phot. Sci. Technol. Japan **59**, 250-259 (1996).
- DDR 96 U. De Rossi, S. Dähne, R. Reisfeld  
*Photophysical Properties of Cyanine Dyes in Sol-Gel Matrices*  
Chem. Phys. Lett. **251**, 259-267 (1996).
- DLD 96 U. De Rossi, M. Lindrum, S. Dähne  
*Increased Coupling Size in J-Aggregates through N,N-Alkyl Betaine*  
Langmuir **12**, 1159-1165 (1996).
- HMC 96 K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, S. Daehne,  
*Modification of Fluorescence of p-N,N'-dimethylaminobenzonitrile by  
Adsorption in Molecular Sieves*.  
Zeolites **16**, 138-141 (1996).
- PSK 96 O. Przhonska, Yu. Slominsky, A. Kachkovsky, U. Stahl, M. Senoner, S. Dähne  
*Investigation of Excited-state Relaxation Processes of Organic Dyes by Time-  
resolved Spectroscopy*  
in: Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems, Ed. A.  
Tramer, AIP Press, Woodbury, New York, 1996, pp. 197-203
- PSS 96 O. Przhonska, Yu. Slominsky, U. Stahl, S. Daehne,  
*Excited-State Relaxation Processes in Polymethine Dye Molecules in  
Polymeric Media*.  
J. Luminescence **69**, 105-113 (1996).
- BaD 97 G. Bach, S. Daehne,  
*Cyanine Dyes and Related Compounds*.  
in: „RODD'S Chemistry of Carbon Compounds“, 2nd. Suppl. to 2nd. Ed., Vol.  
IV<sup>B</sup>, Herausg. Sainsbury, M., Chapter 15, Elsevier Science, Amsterdam 1997,  
383-481.
- DDK 97 S. Daehne, U. De Rossi, S. Kirstein, A. Pawlik, C. Spitz,  
*Incoherent Energy Migration in Optically Active J-Aggregates*.  
Proc. IS&T's 50th Annual Conference, A Celebration of All of  
Imaging, Boston, Mass., 1997, 106-110.
- DSL 97 U. De Rossi, U. Stahl, M. Lindrum, S. Daehne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M.  
Dekkers,  
*Temperature-dependent Exciton Dynamics in J-Aggregates with Davydov-  
Splitting*.  
J. Fluorescence, **7**, Suppl. 1, 71S-74S (1997).
- MoD 97 J. Moll, S. Daehne,  
*A Fractal Approach of the Exciton-Phonon Coupling and Structure of J-  
Aggregates*.  
Phys. Rev., **B 55**, 5562-5565 (1997).

- PKD 97 A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Daehne,  
*Structural Conditions for Spontaneous Generation of Optical Activity in J-Aggregates.*  
J. Phys. Chem. **101B**, 5646-5651 (1997).
- DaD 98 S. Daehne, M. Dekhtyar  
*Molecular Engineering of NIR Dyes.*  
in „Near Infrared Dyes for High Technology Applications“, Herausg. S.  
Daehne, U. Resch, O. Wolfbeis, Kluwer acad. publ., Dordrecht, 1998, 327-362.
- DDG 98 U. De Rossi, S. Daehne, U. Gomez, H. Port  
*Evidence for Incoherent Energy Transfer Processes in J-Aggregates with Davydov Splitting.*  
Chem. Phys. Letters **287**, 395-402 (1998).
- DRW 98 *Near Infrared Dyes for High Technology Applications,*  
Herausg. S. Daehne, U. Resch, O. Wolfbeis, Kluwer acad. publ., Dordrecht,  
1998, 1-458.
- SpD 98 C. Spitz, S. Daehne  
*Architecture of J-Aggregates Studied by Pressure-Dependent Absorption and Fluorescence Measurements.*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102**, 738-744 (1998).

#### **Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderperiode 95-98**

Prof. Siegfried Dähne, Dr. Umberto De Rossi, Dr. Johannes Moll, Dipl.-Phys. Christian Spitz