Aggregation nichtlinear-optischer/photorefraktiver Merocyaninfarbstoffe – dipolare und supramolekulare Effekte

Eine Untersuchung mit optischer Molekülspektroskopie
und quantenchemischen Verfahren.

Am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
eingereichte

Dissertation

Vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Ulrich Clemens Rösch

Betreuer:
Prof. Dr. Rüdiger Wortmann (†)
Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

Technische Universität Kaiserslautern 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2001 bis Dezember 2005 im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. R. Wortmann angefertigt, der kurz nach Beendigung der Experimente zu dieser Arbeit verstarb. Die weitere Betreuung bis zur Fertigstellung der schriftlichen Ausarbeitung wurde von Herrn Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg (TU Kaiserlautern) und Herrn Prof. Dr. F. Würthner (Universität Würzburg) übernommen.

Eröffnung des Promotionsverfahrens:	30.11.2005
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:	16.03.2006

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. S. Kubik
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. F. Würthner

Danksagung

Meinen herzlichen Dank möchte ich meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Rüdiger Wortmann, aussprechen, den das Schicksal viel zu früh von uns genommen hat. Durch sein Vertrauen in meine selbstständige Arbeit gewährte er mir bei der Forschung nahezu freie Hand und führte mich mit konstruktiven Anmerkungen und hilfreichen Vorschlägen solange es ihm möglich war. Er wird mir als brillanter und vorbildlicher Wissenschaftler in stetiger Erinnerung bleiben.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Gereon Niedner-Schatteburg für die schnelle und unbürokratische Übernahme der Betreuung in der Zeit nach dem Tode von Prof. Wortmann bedanken.

Vielfältigen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. Frank Würthner zum einen für die Überlassung der untersuchten Merocyanine und zum anderen für die Übernahme des Koreferats, die außerordentliche Effizienz bei der Durchsicht von Manuskripten und die hilfreichen Diskussionen bei der Ausarbeitung, die durch seine kollegiale Art besonders angenehm sind.

Bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern der physikalischen und theoretischen Chemie bedanke ich mich für das ausgesprochen gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft. Namentlich erwähnen möchte ich hierbei Mark Goebel, Mesfin Redi-Abshiro und Elmar Gerwalin für die hervorragende Zusammenarbeit in freundschaftlicher Verbundenheit.

Für die mir anvertrauten zweiundzwanzig Forschungspraktikanten hoffe ich ein guter Assistent gewesen zu sein und ihnen gebührt mein aufrichtiger Dank für die sorgfältige Durchführung der Messungen, die zum Teil in diese Arbeit mit eingeflossen sind.

Nicht unerwähnt bleiben sollen die Mitarbeiter der Abteilung Hochleistungsrechnen des Regionalen Hochschulrechenzentrums Kaiserslautern, deren Nerven durch meine MP2-Jobs auf eine harte Probe gestellt wurden.

Abschließend möchte ich die Verlässlichkeit und Hilfsbereitschaft der Sekretärinnen Waltraud Bressem, Sybille Heieck und Inge Krull dankend hervorheben.

Für Tanja

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse vor, die unter Einsatz von optischer Molekülspektroskopie und quantenchemischen Berechnungen von Merocyanin-Dimeraggregaten erzielt wurden. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie konnten aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Farbstoffe diejenigen mit ausgeprägter Aggregationsneigung identifiziert werden. Für neun positiv getestete Verbindungen wurden konzentrations- und temperaturabhängige UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Auswertung gelang dabei mit einem selbst entwickelten Algorithmus, der neben der Aggregationskonstante auch die reinen Spektren von Monomer und Dimer berechnet.

Für eine Serie von acht neuen Merocyaninen wurde eine umfassende Charakterisierung der elektrooptischen Eigenschaften vorgestellt und die Ergebnisse im Hinblick auf deren Anwendung diskutiert.

Für zwei weitere Farbstoffe konnte eine Beeinflussung der Dimerisierung durch ein äußeres elektrisches Feld frei von Diskrepanzen bestätigt werden. Implikationen der beobachteten Befunde auf das Design photonischer Materialien mit exzitonisch gekoppelten Dimeren wurden besprochen.

Durch die stationären und dynamischen Fluoreszenzmessungen konnte das bislang nur für einen Farbstoff bekannte Phänomen der Emission von H-Typ Dimeren an drei weiteren Merocyaninen nachgewiesen werden. Es gelang eine präzise spektrale Trennung der Teilbeiträge von Monomer und Dimer in Absorption sowie Emission vorzunehmen und damit erstmals den von Kasha[1] 1965 vorhergesagten Relaxationskanal für H-Typ Aggregate in allen Details quantitativ zu belegen.

Durch quantenchemische Berechnungen auf MP2-Niveau konnte die Geometrie von sechs Monomeren und Dimeren optimiert und mit Hilfe experimenteller Strukturinformationen verifiziert werden. Auf Basis dieser Geometrien wurden essentielle Eigenschaften vom elektronischen Grund- und Anregungszustand berechnet und damit Übereinstimmungen und Unterschiede zu den Experimenten aufgezeigt. Weiterhin wurde eine Möglichkeit zur Vorhersage der Aggregationsneigung für einen gegebenen Strukturtyp alleine auf Grundlage von quantenchemischen Ergebnissen vorgestellt. Im Hinblick auf die grundlegenden Triebkräfte der Aggregation ergab die Analyse, dass die Dimerisierung im Wesentlichen auf elektrostatischen Dipol-Dipol- und Dispersionswechselwirkungen beruht, daneben aber auch von der Topologie der Chromophore abhängige lokale Wechselwirkungen einen Beitrag leisten.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG 9

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN 14

2.1 Der photorefraktive Effekt 14

2.2 Konzept zur Optimierung neuer Chromophore 16

2.3 Das Exzitonen-Modell 22

2.4 Charakterisierung von Aggregationsgleichgewichten 31

2.4.1 Anpassungsverfahren zur Berechnung von Aggregationskonstanten und reinen Absorptionsspektren von Monomeren und Dimeren 31

2.4.2 Bestimmung der thermodynamischen Größen 34

2.5 Bestimmung physikalischer Eigenschaften mit elektrooptischen Absorptionsmessungen 35

2.6 Stationäre Fluoreszenz: Darstellung von Emissionsspektren 39

2.7 Fluoreszenz-Lebendauerbestimmung in der Frequenzdomäne 41

3. EXPERIMENTELLER TEIL 45

3.1 UV/Vis Spektroskopie 45

3.2 Elektrooptische Absorptionsspektroskopie (EOA) 46

3.3 Stationäre Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauerbestimmung 48

3.3.1 Allgemeiner Aufbau und eingesetzte Lichtquellen 48

3.3.2 Das Modulatorkompartiment 49

3.3.3 Messung von Phasenverschiebung und Modulation 51

3.3.4 Messbedingungen 51

3.4 Untersuchte Substanzen 52

3.5 EDV-Technik und verwendete Computerprogramme 54

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 55

4.1 Charakterisierung neuer Merocyanine für photorefraktive Anwendungen 55
4.1.1 Einleitung 55
4.1.2 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchungen 56
4.1.3 Elektrooptische Absorptionsspektroskopie 66
4.1.4 Stationäre Fluoreszenz 74
4.1.5 Fluoreszenzlebensdauerbestimmung 77
4.1.6 Diskussion 79

4.2 Duale Fluoreszenzeigenschaften von Merocyanin-Aggregaten 81
4.2.1 Einleitung 81
4.2.2 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektroskopie 82
4.2.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen 86
4.2.4 Stationäre Emission: Monomer- und Dimerfluoreszenz 90
4.2.5 Fluoreszenz-Lebensdauerbestimmung der Monomere und Dimere 98
4.2.6 Diskussion 100

4.3 Elektrische Feldeffekte auf die Aggregation von Merocyaninfarbstoffen 107
4.3.1 Einleitung 107
4.3.2 Auswertung der feldabhängigen EOA 107
4.3.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen 110
4.3.4 Diskussion 112

4.4 Quantenchemische Untersuchung der Aggregationseigenschaften von Merocyaninen 116
4.4.1 Einleitung 116
4.4.2 Verwendete Methoden 117
4.4.3 Modellsysteme zur Beschreibung der untersuchten Chromophore 118
4.4.4 Methodenvergleich 120
4.4.5 Eigenschaften und Strukturen I: Der elektronische Grundzustand 124
4.4.6 Eigenschaften und Strukturen II: Der elektronische Anregungszustand 143
4.4.7 Konzept zur Vorhersage der Aggregationstendenz der Merocyanine 149
4.4.8 Weitere Einflussgrößen auf die Dimerbildung 157

5. SCHLUSSBETRACHTUNG 171

6. LITERATURVERZEICHNIS 176

7. ANHANG 182

7.1 Spektren zu Kapitel 4.1 182

7.1.1 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren 182

7.1.2 Elektrooptische Absorptionsspektren 187

7.1.3 Stationäre Fluoreszenzspektren 190

7.1.4 Fluoreszenzlebensdauermessungen 192

7.2 Anhang zu Kapitel 4.2 194

7.2.1 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren 194

7.2.2 Elektrooptische Absorptionsspektren 197

7.2.3 Stationäre Fluoreszenzspektren 198

7.2.4 Fluoreszenzlebensdauermessungen 199

7.3 Anhang zu Kapitel 4.3 201

7.4 Anhang zu Kapitel 4.4 204

1. Einleitung

Die rasant fortschreitenden Entwicklungen im Bereich der Informationstechnologie während der letzten Jahrzehnte zeichnen sich zum einen durch die Erhöhung der Rechenkapazität, zum anderen aber auch durch enorme Steigerung der anfallenden digitalen Datenmengen aus. Daher ist die ständige Weiterentwicklung der Materialen und Prozesse, die zur Speicherung, Übertragung und Verarbeitung von Daten notwendig sind, von größter technischer und volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Die Entwicklung der Glasfasertechnologie als Medium der Datenübertragung hat grundlegend dazu geführt, dass sich Informationstechnologien, wie das Internet, in so kurzer Zeit etablieren konnten. Auch bei der Grundlagenforschung hinsichtlich der Datenspeicherung wurden immer wieder große Erfolge erzielt. Optische Medien, wie die Compact Disc (CD) oder die Digital Versatile Disc (DVD) erwiesen sich jedoch trotz vielfältiger Vorteile auf dem Gebiet der wiederbeschreibbaren Massenspeicher als nicht konkurrenzfähig gegen die elektromagnetischen Datenträger, wie Festplatten oder Bänder. Dabei basieren beide Technologien darauf die anfallenden Informationen digital in Form von kleinen lokalen Änderungen der optischen bzw. magnetischen Eigenschaften auf der Oberfläche eines Trägers niederzulegen. Die zweidimensional maximal erreichbaren Speicherdichten liegen im Bereich von $7 \cdot 10^7$ Bits cm^{-2} bei einer CD und $8 \cdot 10^9$ Bits cm^{-2} bei einer Festplatte. Multimedia-Anwendungen stoßen derzeit aber schon wieder an die technischen Grenzen, weil bewegte Bilder ungleich mehr Speicherplatz benötigen als Textinformation.

Ein Verfahren, welches die erreichbare Speicherdichte revolutionieren könnte, ist die Holographie.[2-5] Die Daten werden durch einen modulierten Laserstrahl in Form eines Interferenzmusters in ein geeignetes Medium geschrieben. Das Auslesen erfolgt durch Beugung an der erzeugten Struktur. Mit dem Übergang zur dritten Dimension wird der Grundstein für einen Volumenspeicher geschaffen, dessen theoretisches Speicherlimit bei der inversen dritten Potenz der Laser-Wellenlänge liegt. Arbeitet man im sichtbaren Spektralbereich, könnten Speicherdichten von 10^{12} Bits cm^{-3} erreicht werden. Ein weiterer Vorteil holographischer Verfahren ist die schnellere Zugriffszeit und die Möglichkeit des parallelen Auslesens gespeicherter Daten, welches insbesondere für Echtzeit-Anwendung mit hohem Datendurchsatz dringend erforderlich ist.

Der photorefraktive (PR) Effekt gilt heute als einer der aussichtsreichsten Mechanismen zur reversiblen Speicherung und Verarbeitung holographischer Informationen. Während „photorefraktiv“ im Wortsinn lediglich die Änderung des Brechungsindex durch Licht andeutet, steht dieser Begriff für eine spezielle Klasse von Materialien, die gleichzeitig photosensitiv und elektrooptisch aktiv sind. Seit der Entdeckung im Jahre 1966 als störender Nebeneffekt bei der Frequenzverdopplung von Laserlicht in Lithiumniobat ($LiNbO_3$) und der theoretischen Deutung durch Chan[6] und Kukhtarev[7-10], wurden in den letzten Jahren besonderes auf dem Gebiet der photorefraktiven organischen Materialien große Fortschritte erzielt.[11-14] Der erstmals 1990 bei anorganischen[15] und 1991 bei organischen Polymeren[16] gezeigte Effekt, konnte mittlerweile an einer beträchtlichen Anzahl von organischen Materialien und Polymer-Kompositen[17-23], funktionalisierten Polymeren[24-27], niedermolekularen Gläsern[28-30] und Flüssigkristallen[31-33] demonstriert werden. Insbesondere ist mit den Substanzen ATOP[34] und IDOP[35, 36] in jüngerer Zeit ein bedeutender Durchbruch gelungen. Zukünftig erhofft man sich unter anderem Miniaturisierung, Gewichtsminderung, bessere Umwelt- und Bioverträglichkeit oder auch geringeren Rohstoff- und Energieverbrauch bei gleichzeitig optimierten strukturellen und funktionellen Eigenschaften.

Viele organische Materialien sind den anorganischen PR-Kristallen in Bezug auf Brechungsindexmodulation und Verstärkungskoeffizienten bereits überlegen. Dies liegt zum einen an der schwierigen Darstellung von größeren Mengen anorganischer Kristalle mit optisch einwandfreier Qualität. Zum anderen lassen sich die nichtlinear-optischen Eigenschaften der Kristalle nur schwierig modifizieren und schränken damit die Anwendungsmöglichkeiten stark ein. Im Gegensatz hierzu lassen sich photorefraktive organische Farbstoffe mit nicht-linear optischen Eigenschaften für die jeweilige Anwendung „maßschneidern“. Durch hocheffiziente Syntheseverfahren können diese Farbstoffe in großen Mengen preiswert hergestellt werden.

Weiterhin haben polymere und niedermolekulare organische Gläser im Gegensatz zu anorganischen Kristallen den entscheiden Vorteil der Orientierungsverstärkung, deren Ursache auf der Ausrichtung der dipolaren NLO-Chromophore im elektrischen Feld beruht. Durch die Orientierung der Farbstoffmoleküle wird die molekulare Anisotropie der Polarisierbarkeit $\delta\alpha$ in die Modulation des Brechungsindexes übersetzt. Die Konvertierung der in dem Intensitätsmuster der Laserstrahlen enthaltenen Informationen in ein

Brechungsindexgitter stellt die Grundlage der holographisch-optischen Datenspeicherung mit Hilfe des PR-Effekts dar.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines photorefraktiven Materials wurde die molare Kerr-Gütezahl F_0^{Kerr} als Kenngröße eingeführt[37], die sich im wesentlichen aus der Orientierungsverstärkung und dem linearen elektrooptischen Effekt zusammensetzt. Letzterer trägt jedoch nur zu etwa 25% zur Gütezahl bei. Aus dem bestimmenden Einfluss der Orientierungsverstärkung ergibt sich die Forderung, dass die Rotationsmobilität der Chromophore im PR-Material unter den notwendigen Bedingungen erhalten werden muss, da sonst mit erheblichen Leistungsverlusten bis hin zum Ausfall der PR-Antwort zu rechnen ist. So führt eine zu hohe Glasübergangstemperatur des Komposits zu einer Verlangsamung der Ausrichtung der Chromophore nach dem elektrischen Feld oder unterbindet sie gänzlich. Neben weiteren kritischen Einflüssen, wie der Neigung zur Kristallisation, Phasentrennung oder der Photoinstabilität, kann aber noch eine weitere Erscheinung die Leistung eines photorefraktiven Materials dramatisch beeinträchtigen: Die Bildung von Farbstoff-Aggregaten.

Hier konnte gezeigt werden, dass insbesondere Dimere vom H-Typ bevorzugt auftreten. Diese Dimere weisen aufgrund ihrer zentrosymmetrischen Struktur kein eigenes Dipolmoment auf. Da sich dipolfreie Moleküle nicht nach elektrischen Feldern ausrichten lassen, entfällt die Möglichkeit zu ihrer Orientierung unter dem Einfluss des von außen angelegten sowie des Raumladungsfeldes. Ohne die Möglichkeit zur Beeinflussung der Vorzugsorientierung geht die wichtige Eigenschaft der Orientierungsverstärkung jedoch gänzlich verloren. Daneben skaliert auch der lineare elektrooptische Effekt direkt mit dem Quadrat des Dipolmoments. Im Ergebnis entfallen damit beide Beiträge zur Kerr-Gütezahl mit vernichtenden Auswirkungen auf die Funktion des Materials.

Die Problematik der Dimeraggregatbildung ist auch deshalb so bedeutend, weil in der Praxis nicht selten Zusammensetzungen mit bis zu 80% Gewichtsanteil an reinem Chromophor verwendet werden. Infolge der sehr hohen Konzentrationen verschiebt sich somit das Aggregationsgleichgewicht, selbst bei geringer Dimerisierungsneigung, stark zugunsten der Aggregate.

Die Dimerisierung kann aber auch in einem konstruktiven Kontext gesehen werden, denn wie wir bereits zeigen konnten[38], ist die Beeinflussung der Aggregationskonstante durch ein externes elektrisches Feld in bestimmtem Umfang möglich. Damit ergibt sich im Fall von H-

Typ Dimeren die Möglichkeit zur Einflussnahme auf das PR-Antwortverhalten durch gezielte Freisetzung und Ausrichtung von Chromophoren.

In der Vergangenheit wurde bereits mehrfach über optimierte Chromophore mit idealen Grundzustandsdipolmomenten und (Hyper)polarisierbarkeiten berichtet, bei denen die elektrooptische Antwort nicht den Erwartungen entsprach.[39-41] In vielen Fällen konnte die Bildung dipolarer Aggregate als Ursache für dieses Verhalten identifiziert werden. Man kann jedoch davon auszugehen, dass eine unbestimmte Zahl von Ergebnissen aufgrund nicht erkannter Dimerisierung und damit ausbleibender NLO-Eigenschaften nicht zur Veröffentlichung eingereicht wurde.[42]

Bisher ging man davon aus, dass ein großes Grundzustandsdipolmoment und die daraus resultierenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die maßgeblichen Triebkräfte der Aggregation sind. Auch wenn ein Zusammenhang für einige Farbstoffe gezeigt werden konnte, beobachtet man bei einigen durchaus strukturverwandten dipolaren Verbindungen auch signifikante Abweichungen. Es ist daher von großer Bedeutung, ein tiefer gehendes Verständnis über die Triebkräfte der Aggregation der Merocyanine in Form von H-Typ Dimeren sowie deren Geometrie und Elektronenstruktur zu erlangen.
Dieses Wissen wird besonders bei der Entwicklung und Optimierung neuartiger Chromophore für photorefraktive und nichtlinear-optische Anwendungen hilfreich sein. Bei genauerer Kenntnis der Aggregationseigenschaften lassen sich unerwünschte Effekte möglicherweise von vorne herein ausschließen, wodurch sich Fehlinterpretationen vermeiden sowie Kosten und Zeit einsparen lassen. Andererseits eröffnet die gezielte Ausnutzung der Aggregation vielfältige Möglichkeiten bis hin zu neuen Anwendungen auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie.[43]

Das Ziel dieser Arbeit ist das Wissen über die Eigenschaften von Merocyanin-Dimeraggregaten mit den Mitteln der optischen Molekülspektroskopie und den Methoden quantenchemischer Rechenverfahren zu erweitern.

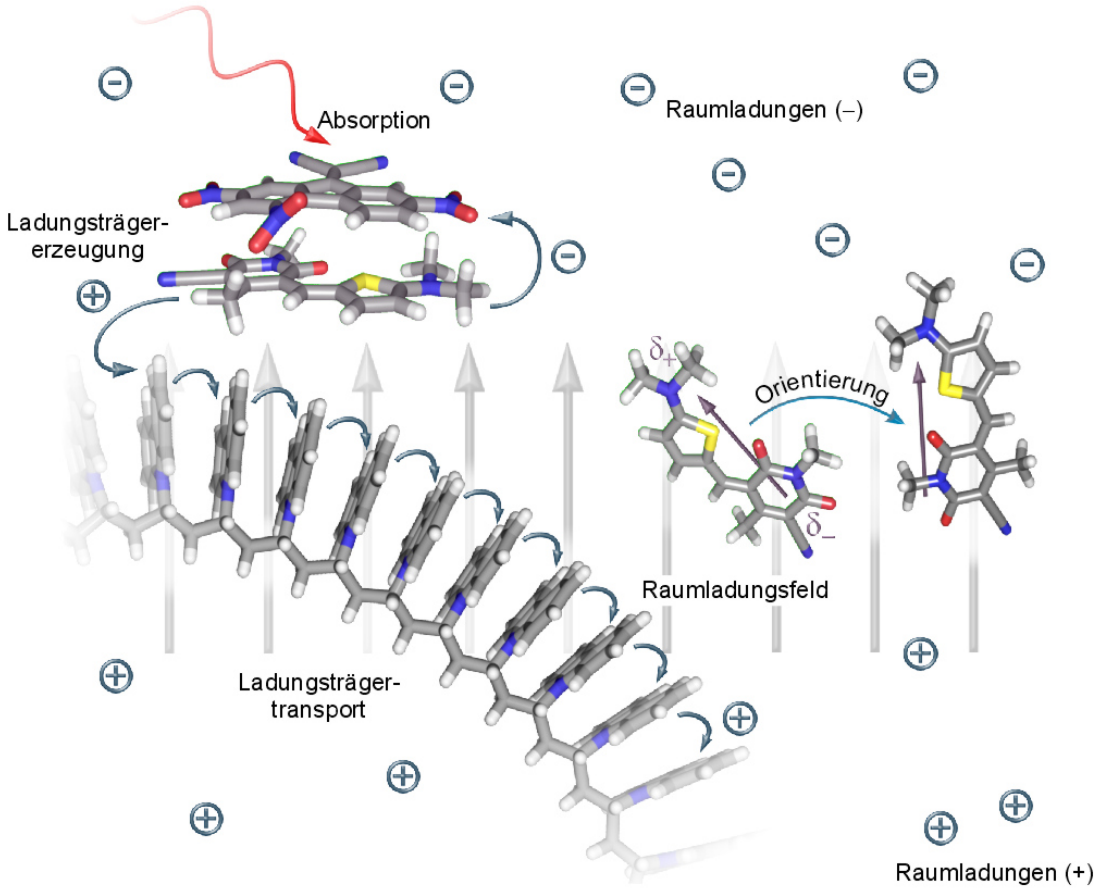
Die Gliederung der Arbeit wurde so vorgenommen, dass zunächst ein sehr kurzer Überblick über all die Grundlagen gegeben wird, die in allen darauf folgenden Kapiteln gleichermaßen zur Anwendung kommen. Der experimentelle Teil informiert über den Ablauf sowie die Bedingungen der vorgenommenen Messungen und stellt die untersuchen Farbstoffe vor. Die

Ergebnisse werden in den Kapiteln 4.1 bis 4.4 diskutiert. Jeder dieser vier Abschnitte beleuchtet die Aggregation unter einem anderen Gesichtspunkt und führt daher über eine eigene Einleitung in das entsprechende Teilgebiet ein. Spezielle theoretische Aspekte werden im Kontext angegeben und anhand der Resultate diskutiert. Die Teilergebnisse jedes Abschnittes werden abschließend zusammengefasst. Die Schlussbetrachtung gibt einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse in Kurzform und beschließt die Arbeit mit einem Ausblick. Der Anhang enthält die weiterführende Abbildungen und Informationen, die im Rahmen der Diskussion nicht explizit dargestellt werden konnten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Der photorefraktive Effekt

Der photorefraktive Effekt basiert auf der Generierung von freien Ladungsträgern in einem sowohl elektrooptisch aktiven als auch photoleitenden Material durch eine räumliche modulierte Bestrahlung. Praktisch geschieht dies durch Interferenz zweier kohärenter und intensitätsmodulierter Laserstahlen. Die durch Anregung eines Charge-Transfer-Übergangs erzeugten Ladungsträger (Löcher) gelangen aus den hellen Bereichen durch Diffusion und unter dem Einfluss eines von außen angelegten elektrischen Feldes in die dunklen Bereiche, wo sie von Ladungsträgerfallen zurückgehalten werden (siehe dazu Abbildung 1). Als Folge dieser photoinduzierten Ladungsseparation ändert sich die Raumladungsdichte $\rho_{SP}(x)$ und es resultiert ein internes elektrisches Feld, das so genannte Raumladungsfeld $E_{SP}(x)$ (engl. „space charge field“). Raumladung und Raumladungsfeld sind aufgrund des Poission-Gesetzes um eine viertel Periode gegeneinander phasenverschoben. Dies ermöglicht die asymmetrische Intensitätsübertragung der beiden Laserstahlen, die das Beugungsgitter erzeugen. Nach einer vom Material abhängigen Zeit ist der stationäre Zustand, als dynamisches Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Rekombination von Ladungsträgern, erreicht. In organischen Gläsern erfolgt die PR-Antwort nun neben dem linearen elektrooptischen Effekt aufgrund der Pockels-Suszeptibilität hauptsächlich aus der so genannten Orientierungsverstärkung[37] (engl. „orientational enhancement“). Nach Wortmann et. al. wird letztere durch die räumlich modulierte partielle Ausrichtung der Farbstoffmoleküle mit anisotroper Polarisierbarkeit $\delta\alpha$ hervorgerufen.[44] Anschaulich formuliert kann der PR-Effekt somit als die Konvertierung eines informationstragenden Intensitätsmusters in ein Brechungsindexgitter verstanden werden und ist damit prädestiniert für die holographisch-optische Datenspeicherung.



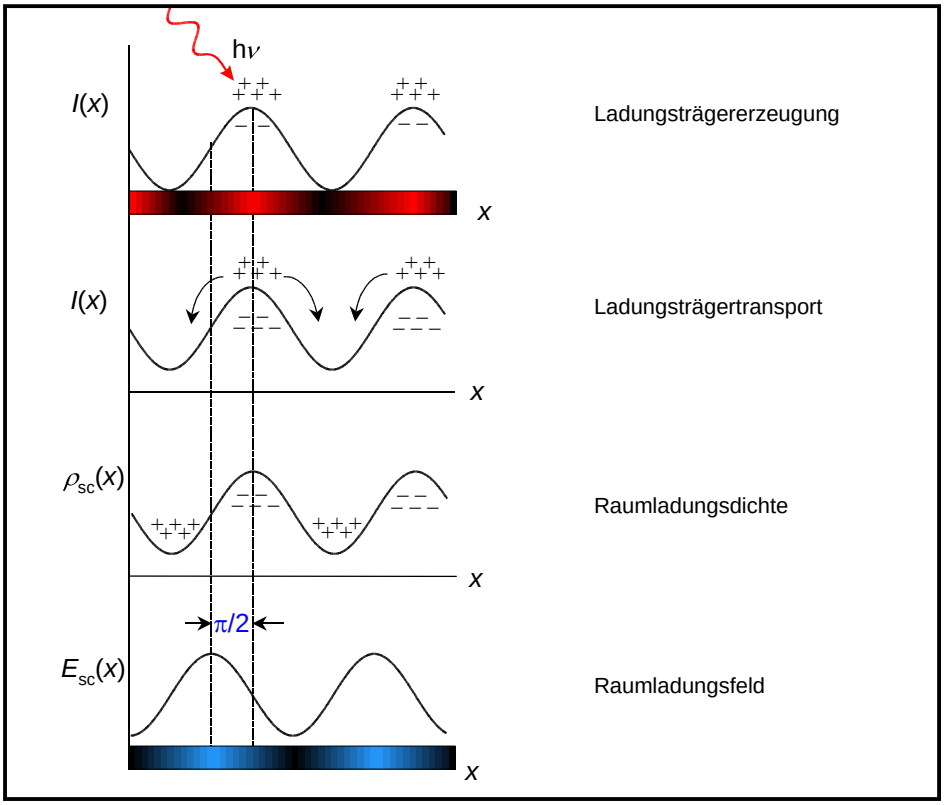


Abbildung 1: Chemische (oben) und physikalische (unten) Deutung der Vorgänge in einem photorefraktiven Material bei Interferenz zweier Laserstrahlen.[45]

2.2 Konzept zur Optimierung neuer Chromophore

Zur Optimierung der Chromophore für organische, photorefraktive Materialien mit niedriger Glasübergangstemperatur wird die auf unendliche Wellenlänge extrapolierte, molare Kerr-Gütezahl F_0^{Kerr} [37] verwendet, die nach Wortmann et. al. unter Vernachlässigung der lokalen Feldkorrekturen aus molekularen Größen berechnet werden kann:[44]

$$F_0^{\mathrm{Kerr}} = \frac{1}{M}\left(9\mu_{\mathrm{g}}\beta_0 + 2\mu_{\mathrm{g}}^2 \frac{\delta\alpha_0}{\mathrm{k_B}T}\right) \tag{2.1}$$

Hierbei bedeuten $\delta\alpha_0$ die Anisotropie der statischen Polarisierbarkeit erster Ordnung, β_0 die statische Polarisierbarkeit zweiter Ordnung und μ_{g} das Grundzustandsdipolmoment. Bei der Optimierung von Farbstoffen und der Planung neuer Synthesekonzepte hat sich die einfache Beschreibung von $\delta\alpha_0$ und β_0 in einem störungstheoretisch begründeten Zweiniveaumodell für eindimensionale π-Systeme als geeignet erwiesen.[44, 46, 47] Nach diesem Modell werden die die Beiträge des Grundzustands $|g\rangle$ und des ersten optisch anregbaren Singulettzustands $|a\rangle$ berücksichtigt. Im Rahmen dieser Annahmen lassen sich $\delta\alpha_0$ und β_0 wie folgt ausdrücken:

$$\delta\alpha_0^{\mathrm{ZNM}} = \frac{2\mu_{\mathrm{ag}}^2\lambda_{\mathrm{ag}}}{(\mathrm{hc}_0)} \tag{2.2}$$

$$\beta_0^{\mathrm{ZNM}} = \frac{6\mu_{\mathrm{ag}}^2\Delta\mu\lambda_{\mathrm{ag}}^2}{(\mathrm{hc}_0)^2} \tag{2.3}$$

Hierin bedeuten μ_{ag} das Übergangsdipolmoment, $\Delta\mu$ die Dipoldifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand, λ_{ag} die Übergangswellenlänge, h die Planck-Konstante und c_0 die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit.

Die molekularen Eigenschaften aus (2.2) und (2.3) sind experimentell zugänglich. Das Absorptionsmaximum λ_{ag} sowie das Dipolübergangsmoment μ_{ag} können aus dem UV/Vis-Spektrum ermittelt werden. Der Betrag des Dipolmomentes im Grundzustand und die Dipoldifferenz $\Delta\mu$ werden mit Hilfe elektrooptischer Absorptionsmessungen (EOAM) gewonnen.

Zur Charakterisierung der Donor(D)-Akzeptor(A) substituierten Farbstoffe hinsichtlich ihrer Resonanzstruktur sind verschiedene Modelle bekannt. Neben dem von Barzoukas eingeführten *MIX*-Parameter[48] und dem von Marder definierten *BLA*-Parameter[49-52], hat sich insbesondere der von Wortmann abgeleitete c^2-Parameter[46, 53] in der Literatur etabliert und wird auch in dieser Arbeit verwendet.

Tabelle 1: Vergleich von gebräuchlichen Resonanzparametern.

Grenzstruktur	Dipoldifferenz	c^2	*BLA*	*MIX*
polyenartig	$\Delta\mu \geq 0$	0	–	–1
cyaninartig	$\Delta\mu = 0$	0.5	0	0
betainartig	$\Delta\mu \leq 0$	1	+	1

Es wird dabei von einer Beschreibung des Grund- und Anregungszustands als Linearkombination einer neutralen (D–A) und einer zwitterionischen Struktur (D^+–A^-) ausgegangen. Die Definitionsgrenzen des jeweiligen Beschreibungsparameters repräsentieren dabei die beiden extremen Resonanzstrukturen des Chromophors.

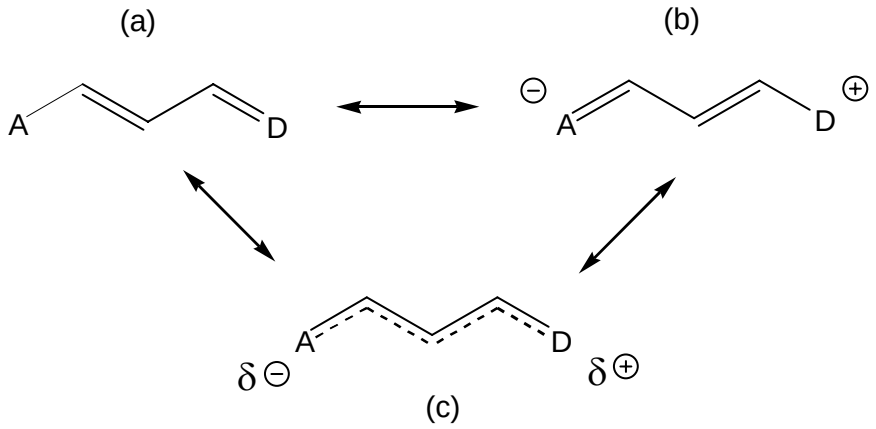


Abbildung 2: Mögliche Grenzstrukturen Donor-Akzeptor substituierter π-Systeme. (a) Polyenartig-unpolar; $c^2 = 0$ (b) betainartig-zwitterionisch; $c^2 = 1$ (c) cyaninartig; $c^2 = 0.5$.

Die Rahmen des Zweiniveaumodells (ZNM) berücksichtigten Zustände $|g\rangle$ und $|a\rangle$ können unter Verwendung des Resonanzparameter als Linearkombination der polyenartigen $|p\rangle$, des neutralen $|n\rangle$ und des betainartigen Zustands $|b\rangle$ dargestellt werden:

$$|g\rangle = c|b\rangle + \sqrt{(1-c^2)}\,|p\rangle \tag{2.4}$$

$$|a\rangle = c|n\rangle + \sqrt{(1-c^2)}\,|b\rangle \tag{2.5}$$

Für alle Moleküle, die mit den im Rahmen des ZNM verbundenen Annahmen beschrieben werden können lassen folgende Zusammenhänge damit sehr elegant ausrücken:

$$\mu_{\mathrm{ag}} = \langle a|\mu|g\rangle = c\sqrt{(1-c^2)}\,\Delta\mu_{\mathrm{max}} \tag{2.6}$$

$$\Delta\mu = \langle a|\mu|a\rangle - \langle g|\mu|g\rangle = (1-2c^2)\Delta\mu_{\mathrm{max}} \tag{2.7}$$

$$c^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\Delta\mu}{\sqrt{4\mu_{ag}^2 + \Delta\mu^2}}\right) \tag{2.8}$$

Hierin bedeutet $\Delta\mu_{\mathrm{max}}$ die maximale (hypothetische) Dipoldifferenz zwischen der neutralen und der zwitterionischen Struktur.

Abbildung 3 zeigt eine graphische Aufarbeitung der vereinfachten Deutung der Dipoldifferenz, des Übergangsmoments und des Resonanzparameters im Rahmen des Zweiniveaumodells anhand von zwei einfachen Modellsystemen **A** und **B**, die als Prototypen für alle konjugierten Push-Pull Systeme angesehen werden können.

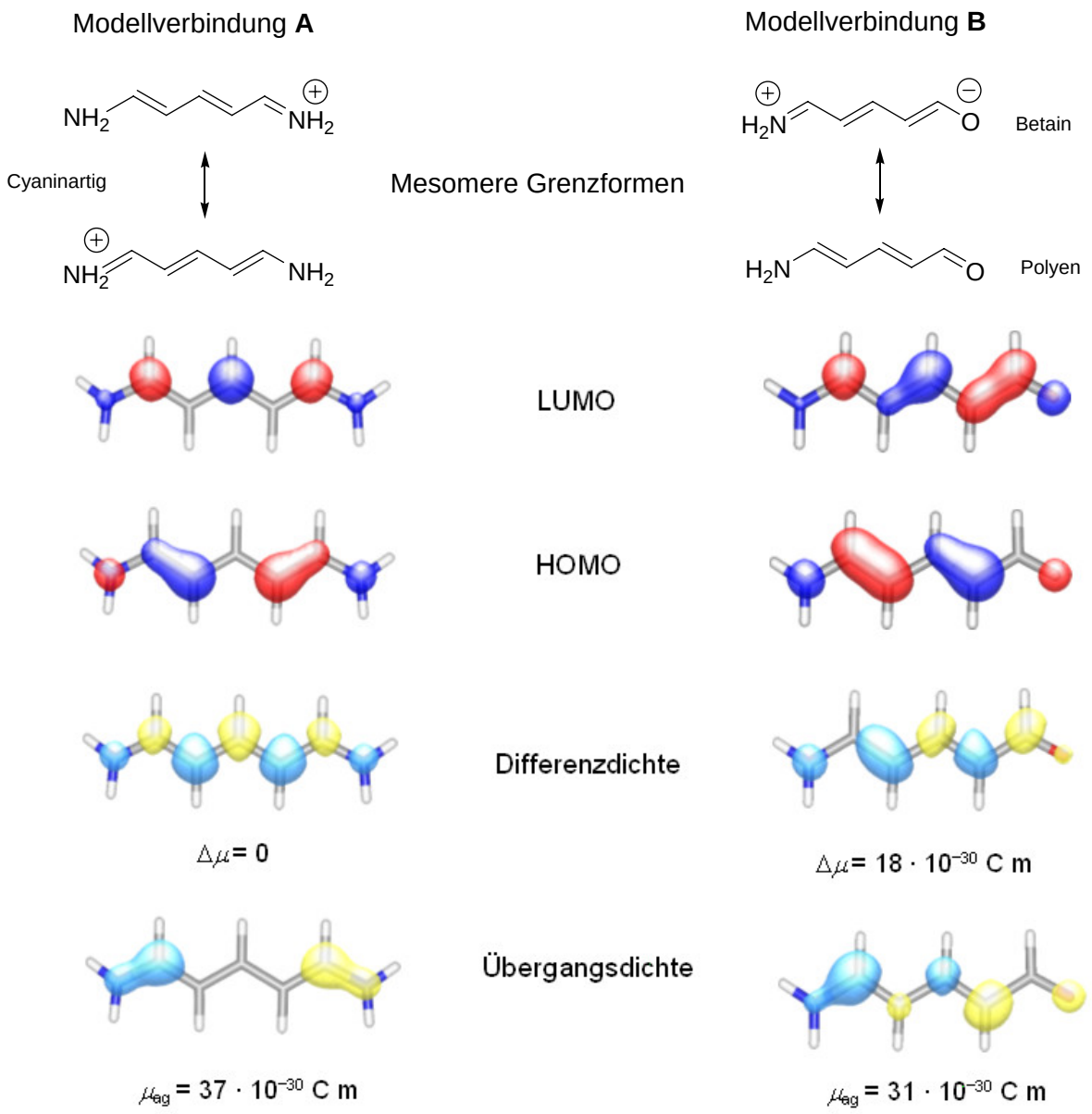


Abbildung 3: Mesomere Grenzformen, HOMO, LUMO, Differenz- und Übergangsdichte zweier Modellsubstanzen zur Deutung des Zweiniveaumodells bei Merocyaninen.

Zur Demonstration wurden zwei einfache Modellverbindungen kreiert, wobei **A** einen perfekten Cyaninfarbstoff in C_{2v}-Symmetrie und **B** ein Donor-Akzeptor substituiertes π-System in C_s-Symmetrie darstellt. Betrachtet man zunächst die Grenzorbitale der Verbindung **B**, so findet man für HOMO und LUMO eine jeweilige entsprechende mesomere Grenzform. Die lokalisierten Doppelbindungen der polyenartigen mesomeren Grenzstruktur sind nahezu mit den maximalen Amplituden der Wellenfunktion im HOMO identisch. Gleiches gilt für das LUMO, welches der betainartigen Grenzform entspricht. Bei Verbindung **A** tritt dieser Zusammenhang nicht hervor, weil es sich um ein im Cyaninlimit befindlichen Chromophor

handelt, bei dem die klassische Betrachtungsweise mit den lokalisierten Doppelbindungen nicht anwendbar ist. Dies bedeutet aber kein Versagen des Zweiniveaumodells, wie durch die qualitative Darstellung der Dipoldifferenz gezeigt werden kann. Trägt man die Zu- bzw. Abnahme von Elektronendichte zwischen HOMO und LUMO als Differenzdichte auf, so findet man bei **A** eine maximale Anzahl von sieben Knoten, während bei **B** nur drei Vorzeichenwechsel beobachtet werden. Das lässt für **A** eine Dipoldifferenz von Null erwarten, während für die zweite Modellsubstanz eine von Null verschiedene Dipoldifferenz nach dem ZNM vorausgesagt wird. Tatsächlich hat sich diese Vorhersage durch Messungen an beiden Substanzen bestätigt. Für **A** findet man keine Dipoldifferenz und bei **B** ist $\Delta\mu = 18 \cdot 10^{-30}$ C m. Die Multiplikation der Orbitalkoeffizienten von HOMO und LUMO über alle Zentren, lässt eine qualitative Vorhersage für das Überdipolmoment μ_{ag} in Form der Übergangsdichte zu. Im Idealfall weist sie keine Knoten auf und zeigt somit ein maximales Übergangsmoment an. Angesichts der auftretenden Knoten kann Modellsubstanz **B** somit als nicht perfektes Merocyanin ohne maximiertes Übergangsdipolmoment klassifiziert werden, dessen Resonanzparameter deutlich unter dem Cyaninlimit liegt. Das Einsetzen der experimentellen Daten in Gleichung (2.8) bestätigt die durch Betrachtung der Grenzorbitale gewonnene Vorhersage und es ergibt sich der c^2-Parameter für **A** und **B** zu 0.5 und 0.36. Die Anwendbarkeit dieser qualitativen Betrachtungsweise konnte bereits an einigen Chromophoren gezeigt werden.[34]

Die Beschreibung der durch das π-Elektronensystem determinierten molekularen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Parameter c^2 lässt sich mit den Gleichungen (2.2) und (2.3) auf $\delta\alpha_0$ und β_0 ausweiten.

In Abbildung 4 sind $\delta\alpha_0$ und β_0 gegen das Quadrat des Resonanzparameters c aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass die beiden unterschiedlichen Summanden zu F_0^{Kerr} nicht getrennt voneinander optimierbar sind, sondern über die Molekülstruktur miteinander verknüpft sind. Eine Analyse der Beiträge im Rahmen dieses einfachen CT-Modells an repräsentativen Chromophoren zeigt, dass der Term der Orientierungsverstärkung $\mu_g^2\ \delta\alpha_0$ einen weitaus größeren Beitrag zur photorefraktiven Gütezahl leistet als der lineare elektrooptische Effekt $\mu_g\ \beta_0$.[37, 44]

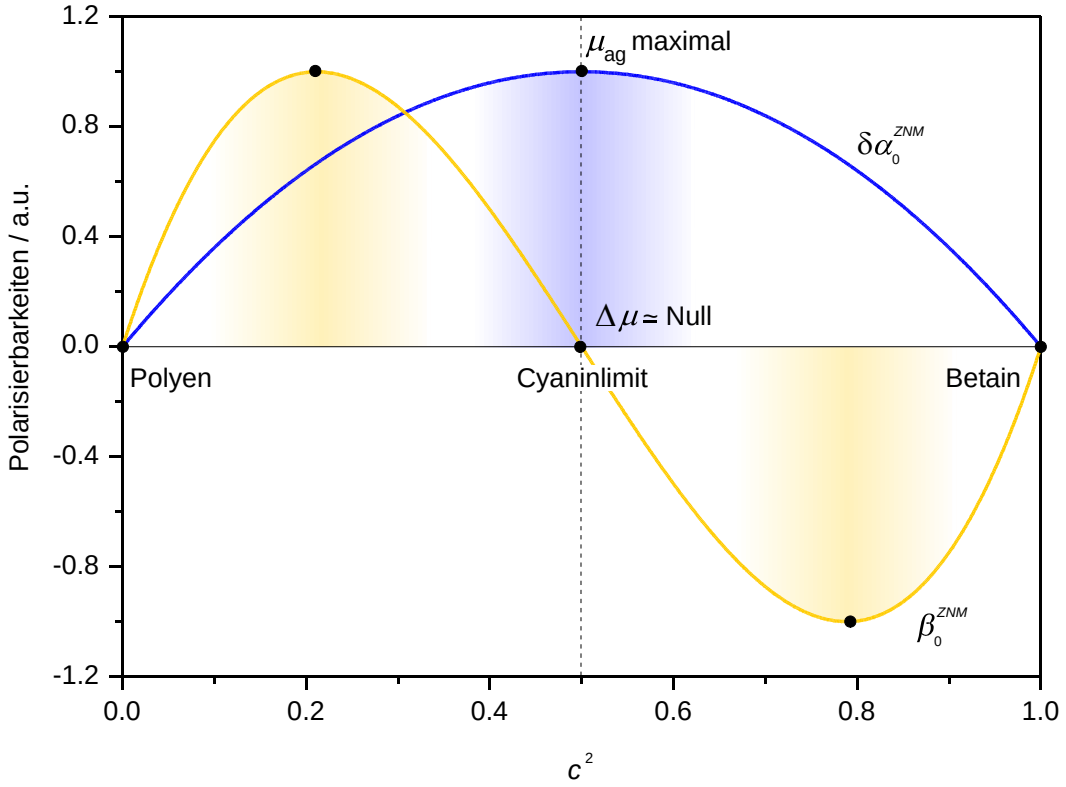


Abbildung 4: Relative ZNM-Polarisabilitäten $\delta\alpha_0^{ZNM}$ und β_0^{ZNM} als Funktion des Resonanzparameters c^2. Farbstoffe im blauen Bereich um c^2 = 0.5 sind ideal für photorefraktive Anwendungen, während Chromophore im gelb markierten Teil eher für elektrooptische Applikationen geeignet sind.

Ein für photorefraktive Anwendungen optimierter Chromophor zeichnet sich idealer Weise durch einen c^2-Parameter um 0.5 aus (blauer Bereich), da dort das Maximum des Dipolübergangsmoments μ_{ag} liegt, jedoch $\Delta\mu$ und β_0 verschwinden. Dieser als Cyaninlimit[54, 55] bezeichnete Punkt entspricht einer Resonanzstruktur, die je zur Hälfte durch die neutral-polyenartige und zwitterionische Struktur repräsentiert wird. Da bei elektrooptischen Anwendungen zumeist der Betrag der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung betrachtet wird, sollte der Resonanzparameter derartiger Farbstoffe in den gelben Bereichen um 0.20 oder um 0.80 liegen.

Die Kerr-Gütezahl hat sich als geeignet zur Beurteilung der elektronischen Eigenschaften eines Chromophors sowie als wichtiges Leitprinzip beim Design neuer Chromophore bewährt. Dennoch müssen die Chromophore weitere wichtige Kriterien erfüllen, um sich durch überdurchschnittliche photorefraktive Eigenschaften zu verfügen.

Besitzt der Farbstoff selbst photoleitende Eigenschaften, so kann im Einzelfall ganz oder zumindest teilweise auf den Einsatz von zusätzlichen Ladungstransportmolekülen verzichtet werden. Weiterhin sollte er sich in möglichst in großem Gewichtsanteil in eine Wirtsmatrix

einbringen lassen, ohne dass eine Phasenseparation bzw. Kristallisation einsetzt. Im Idealfall ist der Chromophor selbst glasbildend.
Dabei liegt eine Herausforderung im Farbstoff-Design in der Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens durch die Einführung funktioneller Gruppen, ohne das Molekülgewicht unvorteilhaft zu erhöhen ($F_0^{\mathrm{kerr}} \sim M^{-1}$). Weiterhin sollen diese Funktionalitäten die Glas-Übergangstemperatur der photorefraktiven Komposite auf Raumtemperatur herabsetzen. Gelingt es diese entscheidende Eigenschaft für die Nutzung der Farbstofforientierung, welche den Hauptbeitrag zum Kerreffekt liefert zu optimieren, kann zum einen auf die Verwendung von Weichmachern verzichtet und zum anderen eine bessere Handhabung in technischen Anwendungen erzielt werden.

Allerdings erweisen sich hohe Konzentrationen aufgrund der Bildung dimerer Farbstoff-Aggregate als problematisch. Dimere in antiparalleler Ausrichtung der Moleküle sind unpolar und unterbinden so trotz hoch optimierter Eigenschaften der monomeren Untereinheiten den erwarteten photorefraktiven Effekt.[40, 42, 56]

2.3 Das Exzitonen-Modell

Im Gegensatz zu kristallinen und nanokristallinen anorganischen Halbleitern, in denen Zustände für frei bewegliche Elektronen existieren, bleiben die Elektronen in organischen Farbstoffaggregaten an die Moleküle gebunden. Dabei koppeln die angeregten Zustände der Einzelmoleküle und spalten in Zustände mit unterschiedlichen Energien auf. Die Aggregation von Farbstoffmolekülen zeigt sich anhand der Änderung ihrer Absorptionsspektren. Tritt bei Erhöhung der Konzentration einer stark verdünnten Farbstofflösung eine neue, zur Monomerbande rotverschobene Absorption auf, so bildet der Farbstoff so genannte J-Typ Aggregate. Über diese Dimere wurde 1936 zeitgleich von Scheibe[57] und Jelley[58, 59] unabhängig voneinander berichtet, dessen Nachname diesem Aggregat bis heute die Bezeichnung des „J-Typs“ eingebracht hat. Beide beobachteten die Rotverschiebung des Absorptionsspektrums beim Cyaninfarbstoff Pseudoisocyanin (PIC).

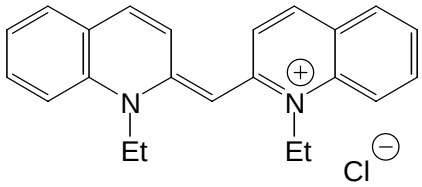


Abbildung 5: Strukturformel von PIC.

Seit ihrer Entdeckung waren J-Aggregate und deren optische Anregungen Gegenstand vielfältiger Forschungen. Scheibe hat aus Experimenten in strömender Lösung von PIC-Aggregaten geschlossen, dass diese eine längliche Struktur haben müssten, die mit einem Münzstapel vergleichbar sei.[60-63]

Ordnen sich die Chromophore nicht hintereinander (Kopf-Schwanz-Anordnung), sondern übereinander aus, so spricht man von H-Typ Aggregaten. Im Absorptionsspektrum beobachtet man dann bei steigender Konzentration die Zunahme einer im Vergleich zur Monomerbande hypsochrom verschobenen Absorption.

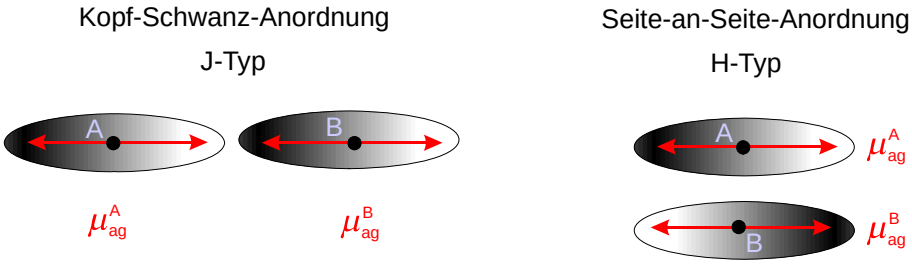


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Anordnung zweier Farbstoffmoleküle zu einem J- sowie einem H-Typ Aggregat mit den Übergangsdipolmomenten der Monomere als rote Pfeile.

Die zwischen den Molekülen bestehenden Wechselwirkungen führen durch die Kopplung der elektronischen Zustände letztlich zu den oben beschriebenen spektralen Änderungen der Absorption. Obwohl nur eines der Teilchen in einem Dimer lokalisiert angeregt wird, verteilt sich die Anregungsenergie über das gesamte Aggregat. Derartige delokalisierte Anregungen werden im allgemeinen als Frenkel-Exzitonen[64-66] bezeichnet[1]. Dieses Konzept wurde insbesondere durch McRae und Kasha[1, 67-69] auf der Grundlage des allgemeinen Modells von

[1] Das Konzept des Exzitons als „Quant der elektronischen Anregung“ wurde bereits um 1930 von Frenkel und Peierls für isolierte Kristalle entwickelt. Frenkel-Exzitonen sind im Gegensatz zum Elektron als Ladungsträger neutral, aber dennoch Träger der gesamten und delokalisierten Anregungsenergie. In der Literatur sind je nach Sachverhalt noch einige weitere Definition für Exzitonen verbreitet.

Davydov[70] zum Modell der exzitonischen Aufspaltung für molekulare Farbstoffe weiterentwickelt.

Die wesentlichen Inhalte dieses Konzepts werden im Folgenden vorgestellt. Betracht wird ein Dimer aus zwei gleichen Molekülen A und B, jeweils mit den Wellenfunktionen ψ_g und der Energie E_g für den Grundzustand sowie der Wellenfunktion ψ_a mit der Energie E_a für den angeregten Zustand. Für die zwei Moleküle lässt sich die Gesamtwellenfunktion folgendermaßen darstellen:

$$\Psi^{\pm}_{\text{Exziton}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_g^A \psi_a^B \pm \psi_g^B \psi_a^A\right) \tag{2.9}$$

Die Energien der beiden exzitonischen Niveaus des angeregten Zustands ergeben sich zu

$$E^{\pm}_{\text{Exziton}} = E_g + E_a + W' \pm \beta\,, \tag{2.10}$$

wobei W' die Van-der-Waals Energie der Wechselwirkung des angeregten Moleküls A mit dem Grundzustand des Moleküls B (oder umgekehrt) ist. Diese ist vom Betrag her stets negativ und bedeutet so eine energetische Absenkung des jeweiligen Zustands.

$$W' = \left\langle \psi_a^A \psi_g^B \middle| \hat{V}_{AB} \middle| \psi_a^A \psi_g^B \right\rangle \tag{2.11}$$

Ferner ist das Resonanzintegral β, das zur Delokalisierung der Anregungsenergie auf beide Moleküle und zur exzitonischen Aufspaltung der zuvor entarteten Anregungszustände führt wie folgt definiert:

$$\beta = \left\langle \psi_a^A \psi_g^B \middle| \hat{V}_{AB} \middle| \psi_g^A \psi_a^B \right\rangle \tag{2.12}$$

Hierin beschreibt $\hat{V}_{AB}$ den Wechselwirkungsoperator zwischen A und B. Befinden sich beide Moleküle im Grundzustand, so ergibt sich die Gesamtenergie gemäß:

$$E^0_{ges} = 2E_g + W, \quad \text{mit } W = \left\langle \psi_g^A \psi_g^B \middle| \hat{V}_{AB} \middle| \psi_a^A \psi_a^B \right\rangle \tag{2.13}$$

Der Betrag der elektronischen Anregungsenergie zwischen Grund- zum Anregungszustand kann somit formuliert werden als:

$$\Delta E^{\pm} = E_a - E_g + W' - W \pm \beta \tag{2.14}$$

Die spektrale Verschiebung der Monomer-Absorptionsbande hängt vom relativen Größenverhältnis von W und W' sowie der Orientierung der Monomer-Übergangsdipolmomente $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{A}}$ und $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{B}}$ relativ zueinander ab. Für dipolerlaubte Übergänge erhält man ein resultierendes Übergangsdipolmoment, das für die beiden exzitonischen Zustände wie folgt dargestellt werden kann:

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{A}} \pm \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{B}}\right) \tag{2.15}$$

Für translatorisch äquivalente Moleküle sind die Übergangsdipolmomente der Monomere entweder parallel oder antiparallel, wie es bei Molekülkristallen häufig beobachtet wird[70]. In diesem Fall ist nur der Übergang zu einem der beiden angeregten Zustände erlaubt ist. Es gilt jedoch zu beachten, dass die Lage des Übergangsmoments nicht zwingend mit Längs- oder Schwerpunktsachse des Moleküls zusammenfallen muss. Dies gilt insbesondere für Dimeraggregate in Lösung durch Wegfall der Translationsbeziehungen im Vergleich zum Kristall.

Die Erlaubtheit eines Übergangs kann mit den von Kasha entwickelten quasi-klassischen Modellen[1] für verschiedene Anordnungen der Subchromophore qualitativ abgeschätzt werden.

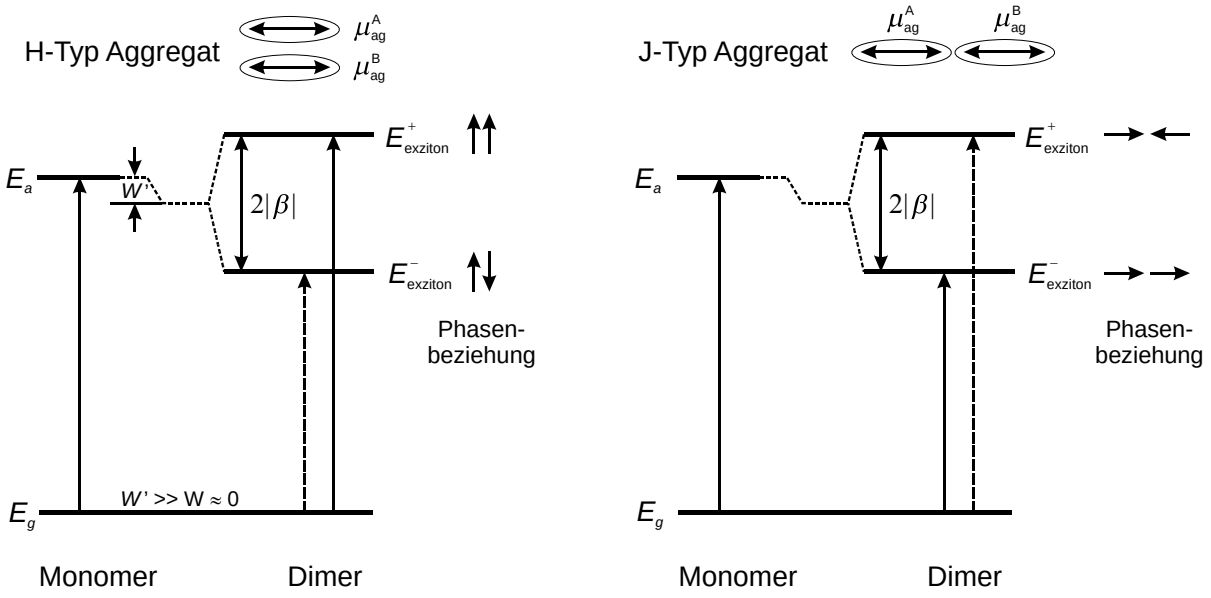


Abbildung 7: Das Modell der exzitonischen für parallele und hintereinander angeordnete Monomere nach Kasha[1]. Erlaubte Übergänge sind durchgezogen, verbotene gestrichelt dargestellt. Bei der Seite-an-Seite-Anordnung (H-Typ Aggregat) der Übergangsdipolmomente gilt für den energieärmeren Zustand $\mu^{-}_{\mathrm{ag}} = 0$, weshalb dieser Übergang verboten ist, während bei der Kopf-Schwanz-Anordnung im entsprechenden J-Typ Aggregat die optische Übergang zum energiereicheren Zustand nicht erlaubt ist.

Für eine gegebene Anordnung (gekennzeichnet durch die Übergangsmomente als Doppelpfeile in Abbildung 7) zeichnet man die Phasenbeziehung zwischen den Übergangsdipolmomenten der beteiligten Subchromophore in Form von Vektoren ein. Die Vektorsumme daraus muss für einen optisch erlaubten Übergang von Null verschieden sein (H-Typ: ↑↑ J-Typ: →→), während die Summe für verbotene Übergänge verschwindet (H-Typ: ↑↓ J-Typ: →←). Mit diesem Schema kann die Möglichkeit zur Übertragung von Anregungsenergie zwischen den am Aggregat beteiligten Subchromophoren qualitativ analysiert werden.

Neben der Erlaubtheit eines Übergangs kann auch durch die ermittelte Phasenbeziehung auf das Vorzeichen des Resonanzintegrals β geschlossen werden. Gleichphasig schwingende Übergangsmomente im H-Aggregat bewirken elektrostatische Repulsion, wodurch die Energie des E^{+}-Zustands steigt und die des E^{-}-Zustands abgesenkt wird. Bei J-Typ Aggregaten ist es umgekehrt, d.h. bei Gleichphasigkeit wird der E^{-}-Zustands durch elektrostatische Attraktion stabilisiert, während der E^{+}-Zustands energetisch angehoben wird. Der Betrag der exzitonischen Aufspaltung $V_{AB} = 2|\beta|$ kann für die in Abbildung 7 dargestellten Dimeren nicht aus den UV/Vis-Spektren entnommen werden, da die Wellenzahlendifferenz zwischen dem Absorptionsmaximum von Monomer und Dimer um den unbekannten Betrag W' korrigiert werden muss.

Neben der Kopf-Schwanz und Seite-an-Seite Anordnung, können aber auch Verschiebe- und Drehwinkel in Dimeren nach dem folgenden Schema auftreten:

Abbildung 8: Links: Schematische Darstellung eines Dimeren, bei dem die beiden Moleküle im Abstand R angeordnet und um den Winkel θ gegeneinander verschoben sind. Rechts: Die Ansicht von oben auf das Aggregat verdeutlicht neben der Verschiebung um θ eine zusätzliche Verdrehung um den Winkel α. Der Gradientenverlauf beider Darstellungen deutet den dipolaren Charakter der Farbstoffmoleküle an, während die roten Doppelpfeile die Übergangsdipolmomente der Monomere kennzeichnen.

Betrachtet man zunächst den Fall zweier um den Winkel θ verschobenen Monomere (Abbildung 8 links), so lässt sich der kontinuierlichen Übergangs zwischen einem J und H-

Typ Aggregat als Funktion des Winkels θ, wie in Abbildung 9 darstellen. Hierin stellt die Kopf-Schwanz Anordnung aus Abbildung 7 den Grenzfall für $\theta = 0°$ und die Seite-an-Seite orientierten Subchromophore den Grenzfall für $\theta = 90°$ dar.

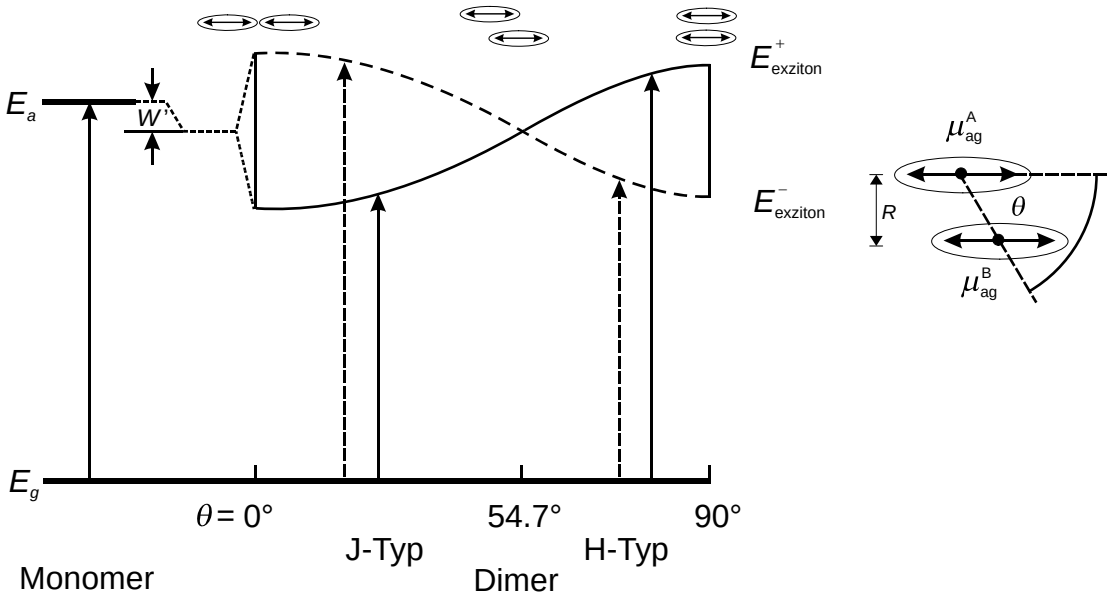


Abbildung 9: Energiediagramm der exzitonischen Aufspaltung als Funktion des Winkels θ zwischen 0 und 90°.[1] Erlaubte Übergänge sind durchgezogen, verbotene gestrichelt dargestellt.

Die Exzitonische Aufspaltung gegeneinander verschobener Monomere kann durch die folgende Beziehung berechnet werden:[40, 67, 68]

$$V_{AB} = \frac{2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\left(\mu^M_{ag}\right)^2}{R^3}\left(1-3\cos^2\theta\right)\left(\sin^3\theta\right) \tag{2.16}$$

Besonders interessant ist dabei der Wert für $\theta = \arccos(1/3^{1/2}) = 54.7°$, bei dem die exzitonische Aufspaltung den Wert Null annimmt, d.h. der Anregungszustand zweifach entartet ist. Farbstoff-Aggregate mit Verschiebewinkeln kleiner als 54.7° sind vom J-Typ, während bei Überschreitung dieses Winkelwertes H-Typ Dimere vorliegen.

Wird die Verschiebung um den Winkel θ durch eine zusätzliche Verdrehung der monomeren Untereinheiten und den Winkel α überlagert (siehe Abbildung 8 rechts), so wird bei H-Typ Dimeren das Verbot für den Übergang zum energetisch niedrigeren Zustand E^- zumindest teilweise aufgehoben. Die optische Anregung vom Grundzustand zum energetisch höheren Zustand E^+ bleibt wie in den Fällen zuvor erlaubt. In den Absorptionsspektren findet man in

solchen Fällen eine zum Monomer hypsochrom (D) und eine bathochrom (D2) verschobene Bande, die auch als verbotener Übergang bezeichnet wird.

Die exzitonischen Aufspaltung als Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus kann mit der folgenden Beziehung berechnet werden:[1]

$$V_{\mathrm{AB}} = 2|\beta| = \frac{2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\left(\mu_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{M}}\right)^2}{R^3}\left(\cos\alpha - 3\cos^2\theta\right)\left(\sin^3\theta\right) \tag{2.17}$$

Die nach (2.17) berechnete Aufspaltung entspricht der Wellenlängendifferenz der Absorptionsmaxima der zum Monomer hypsochrom ($\tilde{\nu}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ag}}$) und bathochrom ($\tilde{\nu}_{\mathrm{D2}}^{\mathrm{ag}}$) verschobenen Bande. Mit der dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Vakuum Lichtgeschwindigkeit c ergibt sich folgende Gleichung:

$$V_{\mathrm{AB}} = \mathrm{hc}\left(\tilde{\nu}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ag}} - \tilde{\nu}_{\mathrm{D2}}^{\mathrm{ag}}\right) = \mathrm{hc}\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{D\text{-}D2}}^{\mathrm{ag}} \tag{2.18}$$

Die Übergangsdipolmomente für beide Absorptionen können mit Hilfe der Winkel- und Phasenbeziehungen der Übergangsmomente beider Monomere ermittelt werden:[71]

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{+} = \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{M}}(1+\cos\alpha) \equiv \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{D}} \tag{2.19}$$

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{-} = \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{M}}(1-\cos\alpha) \equiv \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{D2}} \tag{2.20}$$

Es lässt sich leicht nachvollziehen, dass bei einem Winkel α von 0° der D2-Übergang verboten ist $\left(\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{D2}} = 0\right)$ und Gleichung (2.17) in (2.16) übergeht. Nimmt der Drehwinkel dagegen von Null verschiedene Werte an, wird das Verbot nach Gleichung (2.20) gelockert und es besteht die Möglichkeit die D2-Bande im UV/Vis-Spektrum zu beobachten.
Zur Bestimmung des Winkels α bildet man zunächst den Quotienten aus (2.20) und (2.19) wodurch das Übergangsmoment des Monomers wegfällt und sich mit Hilfe trigonometrischer Funktionen der folgende Ausdruck ergibt:

$$\frac{\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{D2}}}{\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}^{\mathrm{D}}} = \frac{(1-\cos\alpha)}{(1+\cos\alpha)} = \tan^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \approx \frac{\varepsilon_{\mathrm{D2}}^{\max}}{\varepsilon_{\mathrm{D}}^{\max}} \tag{2.21}$$

Gelingt es die beiden Absorptionsspektren durch spektrale Trennung separat zu berechnen (siehe Kapitel 2.4), so können die beiden Übergangsmomente durch Integration nach

Gleichung (3.1) bestimmt und in (2.21) zur Berechung von α eingesetzt werden. Ist eine spektrale Trennung der Banden nicht exakt möglich, können in guter Näherung die Extinktionskoeffizienten der beiden Absorptionsmaxima zur Abschätzung von α verwendet werden.[71, 72]

Neben der Absorption lässt sich auch die Emission im Rahmen des Exzitonen-Modells diskutieren. Abbildung 10 gibt das Jablonski Diagramm[2] für ein H-Typ Aggregat mit den verschiedenen Übergängen wieder. Die linke Seite zeigt die Absorption, Schwingungsrelaxation und Emission eines monomeren Farbstoffmoleküls, wie sie typischerweise bei organischen Chromophoren gefunden werden. Neben der Fluoreszenz kann das Molekül auch strahlungslos in den Grundzustand übergehen.

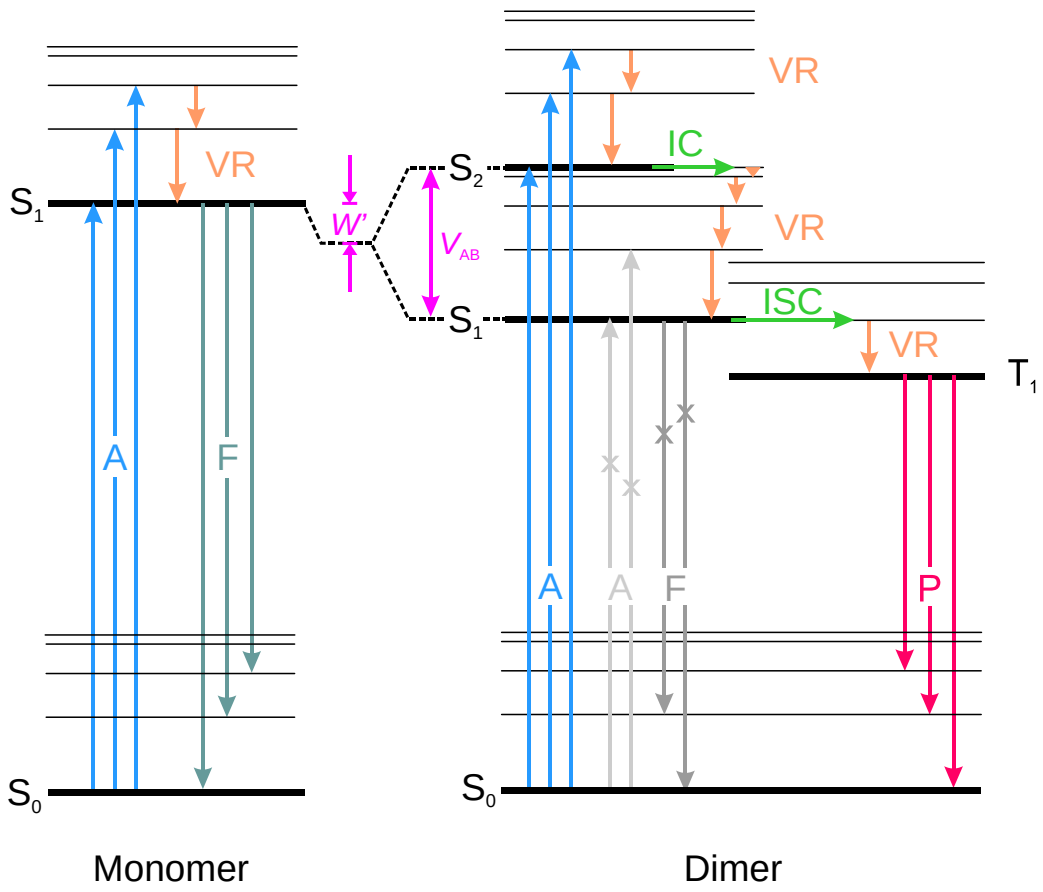


Abbildung 10: Jablonski-Diagramm[2] für Monomer (links) und Dimer des H-Typs (rechts). Hierin bedeuten: A: Absorption, F: Fluoreszenz, P: Phosphoreszenz, VR: Schwingungsrelaxation (Vibrational Relaxation), IC: Innere Umwandlung (Internal Conversion), ISC: Innere Umkehr (Inter System Crossing). Mit Kreuzen (x) markierte Übergänge sind nach dem Modell für H-Typ Aggregate verboten.

[2] Es ist zu beachten, dass die energetischen Unterschiede der elektronischen Zustände sowie der einzelnen Schwingungsniveaus rein qualitativ zur Verdeutlichung der photophysikalischen Prozesse wiedergegeben werden. Bestimmte Übergänge wurden zur Wahrung der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Die rechte Seite von Abbildung 10 zeigt die symmetrische, exzitonische Aufspaltung V_{AB} des Anregungszustands in ein energetisch tiefer und ein höher liegendes Niveau (S_1 und S_2). Die Absorption von $S_0 \rightarrow S_1$ ist in diesem Modell verboten (hellgraue Pfeile) und das H-Dimer geht durch Absorption direkt in den zweiten Anregungszustand über. Durch Vibrationsrelaxation und Stöße mit der Lösungsmittelumgebung baut es solange Energie ab, bis es im Schwingungsgrundzustand des S_2-Niveaus vorliegt. Die beiden Singulett-Niveaus des Anregungszustands kommen sich wegen der geringen Energiedifferenz der exzitonischen Aufspaltung mit typischen Werten von 2000 bis 3000 cm^{-1} sehr nah.[69, 73] Nach dem isoenergetischen IC-Übergang von S_2 nach S_1 findet wieder strahlungslose Relaxation statt. Die Fluoreszenz aus dem S_1-Zustand unterbleibt jedoch für ideale H-Typ Aggregate, da für die Emission dasselbe Verbot wie für die Absorption gilt. Eine Fluoreszenz kann daher nur erfolgen, wenn eine strukturelle Veränderung im Anregungszustand das Übergangsverbot aufhebt. Bei Geometrie- und Spinerhalt bleibt nur die strahlungslose Desaktivierung über eine innere Umwandlung von $S_1 \rightarrow S_0$ mit anschließendem Energieabbau durch Schwingungsübergänge. Erfolgt dagegen im Anregungszustand eine innere Umkehr (ISC) zwischen zwei isoenergetischen Niveaus von S_1 und T_1, so kann das Dimere durch Phosphoreszenz in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Dies konnte für verschiedene Moleküle bereits gezeigt[1, 67, 68, 74, 75] werden. Da es sich um spinverbotene Übergänge handelt, liegen die gemessenen Lebensdauern zwischen 1 und 4 Sekunden.

2.4 Charakterisierung von Aggregationsgleichgewichten

2.4.1 Anpassungsverfahren zur Berechnung von Aggregationskonstanten und reinen Absorptionsspektren von Monomeren und Dimeren

Die Dimer-Aggregation der Merocyanin-Farbstoffe in Lösungen lässt sich mittels der UV/Vis-Spektroskopie sehr gut untersuchen, da beide Spezies einen unterschiedlichen molaren dekadischen Absorptionskoeffizient aufweisen. Ideale Verhältnisse liegen vor, wenn die Elektronenbanden deutlich spektral voneinander getrennt sind. In diesem Fall lassen sich die Absorptionskoeffizienten und die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen an Monomer und Dimer direkt nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnen. Etwas schwieriger gestaltet sich die Auswertung, wenn man eine spektrale Überlappung der zu Monomer und Dimer gehörenden Banden beobachtet. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen beider Spezies sowie der Gleichgewichtskonstante müssen die Elektronenspektren der reinen Monomere und Dimere aus der Gesamtbande extrahiert werden.

Da alle in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe diese spektrale Überlappung zeigen, wurde ein Computer-Programm entwickelt, dass im Kern aus einer numerisch stabilen Anpassungsroutine[76] besteht und auf einem exakten physikalischen Modell basiert. Nur dadurch lässt sich ausschließen, dass die bei Merocyaninen ausgeprägten Schwingungsprogressionen nicht willkürlich einem Monomer- oder Dimeranteil zugerechnet werden. Ferner werden auch verbotene bzw. schwach erlaubte Übergänge erfasst, selbst wenn deren Beiträge zum größten Teil von der erlaubten Dimerbande überdeckt sind.[3]

Außer dem betrachteten Gleichgewichtsmodell und dem Massenerhalt werden keinerlei Nebenbedingungen benötigt. Die einzigen Eingabeparameter sind die aufgenommenen UV/Vis-Spektren und die Einwaagekonzentrationen. Als Ergebnis liefert die Anpassung neben der Gleichgewichtskonstante auch die spektralen Daten für reines Monomer und Dimer. Letzteres beinhaltet dabei auch eine eventuell auftretende verbotene Bande.

Unter der Annahme, dass sich keine höheren Aggregate, wie Trimere oder Tetramere bilden, lässt sich das Monomer-Dimer Gleichgewicht auf einfache Art beschreiben:

$$2\,\mathrm{M} \underset{}{\overset{K_\mathrm{D}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D} \tag{2.22}$$

[3] Eine kommerzielle Lösung stellt das Programm SPECFIT/32 der Firma BioLogic dar.

M bezeichnet hierbei das Monomer des Farbstoffs, D das aus zwei Monomer-Einheiten gebildete Dimer und K_D die Gleichgewichtskonstante der betrachteten Dimerisierungsreaktion, die folgendermaßen definierbar ist:

$$K_D = \frac{c_D}{c_M^2} \tag{2.23}$$

Eine UV/Vis-Bande stellt nun die Gesamtabsorption der Farbstofflösung als Summe aller beteiligten dekadischen Absorptionskoeffizenten $a_i = \varepsilon_i \cdot c_i$ dar.

$$\bar{a} = \sum_i a_i = \sum_i \left(\varepsilon_i c_i\right) \quad \text{mit } i = M, D \tag{2.24}$$

Dividiert man (2.24) durch die bekannte Einwaagekonzentration der Lösung, so erhält man den mittleren molaren dekadischen Absorptionskoeffizient als Funktion der gesuchten molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε_M und ε_D sowie der Gleichgewichtskonzentrationen c_M und c_D von Monomer und Dimer.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{c_0} \left(\varepsilon_M c_M + \varepsilon_D c_D\right) \tag{2.25}$$

Die Gleichgewichtskonzentration des Dimeren kann direkt aus der Gleichung des Massenerhalts (2.26) bezogen werden.

$$c_0 = c_M + 2c_D \tag{2.26}$$

$$c_D = \frac{1}{2}\left(c_0 - c_M\right) \tag{2.27}$$

Durch Einsetzen von (2.27) in (2.23) erhält man eine quadratische Gleichung, deren positive Lösung ein physikalisch sinnvolles Ergebnis für die Gleichgewichtskonzentration des Monomers darstellt.

$$c_M = \underset{(-)}{+} \frac{1}{4K_D}\left(\sqrt{8c_0K_D + 1} - 1\right) \tag{2.28}$$

Setzt man die (2.27) und (2.28) in (2.25) ein, enthält der Ausdruck mit K_D, ε_M und ε_D nur noch drei anstatt vier Unbekannte.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{8c_0K_D}\left[\left(\varepsilon_D - 2\varepsilon_M\right) - \left\{\left(\varepsilon_D - 2\varepsilon_M\right)\sqrt{1+8c_0K_D}\right\} + 4c_0K_D\varepsilon_D\right] \tag{2.29}$$

Die Anpassung wird zu Beginn jedes Durchlaufs mit einem Wert für Gleichgewichtskonstante K_D vorbesetzt, woraus sich nach (2.28) und (2.27) die Monomer- und Dimer-Konzentrationen c_M und c_D ergibt. Die gleichzeitige multilineare Anpassung über alle eingelesenen $\bar{\varepsilon}$-Spektren bei allen gemessenen Wellenzahlen liefert im Ergebnis die Werte für ε_M und ε_D, womit für jede Einwaagekonzentration c_i ein theoretisches Spektrum $\bar{\varepsilon}_i^{th}$ nach Gleichung (2.25) berechnet wird. Danach wird die Summe über das Quadrat der Differenzen zwischen theoretischem und experimentellem Spektrum berechnet und durch die Anzahl der Spektren geteilt. Dieser, als Fehlerquadratsumme oder Güteparameter χ^2 bekannte Wert, sollte bei einer guten Approximation minimal werden, d.h. die Iteration wird solange fortgesetzt, bis sich ein scharfes Residuum ergibt. Die dazu gehörige Gleichgewichtskonstante K_D, zusammen mit den Absorptionsspektren für das reine Monomer und Dimer ε_M und ε_D, stellen dann das Ergebnis der Anpassung dar.

Zur Berechung werden mindestens drei Spektren benötigt, da die nicht-linearen Regression algorithmisch bedingt immer einen Satz unabhängiger Variablen mehr benötigt, als Basisfunktionen (hier: c_M und c_D) vorhanden sind.[76] In der Praxis sollten dagegen nicht weniger als fünf Konzentrationen zur Eingabe verwendet werden, damit der Fehler möglichst gering bleibt. Weiterhin ist es vorteilhaft den Konzentrationsbereich so auszuwählen, dass im verdünnesten Fall der Anteil an Monomer dominiert (> 80%) und bei der geringsten Verdünnung der Anteil an Dimer überwiegt (> 80 %). Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn der Reziprokwert der Dimerisierungskonstante $1/K_D$ im Bereich UV/Vis-spektroskopisch detektierbarer Konzentrationen liegt. Da keine Eingangsbedingung an die spektralen Daten gestellt wird, empfiehlt es sich Spektren mit schlechtem Signal/Rauschen-Verhältnis vorzuglätten. Eine sorgfältig durchgeführte Glättung beeinträchtigt in keiner Weise die Güte des Ergebnisses.

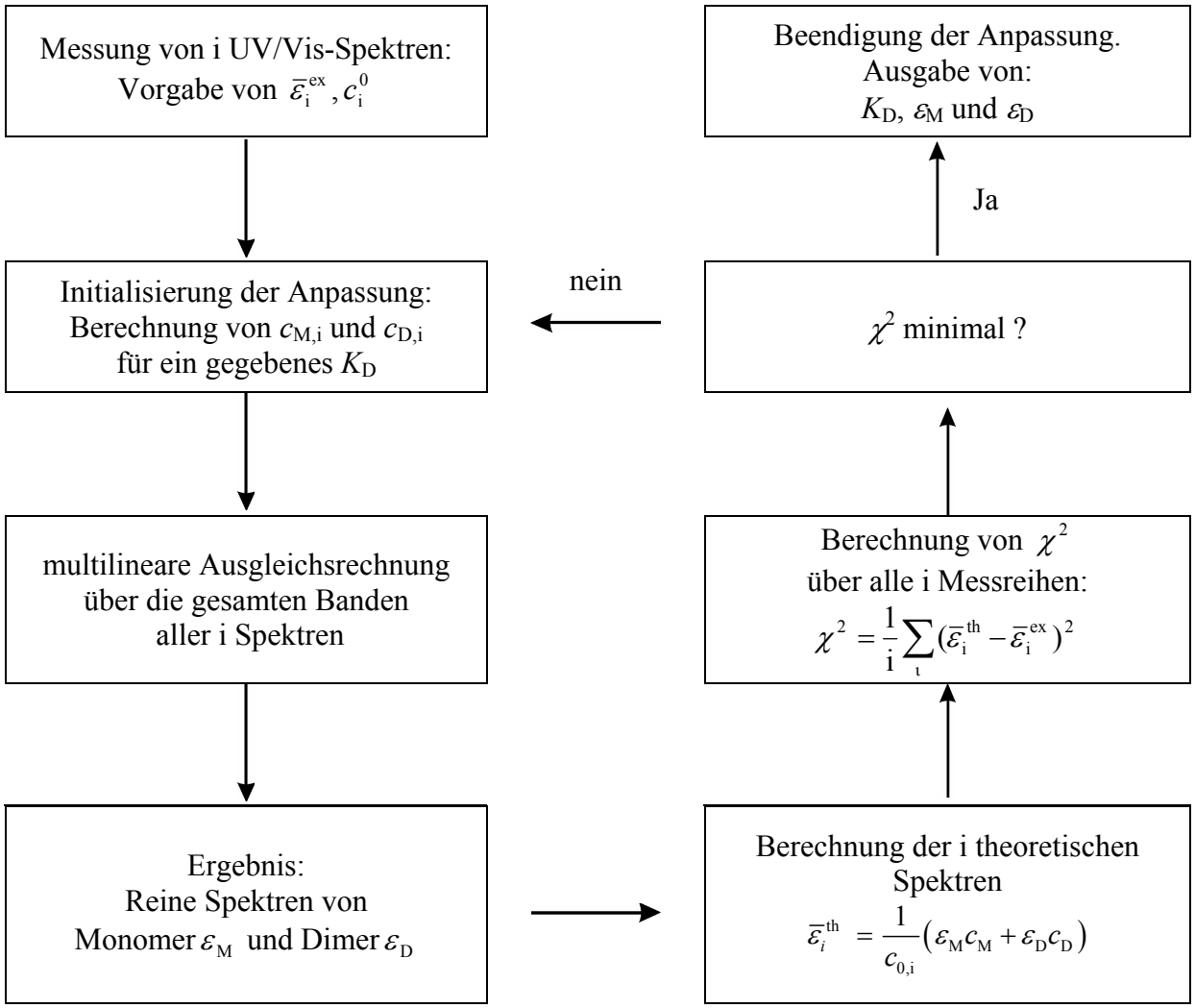


Abbildung 11: Schema der Berechnung von K_D, ε_M und ε_D durch spektrale Zerlegung von konzentrationsabhängig gemessenen UV/Vis-Spektren im Programm MD-Fit.

2.4.2 Bestimmung der thermodynamischen Größen

Mit Hilfe der Dimerisierungskonstanten kann die freie Standard-Dimerisierungsenergie $\Delta_D G°$ berechnet werden. Führt man das unter 2.4.1 vorgestellte Verfahren bei verschiedenen Temperaturen durch, lassen sich ferner aus der Temperaturabhängigkeit der Aggregationskonstante (Van't Hoff'sche Reaktionsisobare) die Standard-Dimerisierungsenthalpie $\Delta_D H°$ und die Standard-Dimerisierungsentropie $\Delta_D S°$ ermitteln[35].

$$\Delta_D G° = -RT \ln K_D \tag{2.30}$$

$$\Delta_D H° = -R\left(\frac{d \ln K_D}{d(1/T)}\right)_p \tag{2.31}$$

$$\Delta_D S° = \frac{\Delta_D H° - \Delta_D G°}{T} \tag{2.32}$$

2.5 Bestimmung physikalischer Eigenschaften mit elektrooptischen Absorptionsmessungen

Bei den elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) werden Chromophor-Lösungen in einem starken, äußeren elektrischen Feld mit polarisationsabhängiger UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dabei lassen sich grundsätzlich drei verschiedene Effekte beobachten:[77]

1. Der Orientierungseffekt: Aus der Wechselwirkung des effektiven Dipols $\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g$ und der effektiven anisotropen Polarisierbarkeit $\bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g$ der gelösten Moleküle im Grundzustand resultiert eine Feldabhängigkeit der Orientierungsverteilung. Es kommt zu einer Vorzugsorientierung der Moleküle und damit der Übergangsmomente. Je nach Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichtes relativ zu dieser Vorzugsorientierung wird die Absorption verstärkt oder geschwächt (Elektrodichroismus). Aus der Quantifizierung dieses Effektes erhält man Informationen über die Größe des Grundzustandsdipols (bzw. der Polarisierbarkeitsanisotropie) und über die Orientierung des Übergangsdipols relativ zum Grundzustandsdipol im molekülfesten Koordinatensystem.
2. Bandenverschiebungseffekt: Das statische elektrische Feld E_0 führt durch die Wechselwirkungsenergie $\boldsymbol{W} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E}_0$ zu einer Störung der an der Absorption beteiligten Zustände. Je nachdem ob der Dipol des Grundzustandes $\boldsymbol{\mu}_g$ oder der des Anregungszustandes $\boldsymbol{\mu}_a$ größer ist, führt dies zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand und damit zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Absorptionswellenzahl. Durch Auswertung der Elektrochromie (dem analogen der Solvatochromie) kann die Dipoländerung bei der elektronischen Anregung berechnet werden.
3. Feldabhängigkeit des Übergangsdipols: Im elektrischen Feld kann der Übergangsdipol analog zum Grundzustandsdipol in einer Reihe entwickelt werden. Die damit verbundene Veränderung des Absorptionsvermögens mit dem elektrischen Feld kann in Form von Übergangspolarisierbarkeiten erster und zweiter Ordnung diskutiert werden. Diese werden in günstigen Fällen bei der Auswertung ebenfalls zugänglich.

Oft wird die Orientierung der Dipole im molekülfesten Koordinatensystem durch die Symmetrie des Moleküls eingeschränkt. Bei Verbindungen der Punktgruppe C_{2v} kann das

Übergangsdipolsdipolmoment nur parallel oder senkrecht zum Grundzustandsdipol orientiert sein. Bei diesen Molekülen erlaubt die EOAM eine einfache Klassifizierung der Absorptionsbanden in Parallel- und Senkrechtbanden. Die weitergehende Ausarbeitung der Theorie soll hier nicht ausgeführt werden. In dieser Arbeit wird eine durch Wortmann[78] gegebene Darstellung der relativen Feldabhängigkeit des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{\nu})$ von einem statischen elektrischen Feld E_b als Messgröße der L der EOAM verwendet:

$$L(\varphi,\tilde{\nu}) = \frac{\varepsilon^E(\varphi,\tilde{\nu}) - \varepsilon(\tilde{\nu})}{\varepsilon(\tilde{\nu})} \frac{1}{(E_b)^2} \tag{2.33}$$

Hierin beschreibt $\varepsilon^E(\varphi,\tilde{\nu})$ den molaren dekadischen Absorptionskoeffizient im elektrischen Feld und φ der Winkel zwischen der Richtung des angelegten Feldes und dem Polarisationsvektor des eingestrahlten Lichts. Die Messgröße L ist in der vereinfachten Form von Gleichung (2.33) nur noch eine Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und des Winkels φ, der in der verwendeten Apparatur nur den Wert 90° für die senkrechte und 0° für die parallele Polarisation annimmt. Zur Berechung der molekularen Eigenschaften wird L als multilineare Gleichung wie folgt dargestellt:

$$L = L(\varphi,\tilde{\nu}) = Dr + \frac{1}{6}Es + Frt + Gst + Hru + Isu\,, \tag{2.34}$$

Hierin bedeuten r und s Funktionen des Winkels φ zwischen statischem und optischem elektrischen Feld, die aus der Berechnung des Orientierungseffekts resultieren:

$$r = r(\varphi) = \frac{1}{5}(2 - \cos^2\varphi) \tag{2.35}$$

$$s = s(\varphi) = \frac{1}{5}(3\cos^2\varphi - 1) \tag{2.36}$$

Die Funktionen t und u werden durch die numerische erste und zweite Ableitung des Absorptionsspektrums erhalten. Zur Auswertung führt man eine multilineare Regression der gemessenen L-Werte als abhängige Variable gegen die unabhängigen Variablen der rechte Seite von Gleichung (2.34) durch, wodurch die Regressionskoeffizienten D, E, F, G, H und I quantifiziert werden. Im Einzelnen werden dabei folgende Zusammenhänge ausgenutzt.

$$D = \frac{1}{\mathrm{k_B}T} \boldsymbol{R}^{(1)} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_{\mathrm{g}} + S^{(1)} \tag{2.37}$$

$$\begin{aligned} E = {} & \frac{1}{(\mathrm{k}T)^2}\left[3\left(\boldsymbol{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g\right)^2 - \left(\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}^g\right)^2\right] + \\ & + \frac{1}{\mathrm{k}T}\left[3\left(\boldsymbol{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g \cdot \boldsymbol{m}\right) - \mathrm{sp}\left(\bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g\right)\right] + \frac{3}{\mathrm{k}T} \boldsymbol{R}^{(2)} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g + 3S^{(2)} \end{aligned} \tag{2.38}$$

$$F = \frac{1}{\mathrm{k}T}\left(\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}\right) + \frac{1}{2}\mathrm{sp}\left(\Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}_g\right) + \boldsymbol{R}^{(1)} \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}} \tag{2.39}$$

$$G = \frac{1}{\mathrm{k}T}\left(\boldsymbol{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g\right)\left(\boldsymbol{m} \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}\right) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{m} \cdot \Delta\bar{\bar{\alpha}}_g \cdot \boldsymbol{m}) + \frac{1}{2}\boldsymbol{R}^{(2)} \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}} \tag{2.40}$$

$$H = \left(\Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}\right)^2 \tag{2.41}$$

$$I = \left(\boldsymbol{m} \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}\right)^2 \tag{2.42}$$

Dabei ist $\boldsymbol{m}$ der Einheitsvektor in Richtung des Übergangsdipolmoments $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}$ im molekülfesten Koordinatensystem, $\Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}$ die Änderung des effektiven Dipols und $\Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\alpha}}}$ die Änderung der Polarisierbarkeit beim Übergang in den Anregungszustand. Unter der Annahme, dass $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{g}}$, $\Delta\boldsymbol{\mu}$ und $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}$ parallel liegen, werden die dipolaren Summanden in den Koeffizienten F und G entsprechend $\left(\boldsymbol{m} \cdot \bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g\right)\left(\boldsymbol{m} \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}\right) = \left(\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}_g \cdot \Delta\bar{\bar{\boldsymbol{\mu}}}\right)$ gleich. Unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeitsbeiträge gilt sogar $F = G$. Die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsdipols $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}$ wird durch die Skalare $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ sowie durch die Vektoren $\boldsymbol{R}^{(1)}$ und $\boldsymbol{R}^{(2)}$ beschrieben:

$$S^{(1)} = \left|\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}\right|^{-2}\left(\mathrm{sp}\left(\tilde{\boldsymbol{\alpha}}_{\mathrm{ag}} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{ag}}\right) + \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}} \cdot {}^1\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{ag}}\right) \tag{2.43}$$

$$S^{(2)} = \left|\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}\right|^{-2}\left(\mathrm{sp}^2\left(\alpha_{\mathrm{ag}}\right) + \mathrm{sp}\left(\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{ag}} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{ag}}\right) + 2\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}} \cdot {}^2\boldsymbol{\beta}_{\mathrm{ag}}\right) \tag{2.44}$$

$$\boldsymbol{R}^{(1)} = 2\left|\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}\right|^{-2} \tilde{\boldsymbol{\alpha}}_{\mathrm{ag}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}} \tag{2.45}$$

$$\boldsymbol{R}^{(2)} = 2\left|\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}}\right|^{-2}\left(\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{ag}} + \mathrm{sp}(\alpha_{\mathrm{ag}}) \cdot \mathbf{1}\right) \cdot \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ag}} \tag{2.46}$$

Hierbei ist $\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{ag}}$ die Übergangspolarisierbarkeit und ${}^1\beta_{\mathrm{ag}}$ bzw. ${}^2\beta_{\mathrm{ag}}$ sind Vektorteile der Übergangspolarisierbarkeit zweiter Ordnung. Aus dem Satz der sechs Koeffizienten können

die molekularen Parameter μ_g und $\Delta\mu$ unter Beachtung der gemachten Annahmen berechnet werden.

$$\mu_g = \mathrm{k}T\left(\frac{E-6D}{2}\right)^{1/2} \tag{2.47}$$

$$\Delta\mu = \frac{(F+G)/2}{\left(\mu_g/(\mathrm{k}T)\right)+\left(\mathrm{k}TD/\mu_g\right)} \tag{2.48}$$

Die Auftragung der als Absorptionsanisotropie L_p bezeichneten Linearkombination

$$L_\mathrm{p}(\tilde{\nu}) = 6L(0°,\tilde{\nu}) - 3L(90°,\tilde{\nu}) \approx E - 6D \approx 2\mu_g^2/(\mathrm{k}T)^2 \tag{2.49}$$

gegen die Wellenzahl erlaubt eine Kontrolle der gemachten Näherungen. Ein konstanter Wert dieser Linearkombination deutet das Vorhandensein einer isolierten, parallel zum Grundzustandsdipolmoment μ_g polarisierten Elektronenanregungsbande an. Diese Grundvoraussetzung muss für die Auswertung des UV/Vis- sowie des EOAM-Spektrums nach dem Zweizustandsmodell zwingend erfüllt sein.

2.6 Stationäre Fluoreszenz: Darstellung von Emissionsspektren

In der Regel werden Fluoreszenzspektren zusammen mit den entsprechenden UV/Vis-Spektren in einer Darstellung aufgetragen. Daran können Aspekte wie Intensität, spektrale Lage und Bandenform diskutiert werden. Dennoch können die Spektren beider optischen Übergänge nicht ohne weiteres auf diese Weise dargestellt werden.

Betrachtet man zunächst die Änderungen der Teilchenzahl durch die folgenden drei Prozesse:

Induzierte Absorption
$$+\frac{\mathrm{d}N_{12}}{\mathrm{d}t} = N_1 \cdot B_{12} \cdot \rho(\nu) \tag{2.50}$$

Induzierte Emission
$$-\frac{\mathrm{d}N''_{21}}{\mathrm{d}t} = N_2 \cdot B_{21} \cdot \rho(\nu) \tag{2.51}$$

Spontane Emission
$$-\frac{\mathrm{d}N'_{21}}{\mathrm{d}t} = N_2 \cdot A_{21} \tag{2.52}$$

Hierbei steht der Index 1 für den Grundzustand mit N_1 Teilchen und der Energie E_1, während der Index 2 den mit N_2 besetzten Anregungszustand mit der Energie E_2 bezeichnet. Weiterhin steht B_{12} für den Einsteinkoeffizient der Absorption, B_{21} der induzierten und A_{21} der spontanen Emission, $\rho(\nu)$ die spektrale Energiedichte der Strahlung bei der Frequenz der Übergangs ν. Die Einsteinkoeffizienten sind, als Gewichtungsfaktoren, ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit (Intensität) des jeweiligen Prozesses. Aufnahme und Abgabe von Energie im Strahlungsfeld sind die gleichen Vorgänge, lediglich in umgekehrter Richtung, wodurch die Einsteinkoeffizienten B_{12} und B_{21} gleich sind und daher gilt:

$$\mathrm{d}N_{12} = \mathrm{d}N'_{21} + \mathrm{d}N''_{21} \tag{2.53}$$

Durch Gleichsetzen von (2.50) bis (2.52) ergibt sich der folgende Ausdruck für das Strahlungsgleichgewicht:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12} \cdot \rho(\nu)}{A_{21} + B_{21} \cdot \rho(\nu)} = \frac{\mathrm{e}^{\left(-\frac{E_2}{\mathrm{k}T}\right)}}{\mathrm{e}^{\left(-\frac{E_1}{\mathrm{k}T}\right)}} \tag{2.54}$$

Die rechte Seite von (2.54) ist die Boltzmann-Verteilung für das Verhältnis der Besetzungszahlen, die sich zum folgenden Ausdruck mit $\Delta E = \mathrm{h}\nu$ vereinfachen lässt.

$$1 - e^{-\frac{\mathrm{hc}}{\mathrm{k}T}} = -\frac{A_{\mathrm{nm}}}{B_{\mathrm{nm}} \cdot \rho(\nu)} \tag{2.55}$$

Die spektrale Energiedichte lässt sich für das Modellsystem des schwarzen Strahlers wie folgt darstellen:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi c^{-3}\nu^3}{\mathrm{e}^{\left(\frac{\mathrm{h}\nu}{\mathrm{k}T}\right)} - 1} \tag{2.56}$$

Das Einsetzen dieses Ausdrucks in (2.55) liefert nach Umstellung und mit $\nu = \mathrm{c}\,\tilde{\nu}$ den Zusammenhang zwischen den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission A_{nm} und dem der induzierten Emission B_{nm}:

$$A_{21} = 8\pi\mathrm{h}\,\tilde{\nu}^3 B_{12} = \tau_0^{-1} \tag{2.57}$$

Diese, von Einstein gegebene Gleichung[79], stellt nicht nur die Verbindung zwischen den beiden Koeffizienten her, sondern ist gleichzeitig ein Ausdruck für die natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ_0. Gleichung (2.57) gilt dabei streng genommen nur für atomare Übergänge mit schmalbandigen Absorptionsbanden, deren Fluoreszenz die gleiche Wellenlänge, wie die Absorption besitzt (Resonanzfluoreszenz). Strickler und Berg haben 1962 eine allgemeinere Form dieser Gleichung abgeleitet, die auch auf polyatomare Moleküle anwendbar ist: [80]

$$\frac{1}{\tau_0}\int \frac{\Phi(\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}})}{\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}}^3}\mathrm{d}\,\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}} = 2.881 \cdot 10^{-9} n^2 \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_{\mathrm{abs}})}{\tilde{\nu}_{\mathrm{abs}}}\mathrm{d}\,\tilde{\nu}_{\mathrm{abs}} \tag{2.58}$$

Hierin bedeutet $\Phi(\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}})$ die spektrale Photonenstromdichte und n der Brechungsindex der Lösung. Die rechte Seite von (2.58) ist der integralen Absorption aus Gleichung (3.1) äquivalent und skaliert mit der Intensität der Absorption, während die linke Seite die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität eines Fluoreszenzübergangs quantitativ beschreibt. Möchte man also Absorption und Fluoreszenzspektren in einer Darstellung diskutieren, so ist aber darauf zu achten, dass die Absorptionsspektren durch die Wellenzahl und die Fluoreszenzspektren durch deren dritte Potenz geteilt werden.

Bei der Messung der Fluoreszenz muss zusätzlich beachtet werden, dass die spektrale Photonenstromdichte pro Wellenlängenintervall und nicht, wie in (2.58) gefordert, pro Wellenzahlenintervall aufgenommen werden. Der Zusammenhang zwischen der

wellenzahlenbezogenen und wellenlängenbezogenen Photonenstromdichte ist wie folgt gegeben:

$$\Phi(\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}})\,\mathrm{d}\,\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}} = \left|\frac{1}{\tilde{\nu}^2}\Phi(\lambda_{\mathrm{fl}})\,\mathrm{d}\lambda_{\mathrm{fl}}\right| \tag{2.59}$$

Setzt man (2.59) in (2.58) ein, so findet man den in dieser Arbeit durchgängig benutzten Zusammenhang mit der inversen fünften Potenz der Wellenzahl. Ferner werden die gemeinsam abgebildeten Spektren auf Eins normiert, da sich die Intensitäten von Absorption und Emission um etwa fünf bis sechs Größenordnungen unterscheiden.

$$\frac{1}{\tau_0}\int\frac{\Phi(\lambda_{\mathrm{fl}})}{\tilde{\nu}_{\mathrm{fl}}^5}\mathrm{d}\lambda_{\mathrm{fl}} = 2.881\cdot 10^{-9}\,n^2\int\frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_{\mathrm{abs}})}{\tilde{\nu}_{\mathrm{abs}}}\mathrm{d}\,\tilde{\nu}_{\mathrm{abs}} \tag{2.60}$$

2.7 Fluoreszenz-Lebendauerbestimmung in der Frequenzdomäne

Die Fluoreszenz-Lebensdauer ist eine der wichtigsten Eigenschaften eines Fluorophors. Man unterscheidet dabei zwischen der natürlichen Lebensdauer τ_0 und der tatsächlichen Lebensdauer τ. Die natürliche Lebensdauer eines Fluorophors kann bei Kenntnis des Brechungsindex der Lösung sowie des Absorptions- und Emissionsspektrums nach Gleichung (2.58) berechnet werden. Sie beschreibt die Zeit, die ein Molekül im statistischen Mittel im angeregten Zustand verweilt, wenn keine strahlungslosen Prozesse an der Desaktivierung beteiligt sind.[81] In einem System aus einer großen Anzahl von Teilchen lässt sich die Emission durch ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beschreiben:

$$I = I_0\,\mathrm{e}^{-k_0 t} \tag{2.61}$$

Hierin bedeutet $k_0 = \tau_0^{-1}$ die Geschwindigkeitskonstante der Emission. Die natürliche Lebensdauer τ_0 ist nahezu temperaturunabhängig, wird jedoch in gewissem Maße von der Umgebung beeinflusst. So kann die natürliche Lebensdauer beispielsweise durch Lösungsmitteleffekte verändert werden.[82] Jeder neben der spontanen Emission ablaufende Prozess führt zu einer Verkürzung der beobachtbaren tatsächlichen Lebensdauer τ, relativ zu der natürlichen Lebensdauer τ_0. Für diese gilt:

$$\tau = \frac{1}{k_0 + k_{\mathrm{nr}}} \tag{2.62}$$

Hierbei bezeichnet k_{nr} die Summe der Ratekonstanten aller strahlungslosen Nebenprozesse, wie strahlungslose Desaktivierung (Selbstlöschung), Innere Umwandlung, Interkombinationsübergänge, Phosphoreszenz, Quenching (Fremdlöschung).
Bei Messungen in der Frequenzdomäne wird die Probe mit intensitätsmoduliertem Licht angeregt. Die daraus resultierende Emission ist ebenfalls intensitätsmoduliert, jedoch unterscheidet sie sich durch Phasenverschiebung und Demodulation. Die resultierende, zeitabhängige Emission als Impuls-Antwort-Funktion kann durch ein multiexponentielles Modell dargestellt werden:

$$I(t) = \sum_{i} \alpha_i \, e^{-t/\tau_i} \tag{2.63}$$

Dabei ist es durchaus möglich, dass mehrere voneinander unabhängige Spezies zur zeitabhängigen Gesamtintensität der Emission $I(t)$ beitragen. Dem wird dadurch Rechnung getragen, dass die Gesamtintensität als Summe über alle Teilbeiträge berechnet wird. Hierbei stellen die α_i die präexponentiellen Gewichtungsfaktoren der Fluorophore mit der tatsächlichen Lebensdauer τ_i dar. Der fraktionelle Beitrag f_i jeder einzelnen fluoreszierenden Einheit zur Intensität $I(t)$ kann dann mit der folgenden Beziehung berechnet werden.

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_{j} \alpha_j \tau_j} \tag{2.64}$$

Abhängig vom jeweiligen Verlauf des Intensitätsabfalls können die Werte von α_i und τ_i direkte oder indirekte molekulare Bedeutung haben: So sind z. B. τ_i die Zerfallszeiten und f_i die anteiligen Beiträge jedes Fluorophors in einer Mischung zweier Fluorophore zur Gesamtemission. Treten jedoch Prozesse wie Quenching oder eine Abstandsänderung bei Energieübertragungsreaktionen (FRET) zwischen Donor-Akzeptor-Einheiten auf, so greift das oben beschriebene multiexponentielle Modell nicht mehr exakt, kann jedoch näherungsweise angewandt werden.
Bei Messungen in der Frequenzdomäne mit intensitätsmoduliertem Licht erfolgt die Emission auf Grund der Zeitverzögerung phasenverschoben relativ zur modulierten Anregung. Diese Phasenverschiebung φ_ω nimmt von 0° bis 90° mit zunehmender Modulationsfrequenz ω zu. Des Weiteren tritt eine Demodulation der Emission auf, welche mit dem Faktor m_ω beschrieben wird. Der Faktor nimmt von Eins bis Null mit zunehmender Modulation ab.

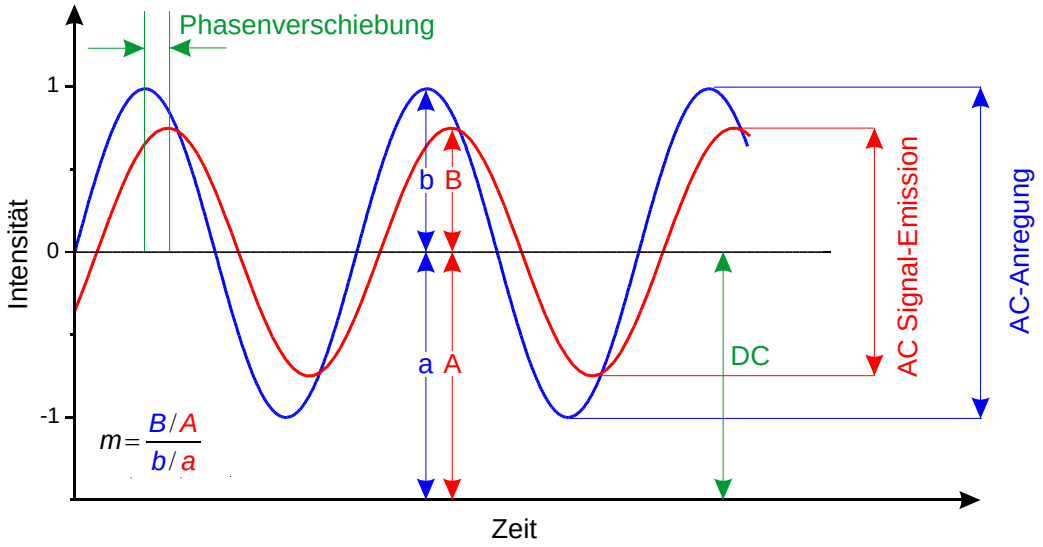


Abbildung 12: Verhältnis der intensitätsmodulierten Anregung (blau) zu Phase und Modulation der Fluoreszenz (rot); A und B: DC und AC Komponente der Probe, a und b: DC und AC-Komponente der Referenz. Der Quotient aus (B / A) / (b /a) entspricht der Modulation.

Für einen monoexponentiellen Zerfall ist der Zusammenhang zwischen Phasenverschiebung bzw. Modulation und der Lebensdauer gegeben durch:

$$\tan \varphi_\omega = \omega \cdot \tau \tag{2.65}$$

$$m_\omega = (1 + \omega^2 \cdot \tau^2)^{1/2} \tag{2.66}$$

Treten jedoch mehr als zwei voneinander unabhängige Zerfallszeiten auf, wird ein multiexponentielles Näherungsverfahren verwendet, da der einfache Zusammenhang zwischen Phasenverschiebung bzw. Modulation und der Zerfallszeit nicht mehr ausreicht.

Die Analyse der Messungen von Intensitätsabfällen in der Frequenzdomäne geschieht mit einem Least-Square-Verfahren. Dabei werden die gemessenen Daten mit einem mathematischen Modell verglichen und dessen Parameter so lange variiert, bis eine minimale Abweichung zu den Messergebnissen erhalten wird. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Sinus- und Kosinustransformation der Messdaten des Intensitätsabfalls.

$$N_\omega = \left(\int_0^\infty I(t) \, \sin \omega t \, \mathrm{d}t \right) \cdot \left(\int_0^\infty I(t) \, \mathrm{d}t \right)^{-1} \tag{2.67}$$

$$D_\omega = \left(\int_0^\infty I(t) \, \cos \omega t \, \mathrm{d}t \right) \cdot \left(\int_0^\infty I(t) \, \mathrm{d}t \right)^{-1} \tag{2.68}$$

Hierbei ist ω die modulierte Kreisfrequenz (2π-faches der Modulationsfrequenz). Der Term $\int_0^\infty I(t)\,\mathrm{d}t$ im Nenner dient der Normierung über die Intensität der Probe. Auch bei sehr komplexen Zerfällen ist es angemessen, diese durch eine Summe von Exponentialfunktionen anzunähern.[81] Bei Nichtexponentiellen Abnahmen kann man daher von einer Integration auf eine Summation über die Exponentialfunktionen übergehen:

$$N_\omega = \left(\sum_i \frac{\alpha_i \omega \tau_i^2}{(1+\omega^2\tau_i^2)}\right)\cdot\left(\sum_i \alpha_i \tau_i\right)^{-1} \tag{2.69}$$

$$D_\omega = \left(\sum_i \frac{\alpha_i \tau_i}{(1+\omega^2\tau_i^2)}\right)\cdot\left(\sum_i \alpha_i \tau_i\right)^{-1} \tag{2.70}$$

Die berechneten, frequenzabhängigen Werte von Phasenwinkel ($\varphi_{c\omega}$) und Demodulation ($m_{c\omega}$) sind gegeben durch:

$$\tan\varphi_{c\omega} = N_\omega / D_\omega \tag{2.71}$$

$$m_{c\omega} = (N_\omega^2 + D_\omega^2)^{1/2} \tag{2.72}$$

Hierbei steht der Index „c“ (von engl. calculated) für die nach dem Modell berechneten Werte. Die Parameter α_i und τ_i werden solange variiert, bis die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten erreicht wird. Auskunft darüber gibt der Güteparameter χ_R^2, der in diesem Fall minimal wird.

$$\chi_R^2 = \frac{1}{\nu}\sum_\omega\left[\frac{\varphi_\omega - \varphi_{c\omega}}{\delta\varphi}\right]^2 + \frac{1}{\nu}\sum_\omega\left[\frac{m_\omega - m_{c\omega}}{\delta m}\right]^2 \tag{2.73}$$

Die Anzahl der Messpunkte gibt ν wieder, $\delta\phi$ bezeichnet die experimentell ermittelten Fehler für die Phasenverschiebung und δm die Abweichungen der Werte für Modulation. Die Richtigkeit eines gewählten Modells wird aufgrund der Werte für χ_R^2 bewertet. Für ein angemessenes Modell sollte χ_R^2 ungefähr eins sein. Ist der Wert für χ_R^2 größer eins, kann eventuelles Rauschen die Ursache für die Abweichung bedeuten. Ansonsten gilt es die Messung zu verwerfen und oder ein anderes Modell zu wählen.

3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Methoden und Messgeräte, die zur Untersuchung der Substanzen zum Einsatz kamen, vorgestellt. Danach wird auf das Screening-Verfahren eingegangen, mit dessen Hilfe aus der Fülle der zur Verfügung gestellten Farbstoffe diejenigen Chromophore mit Aggregationsneigung ausgewählt werden konnten. Eine Übersicht der eingesetzte EDV-Technik und Computerprogramme schließt das Kapitel ab.

3.1 UV/Vis Spektroskopie

Bei Einwaagen unter 20 µg wurde eine Ultramikrowaage Modell SC2 von der Firma Sartorius eingesetzt. Alle anderen Wägungen wurden mit Hilfe einer Mikrowaage Modell MC21S vom selben Hersteller durchgeführt. Für die konzentrationsabhängigen UV/Vis Untersuchungen wurden Stammlösungen der Chromophore hergestellt, die mittels eines Septums verschlossen und unter Lichtausschluss gehandhabt wurden. Daraus wurden die gewünschten Lösungen geringerer Konzentration gravimetrisch erhalten, um den systematischen Fehler zu minimieren.

Die optischen Absorptionsmessungen wurden mit dem Zweistrahl-Photometer Lambda 900 von der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Der Hersteller gibt die Genauigkeit der Wellenlängeneinstellung mit ±0.08 für den UV/Vis Bereich an. Die photometrische Genauigkeit beträgt ±0.003 bei einer Extinktion von 1. Die Messungen erfolgten bei einer spektralen Bandbreite von 0.2 nm und in Schritten von 0.2 nm. Als Messzellen wurden Suprasil-Quarzglasküvetten in verschiedenen Schichtdicken verwendet. Die Temperatur wurde über einen Thermostaten der Firma Lauda (Modell Ecoline E 206) bei 298 K konstant gehalten. Alle Spektren wurden in 1,4-Dioxan gemessen, welches über Natrium getrocknet und frisch destilliert wurde.

Durch Integration des Absorptionsspektrums über einen isolierten Übergang $|a\rangle \leftarrow \langle g|$ resultiert der Betrag des Übergangsdipolmoments:

$$\int_{\text{Bande}} \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \mathrm{d}\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 \mathrm{N_A}}{3\ln(10)\mathrm{hc}\varepsilon_0} \left|\mu_{\mathrm{ag}}\right|^2 \tag{3.1}$$

3.2 Elektrooptische Absorptionsspektroskopie (EOA)

Die Apparatur zur Durchführung der elektrooptischen Absorptionsmessungen wurde in den Arbeiten von Baumann[83, 84] und Böhm[85] ausführlich beschrieben. Abbildung 13 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Apparatur. Die Anordnung der optischen Elemente entspricht dem eines Einstrahl-Absorptionsspektrometers. Aus dem Licht der Xenonlampe XL, deren Wärmestrahlung zum Schutz des nachfolgenden Doppelprismen-Monochromators (MO) durch einen Wärmefilter (WF) abgeschirmt ist, wird durch den Monochromator die jeweils gewünschte Wellenlänge selektiert. Die spektrale Bandbreite wird bei etwa 1 nm konstant gehalten. Der Polarisator (PO) vor der Messzelle erzeugt linear polarisiertes Licht, dessen Polarisationsrichtung parallel oder senkrecht zum elektrischen Feld in der Zelle (MZ) eingestellt werden kann. Der Grundkörper der Messzelle besteht aus Teflon, der Elektrodenabstand beträgt 3 mm, die durchstrahlte Schichtdicke der Zelle beträgt 30 mm. An die Elektroden wird eine Gleichhochspannung von $U_g \approx 22000$ V und eine Wechselhochspannung mit einer Amplitude von $U_w \approx 10000$ V angelegt (HV). Mit dem Photomultiplier (PO) wird das optische Signal erfasst und in einen der Photonenstromdichte proportionalen elektrischen Strom konvertiert, der wiederum in einem Vorverstärker (SSV) in eine verstärkte Spannung umgewandelt wird.

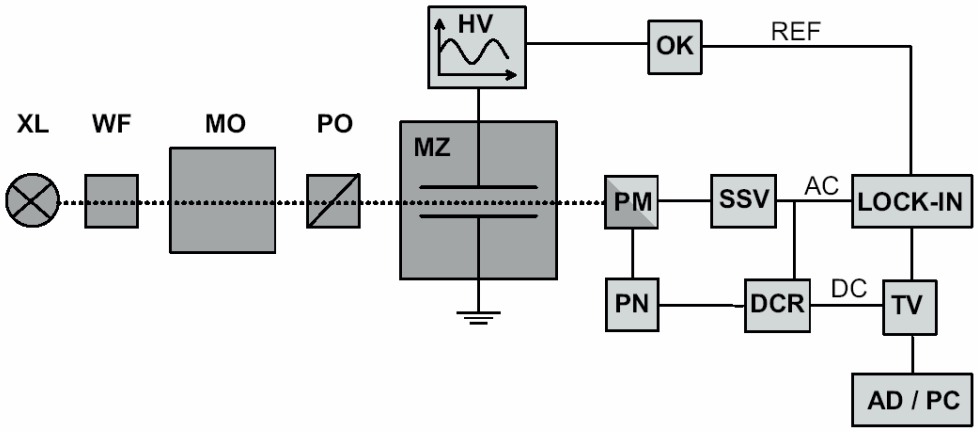


Abbildung 13: Skizze der Messanordnung für elektrooptische Absorptionsmessungen.[86] XL: Xenonlampe, WF: Wärmefilter, MO: Monochromator, PO: Polarisator, HV: Hochspannungsversorgung, MZ: Messzelle, PM: Photomultiplier, SSV: Vorverstärker, DCR: DC-Regeleinheit, PN: geregelte Photomultiplier-Spannungsversorgung, OK: Optokoppler, LOCK-IN: Lock-In-Verstärker, TV: Trennverstärker, AD / PC: PC mit Analog-Digital Wandler.

Das Photomultipliersignal wird im Vorverstärker mittels eines Tiefpassfilters in ein moduliertes und ein unmoduliertes Gleichspannungssignal aufgetrennt. Der Gleichspannungsanteil des Messsignals dient als Eingangssignal der DC-Regeleinheit (DCR),

die die Hochspannung des Photomultiplier-Netzgerätes (PN) an wechselnde Signalstärken anpasst, um so immer im optimalen Empfindlichkeitsbereich des Photomultipliers zu arbeiten. Die Regeleinheit stellt ein dem DC-Signal entsprechendes Ausgangssignal P_0 zur Verfügung. Der Wechselspannungsanteil des Messsignals dient als Eingangssignal eines phasensensitiven LOCK-IN Verstärkers. Dieser erhält Referenzsignal von der Wechselhochspannungsquelle und verstärkt selektiv nur den Anteil des Messsignals, der mit der einfachen Frequenz (P_ω) oder der doppelten Frequenz ($P_{2\omega}$) der Referenzspannung moduliert ist. Messsignal und Referenzsignal haben bei Messungen in flüssigen Medien eine feste Phasendifferenz, die am verwendeten Lock-In-Verstärker eingestellt werden muss. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers und das der DC-Regeleinheit werden über einen Analog-Digital-Wandler (AD) mit einem Personal Computer (PC) erfasst. Zur galvanischen Trennung ist zwischen Detektionselektronik und AD-Wandler ein Trennverstärker (TV) eingebaut. Der Quotient aus dem modulierten Signal P_ω und dem DC-Signal P_0 wird im Rechner ermittelt, graphisch dargestellt und abgespeichert. Das Spektrum wird im Allgemeinen in 5 nm Schritten abwechselnd für parallel zum elektrischen Feld polarisiertes Licht ($\varphi = 0°$) und senkrecht zum Feld polarisiertes Licht ($\varphi = 90°$) aufgenommen. Die Wellenlängeneinstellung muss per Hand vorgenommen werden. Die Signale werden fortlaufend erfasst und je nach Signalqualität über 1 bis 5 Minuten gemittelt. Zur Kalibrierung der Apparatur dienen die bekannten, mit einer speziellen Zelle (homogenes Feld, definierter Elektrodenabstand) absolut gemessenen *L*-Werte der Substanz p-Amino-p'-nitro-biphenyl in Dioxan.[87] Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von $T = (298.15 \pm 0.1)$ K aufgenommen.

3.3 Stationäre Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauerbestimmung

3.3.1 Allgemeiner Aufbau und eingesetzte Lichtquellen

Sowohl die stationären Messungen, als auch die Fluoreszenzlebensdauerbestimmungen wurden mit einem Phasenfluorometer der Firma Jobin-Yvon Modell Fluorolog 3-22 durchgeführt. Das Gerät ist modular aus den in Abbildung 14 dargestellten Komponenten aufgebaut. Es verfügt über 2 Doppelmonochromatoren mit Czerny-Turner Aufbau, deren Genauigkeit der Wellenlängeneinstellung bei ±0.02 nm liegt. Die Streulichtunterdrückung wird vom Hersteller mit 10^{-5} angegeben.

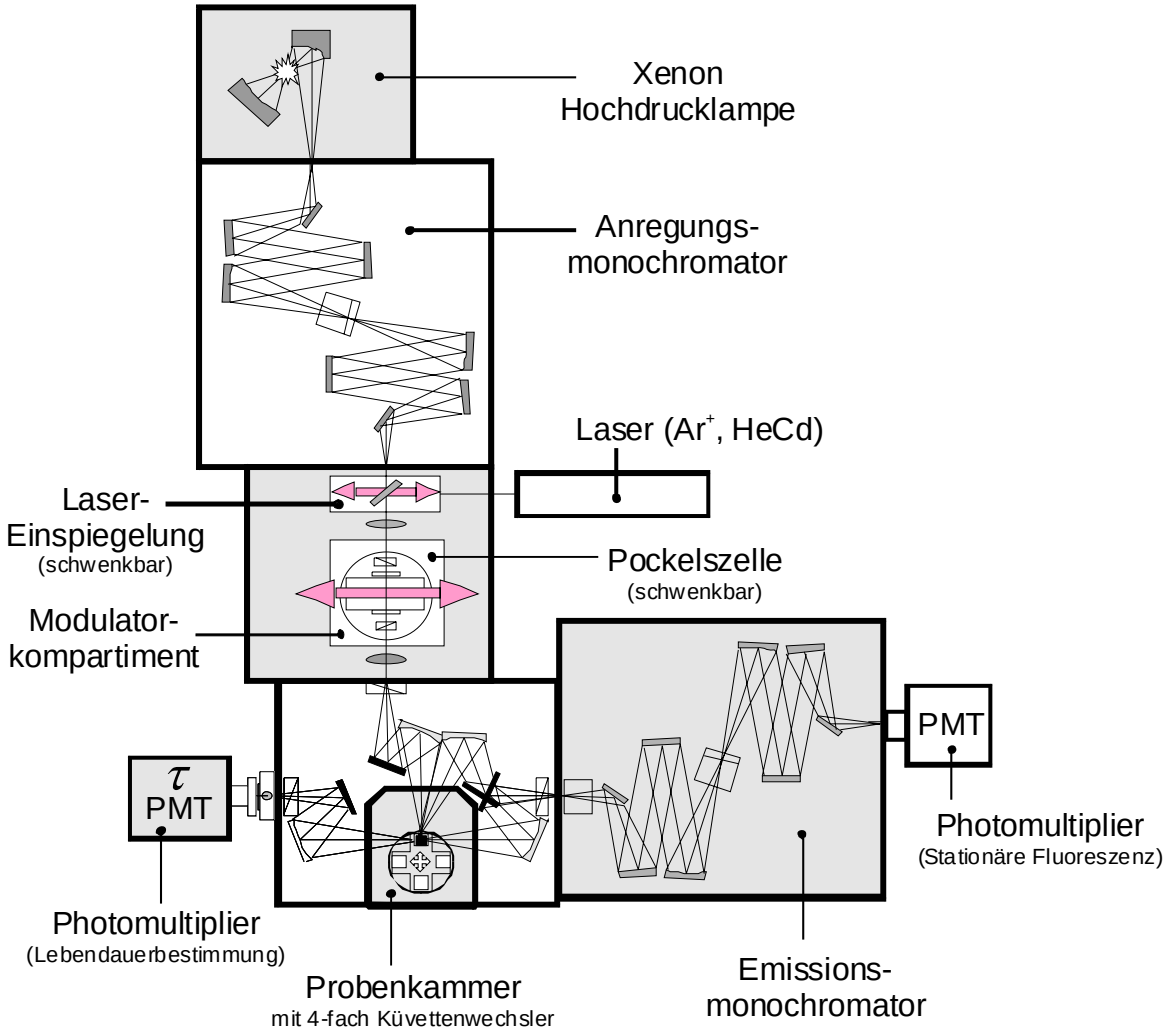


Abbildung 14: Schematischer Aufbau des Fluorometers Jobin-Yvon Fluorolog 3-22 TAU.

Der gekühlte Photomultiplier detektiert im Dunkelbetrieb nicht mehr als 350 Photonen pro Sekunde, welches umgerechnet ca. 5 Promille des detektierten Signals im Single-Photon-Counting-Modus entspricht.

Als primäre Lichtquelle dient eine 450W Xenon Hochdrucklampe, die ein kontinuierliches Spektrum von 250 bis 850 nm aufweist und so für viele Anwendungen vom Ultravioletten und zum nahen Infrarot eingesetzt werden kann. Bei Chromophoren mit geringer Quantenausbeute und bei Lebensdauerbestimmungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Helium-Cadmium Laser der Firma Kimmon Electric, Modell IK 5651R-G bzw. ein Argon-Ionen Laser von Firma Laser Physics Modell Reliant 500 Select eingesetzt. Das gesamte Spektrum der Xe-Lampe sowie die einzelnen Laserlinien sind in Abbildung 15 dargestellt.

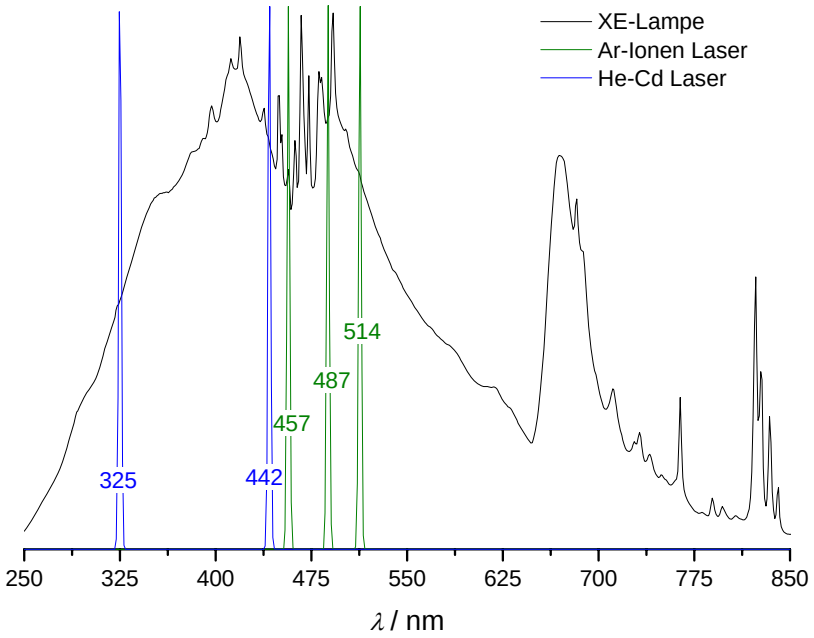


Abbildung 15: Graphische Darstellung der normierten Spektren der Anregungslichtquellen: Xe-Hochdrucklampe (schwarz); He-Cd Laser (blau); Ar-Ionen Laser (grün).

3.3.2 Das Modulatorkompartiment

Dieser, nur zur Lebensdauermessungen benötigte Teil des Fluorolog 3-22, besteht aus den in Abbildung 16 darstellten Elementen. Die erste Linse dient bei Verwendung der Xenonlampe zur Fokussierung auf den Polarisator 1. Dieser selektiert die horizontale Komponente des Lichtes, bevor es in die Pockels-Zelle eintritt. Sie beinhaltet den Kristall zur elektrooptischen Modulation, der beim FL-3 aus Kaliumdeuterophosphat (KD_2PO_4) besteht. Die an die Pockelszelle angelegte Gleichspannung (DC) bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene des Lichts aus der Horizontalen. Eine der Gleichspannung überlagerte Wechselspannung

(AC) bewirkt die Modulation mit einer vorgegeben Frequenz. Polarisator 2 steht gekreuzt zum Polarisator 1 und selektiert die Vertikalkomponente des modulierten Lichts. Vor Eintritt in die Probenkammer wird der Stahl von einer zweiten Linse auf einen einstellbaren Mikrometerspalt fokussiert. Bei Messung der stationären Fluoreszenz wird der gesamte innere Aufbau des Modulationskompartiments aus dem Strahlengang herausgeschwenkt. Im Laserbetrieb wird die erste Linse durch einen auf einer schwenkbaren Plattform befindlichen Spiegel ersetzt.

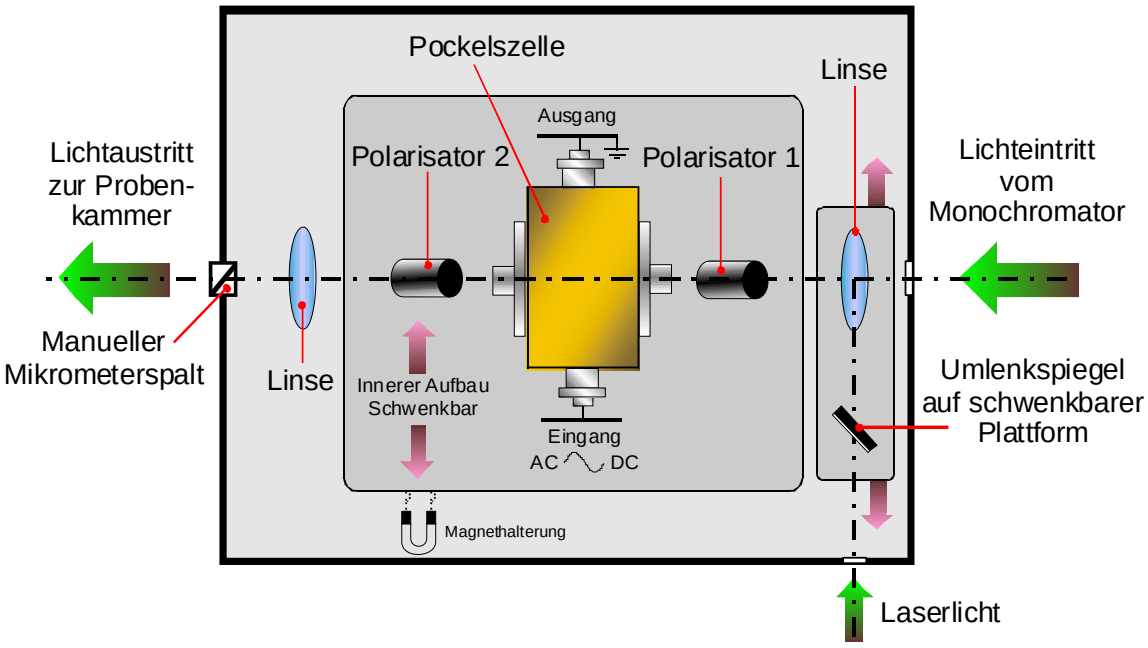


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Modulationskompartiments.

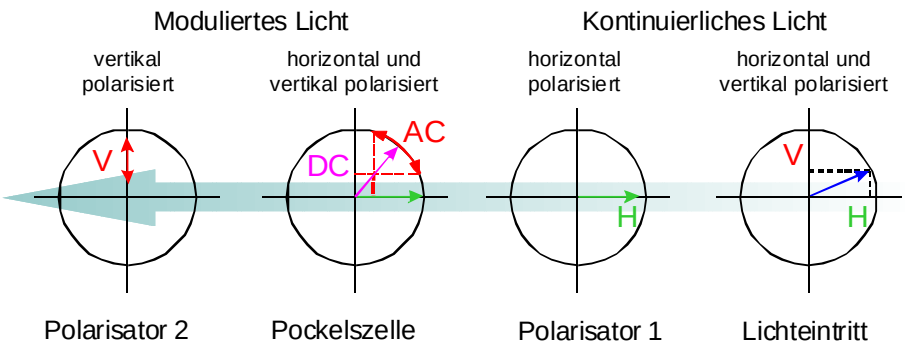


Abbildung 17: Modulation des Anregungslichts zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer.

3.3.3 Messung von Phasenverschiebung und Modulation

Zur Messung der Phasenverschiebung (φ_ω) wird das modulierte Signal zunächst für einen Fluoreszenzstandard ohne eigene Lebensdauer (Streulichtreferenz) bzw. einer Probe mit bekannter Lebensdauer und danach für die Farbstoffprobe aufgenommen. Da ein paralleles Messen von Referenzstandard und Probe nicht möglich ist, verfügt das Gerät über einen automatischen Probenwechsler, der die beiden Küvettenpositionen abwechselnd und reproduzierbar anfährt.

Aufgrund von Verzögerungen in der Signalverarbeitung durch die Elektronik des Fluorolog ist die Phasenverschiebung um einen willkürlichen Phasenwinkel (φ_1) verändert. Durch Messung des reinen, modulierten Signals aus der Pockelszelle mit einem Referenzphotomultiplier wird diese Phasenwinkeländerung als Eichwert für jede Frequenz exakt bestimmt und von der tatsächlichen gemessenen Phasenverschiebung (φ_2) abgezogen, so dass man den korrigierten, absoluten Wert der Phasenverschiebung $\varphi_\omega = \varphi_2 - \varphi_1$ erhält.

Die Modulation m_ω wird aus den AC- und DC-Komponenten der Probe und der Streureferenz bestimmt.

3.3.4 Messbedingungen

Bei allen Messungen wurden Glasküvetten der Firma Hellma mit einer optischen Weglänge von 1 cm in Durchstrahlrichtung und 0.2 cm senkrecht dazu verwendet, um Reabsorptionserscheinungen möglichst gering zu halten. Die Konzentration der zu messenden Farbstoff-Lösungen wurden in der Größenordnung von 10^{-6} mol L^{-1} eingestellt. Die Temperatur wurde bei allen fluorometrischen Untersuchungen über einen Thermostaten der Firma Lauda (Modell Ecoline E 200) bei 298 K konstant gehalten. Zur Messung der stationären Fluoreszenz und der Fluoreszenzlebensdauern wurden die Lösungen ca. 10 Minuten mit Argon begast und anschließend unter Luftausschluss aufbewahrt. Alle Spektren wurden in 1,4-Dioxan gemessen, welches über Natrium getrocknet und frisch destilliert wurde.

3.3.4.1 Stationäre Fluoreszenz

Die Spaltbreite betrug bei den stationären Messungen 1.0 mm, welches einer spektralen Bandbreite von 4.25 nm entspricht. Als Schrittweite wurde jeweils 1 nm gewählt und die Integrationszeit lag stets bei einer Sekunde. Die Eliminierung der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit des verwendeten Photomultipliers wurde direkt bei der Messung mit vom

Hersteller gelieferten Korrektur-Dateien vorgenommen. Bei Beobachtungen von Dimerfluoreszenz in höher konzentrierten Lösungen ($c_D > 10^{-5}$ mol L^{-1}) wurde das Fluorometer auf Frontseitenmessung umgestellt, um die Reabsorption der emittierten Strahlung zu vermeiden und ein einwandfreies Signal zu gewährleisten.

3.3.4.2 Lebensdauerbestimmung

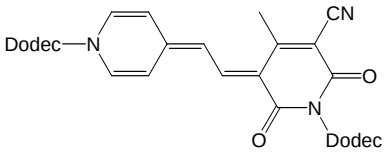
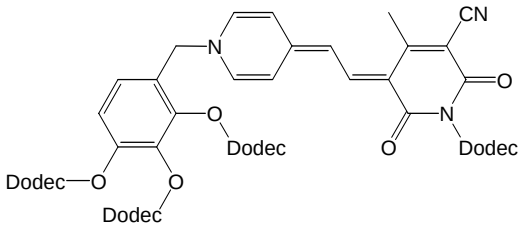
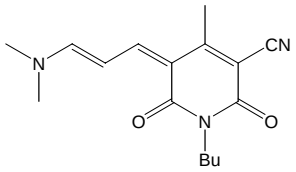
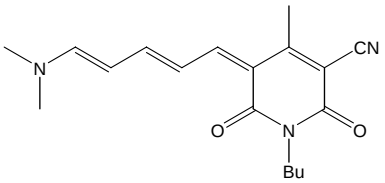
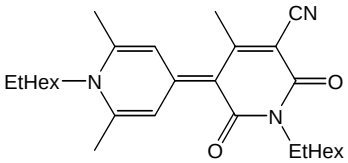
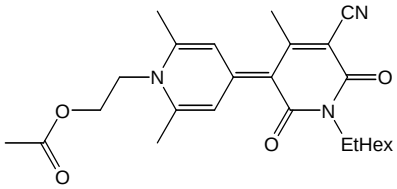
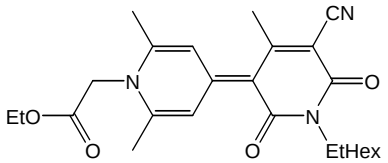
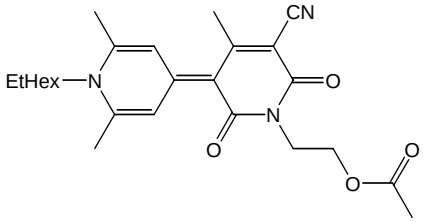
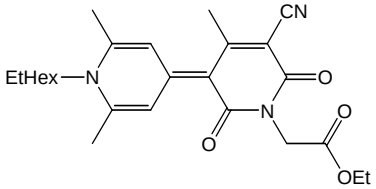
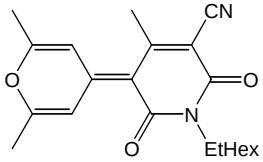
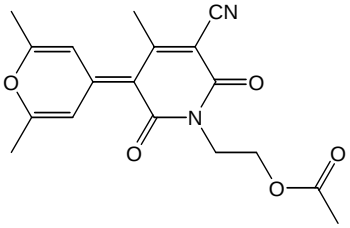
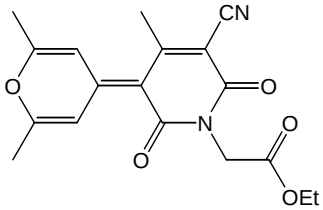
Vor einer eigentlichen Lebensdauermessung wurde das Signal der beiden Photomultiplier durch Einstellung von Mikrometerschraube, manueller Blende, motorischen Spalten, Detektorspannungen und Anregungswellenlänge auf die Farbstoffprobe optimiert. Als Referenz dienten Dispersionen aus kolloidalen Silikaten, die von der Firma Aldrich unter der Markenbezeichnung Ludox® bezogen und mit doppelt destilliertem Wasser so verdünnt wurden, dass die Signalstärke von Probe und Standards einander entsprachen.

Als Kontrolle der Geräteeinstellung und zur Ermittlung des notwendigen Messintervalls wurde danach eine grobe Vormessung über 6 Messpunkte im Bereich von 1 bis 1000 MHz mit einer Integrationszeit von 5 Sekunden durchgeführt. Die eigentliche Messung erfolgte so, dass für Probe und Referenzstandard pro Frequenz mindestens 3 mal 15 Sekunden integriert wurde. War die Standardabweichung des Messwertes für Phase oder Modulation innerhalb dieser drei Zyklen größer als 0.5%, so wurden bis zu 4 weitere Durchläufe aufgenommen. Für jede Substanz wurden auf diese Weise zwischen 10 bis 12 Frequenzen gemessen. Das Experiment wurde dann mit einem vom Hersteller bereitgestellten Programm auf Grundlage der in Kapitel 2.7 angegeben Formeln ausgewertet.

3.4 Untersuchte Substanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Merocyanine untersucht, um das Verständnis der Aggregationseigenschaften zu vertiefen. Zwölf Farbstoffe haben sich bei den Vorversuchen als besonders interessant erwiesen und wurden mit allen zur Verfügung stehenden spektroskopischen Mitteln untersucht. Da Substanzen ohne erkennbare Aggregationstendenz keine Aussagen im Sinne der Problemstellung zulassen, wurden mit Ausnahme von **10 - 12** keine weiteren Untersuchungen an ihnen durchgeführt. Die Verbindungen **1** bis **4** wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. F. Würthner an der Universität Würzburg synthetisiert. Die Farbstoffe **5** bis **12** wurden von Dr. Sheng Yao im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. R. Wortmann hergestellt.

Tabelle 2: In dieser Arbeit untersuchte Substanzen mit Aggregationsneigung.

Nr.	Valenzstrichformel	Nr.	Valenzstrichformel
1		**2**	
3		**4**	
5		**6**	
7		**8**	
9		**10**	
11		**12**	

Substituenten: Ethyl (Et); *n*-Butyl (Bu); 2-Ethylhexyl (EtHex); *n*-Dodecyl (Dodec); Cyano (CN).

3.5 EDV-Technik und verwendete Computerprogramme

Die semiempirischen und Dichtefunktionalrechnungen wurden mit der 32 Bit Version des Programmpakets GAUSSIAN 03 Version C.01[88] auf dem Linux-Cluster des Regionalen Hochschulrechenzentrums Kaiserslautern (RHRK) durchgeführt. Er besteht aus einem Frontend-Rechner sowie 36 Rechenknoten. Jeder dieser Knoten ist ein Symmetrisches Multi Processing System (SMPS), bestehend aus jeweils zwei AMD Opteron Prozessoren mit 2.2 GHz Taktfrequenz. Es ergibt sich so eine maximale Gesamtleistung von 4.4 GFLOPS/Knoten[4]. Sämtliche Knoten des Clusters laufen unter Red Hat Enterprise Linux Advanced Server Release 3.

Alle aufwendigeren Rechnungen wurden mit dem gleichen Programmpaket in der 64-Bit Version C.02[88] am RHRK auf dem AIX-Cluster Modell P-655 von der Firma IBM durchgeführt. Dieser Hochleistungscluster verfügt über 9 Knoten mit jeweils 8 IBM Power 4+ Prozessoren. Aufgrund der Molekülgröße wurden bei den Berechnungen zwischen 4 und 8 Prozessoren in SMP Umgebung eingesetzt, welches einer Rechenleistung von 24 bzw. 48 GFLOPS entspricht. Der gesamte Cluster wird mit dem Betriebssystem AIX 5L 5.1 der Firma IBM betrieben.

Das Programm zur spektralen Zerlegung der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren beinhaltet das unter 2.4.1 vorgestellte Verfahren und wurde in der Computersprache Borland Delphi 5.0 Professional[89] erstellt. Der Algorithmus zur multilinearen Regression wurde den Numerical Recipes in C[76] entnommen und nach Delphi übersetzt.

[4] Die Einheit FLOPS bezeichnet die Anzahl der Gleitkommaoperationen pro Sekunde eines Prozessors und steht für Floating Point Operations per Second.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung neuer Merocyanine für photorefraktive Anwendungen

4.1.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte zum Verständnis und Mechanismus des photorefraktiven Effektes gemacht. Basierend auf dem von Wortmann gegebenen Zusammenhang zwischen der photorefraktiven Gütezahl F_0^{Kerr} [37] und den molekularen Größen μ_g, $\delta\alpha_0$ und β_0 (siehe Kapitel 2.1) konnten optimierte Push-Pull-Chromophore synthetisiert werden, welche eine signifikante Steigerung des elektrooptischen Antwortverhaltens ermöglichten und zur bislang größten Brechungsindexmodulation im Zweistrahlkopplungs-Experiment[35] führte. Die dabei herausragendsten Vertreter sind die von Würthner[34, 40, 42, 56, 90] und Mitarbeitern entwickelten Merocyanin-Verbindungen ATOP (Amino Thienyl Oxo Pyridon) und IDOP (Indolin Dimethin Oxo Pyridon). Die Kerr-Gütezahl F_0^{Kerr} dieser beiden hocheffizienten Farbstoffe lies sich durch Verknüpfung des in ATOP und IDOP vorliegenden Pyridon-Akzeptors mit einem Dihydropyridin-Donor (Abbildung 18 links) nochmals auf etwa das Doppelte zu steigern.[45]

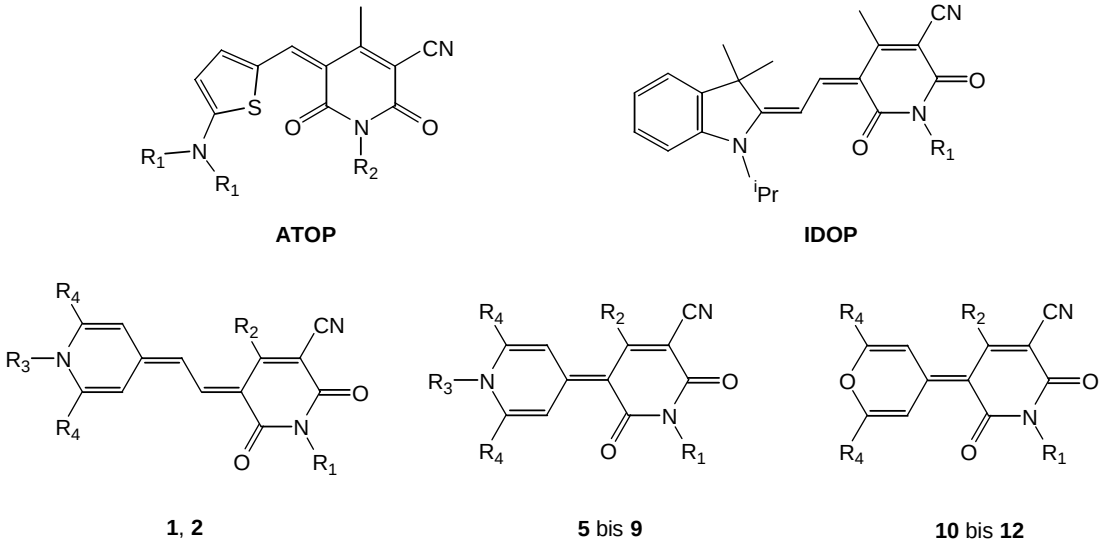


Abbildung 18: Molekülstruktur der photorefraktiven Farbstoffe ATOP und IDOP sowie der in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen.

Diese Dimethin-Merocyanine weisen bis auf IDOP[35] jedoch alle eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz zur Bildung von dipolaren Aggregaten als gemeinsame und sehr

unvorteilhafte Eigenschaft auf.[40] Um den damit einhergehenden Verlusten der Material-Performance zu begegnen, sollte durch Verkürzung des chromophoren Systems und erhöhtem des sterischen Aufwand die Dimerisierungsneigung reduziert werden. Nach diesem Konzept entstanden die Verbindungen **5** bis **12**, die im Vergleich zu den Farbstoffen **1** und **2** keine verbrückende Methineinheiten zwischen Donor- und Akzeptorteil des Moleküls besitzen (siehe Abbildung 18). Als weiteren, wesentlichen Aspekt verfolgte das Synthesekonzept mit der Verkürzung des π-Systems eine Verschiebung der spektralen Lage der Absorptionsbande zu kleineren Wellenlängen, so dass kurzwellige Laser bei photorefraktiven Experimenten zum Einsatz kommen können. Im Rahmen des Synthesevorhabens wurde systematisch das Substitutionsmuster des chromophoren Grundkörpers der Merocyanine **5** bis **9** mit deren Dihydropyridin-Donor und **10** bis **12** mit einem Pyran-Donor variiert.

Das folgende Kapitel berichtet über die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dieser acht neuen Farbstoffe mit Hilfe der optischen Molekülspektroskopie. Dabei werden zunächst die Resultate der optischen und elektrooptischen Absorptionsmessungen diskutiert, bevor die Auswertung der Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzlebensdauerbestimmungen die Charakterisierung abschließt. Die Messung und Auswertung aller Daten wurde stets unter Beachtung der Aggregationsneigung durchgeführt.

4.1.2 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV-VIS Untersuchungen

Die UV/Vis Absorptionsspektroskopie ist die wichtigste Methode zur Charakterisierung von Chromophoren. Mit Hilfe des unter 2.4.1 vorgestellten multilinearen Anpassungsverfahrens ist es möglich, die Dimerisierungskonstante bei festgelegter Temperatur und für ein gegebenes Lösungsmittel zu ermitteln. Führt man diese Versuche bei verschiedenen Temperaturen durch, können neben der aus der Gleichgewichtskonstanten berechenbaren freien Dimerisierungsenergie auch die -enthalpie und -entropie bestimmt werden.

4.1.2.1 Farbstoffe mit vorliegendem Aggregationsgleichgewicht

Für die Farbstoffe **5** bis **9** lässt sich anhand der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbanden das Vorliegen eines Dimerisierungsgleichgewichts zweifelsfrei feststellen. Alle diese fünf Derivate zeigen bei den Untersuchungen ein fast identisches spektrales Verhalten. Daher werden im Folgenden die Ergebnisse anhand des Chromophors **5** gemeinsam vorgestellt und erläutert. Die Spektren von **6** bis **9** befinden sich im Anhang.

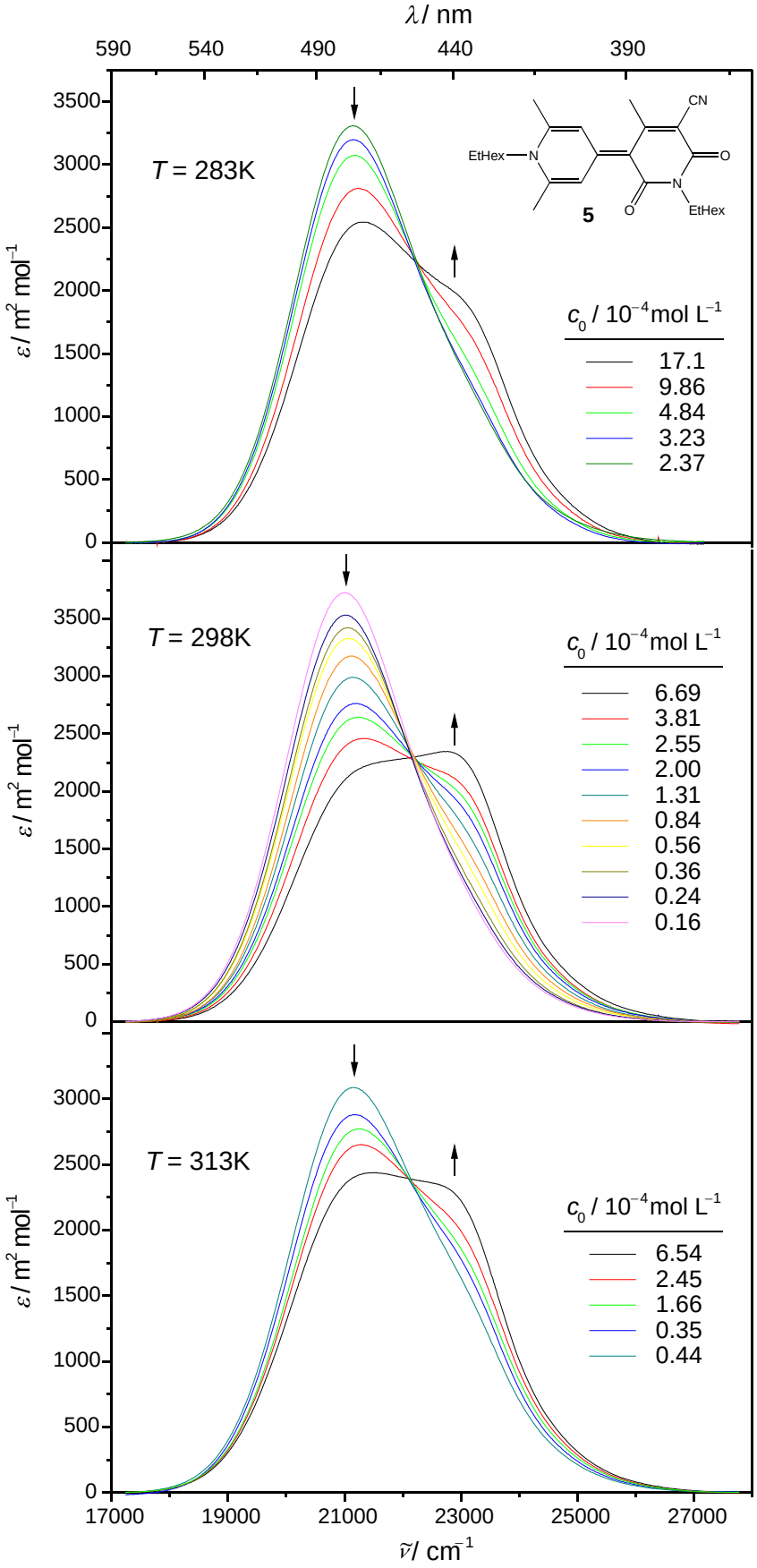


Abbildung 19: Darstellung der Absorptionsspektren von **5** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen und Temperaturen im Lösungsmittel Dioxan. Die Pfeile zeigen die Zu- bzw. Abnahme mit steigender Chromophor-Einwaage an.

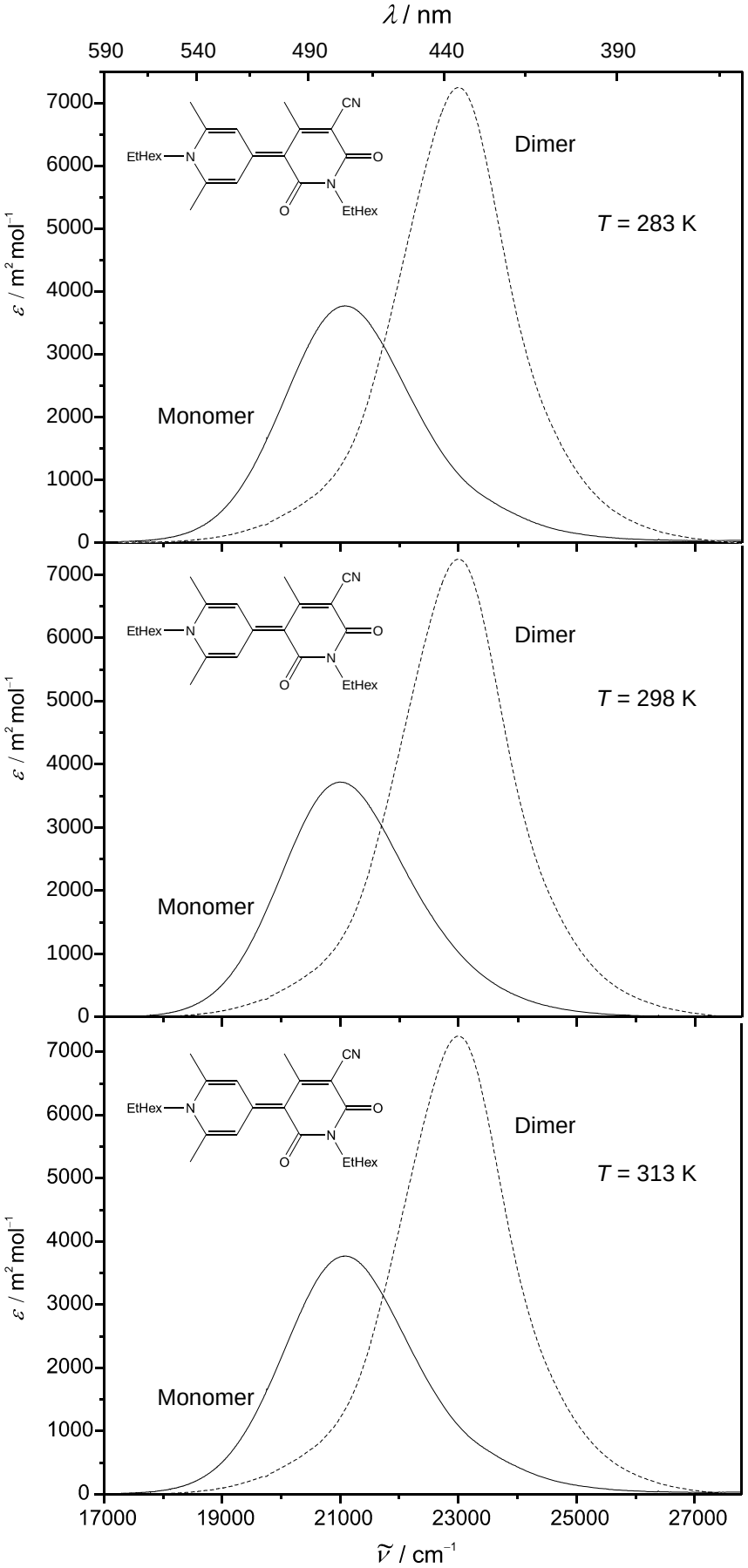


Abbildung 20: Ergebnisse der Spektrenzerlegung für 283, 298 und 313 K. Dargestellt sind die reinen Monomer- (durchgezogen) und Dimerspektren (gestrichelt) von **5**.

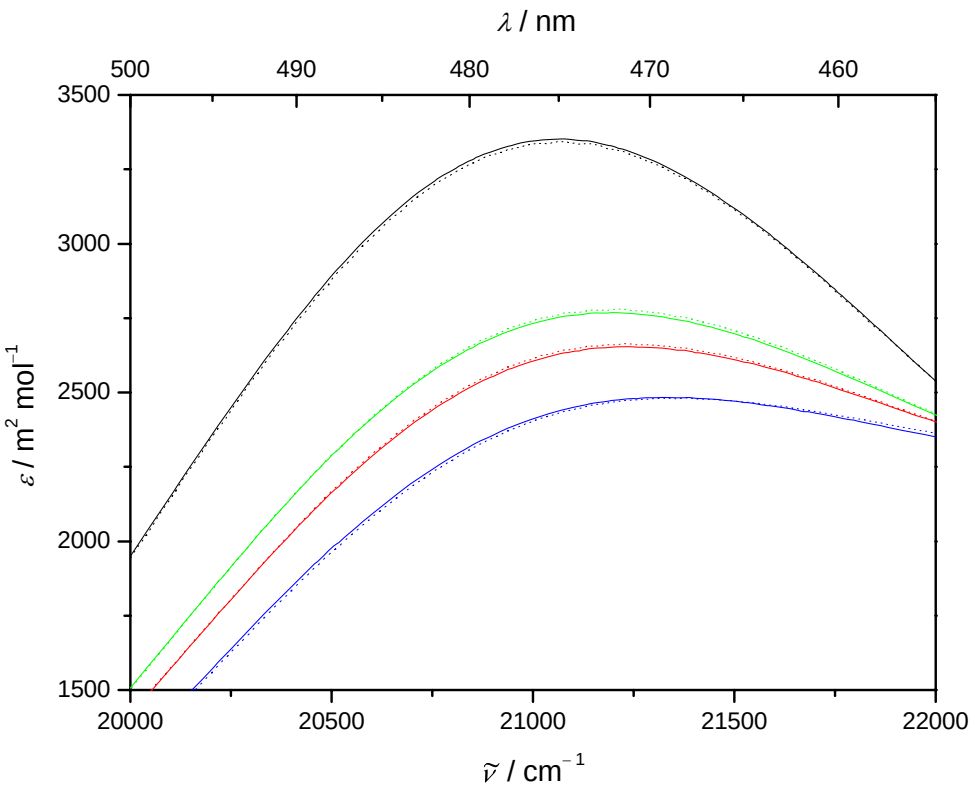


Abbildung 21: Zur Demonstration der hohen Genauigkeit des verwendeten Anpassungsverfahrens. Die experimentellen Absorptionsspektren sind durchgezogenen gezeichnet, während die entsprechenden Anpassungen als punktierte Linien dargestellt sind. Der χ^2 – Parameter, als durchschnittliche Abweichung zwischen Experiment und Anpassung beträgt 14.27 $m^2\ mol^{-1}$.

Abbildung 19 zeigt die sich von 17000 bis 28000 cm^{-1} ersteckende Elektronenbande von **5** in Dioxan bei verschiedenen Substanzeinwaagen und Temperaturen. In den Darstellungen der Absorptionsspektren ist ein klarer, isosbestischer Punkt bei 22176 cm^{-1} zu beobachten. Dies weist auf die Existenz von zwei absorbierenden Spezies hin, welche aufgrund der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit dem Monomer bzw. dem Dimer von **5** zugeordnet werden können.

Bei jeweils geringen Farbstoff-Konzentrationen ist überwiegend die Monomer-Bande im UV/Vis-Spektrum zu erkennen. Mit zunehmender Konzentration steigt die Intensität der Dimer-Bande, während die Intensität der Monomer-Bande wieder abnimmt. Die Bande des Aggregats ist gegenüber der Monomer-Bande hypsochrom verschoben. Daraus kann auf ein Dimer des H-Typs gemäß dem Kasha Modell[1] geschlossen werden. Nach diesem Modell wäre eine weitere, verbotene Bande möglich, die durch Abweichung des Winkels φ von 180° im Dimeren resultiert (vgl. Kapitel 2.3) und zu einer teilweisen Lockerung des Verbots für den $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang führt. Dafür wäre jedoch ein weiterer isosbestischer Punkt zu erwarten. Dieser findet sich aber bei keiner der Untersuchungen, weder bei Variation der Konzentration, noch bei den verschiedenen Temperaturen. Das Ausbleiben der verbotenen exzitonischen

Bande lässt auf eine höchst starre und fixierte Struktur der Dimeren mit parallelen Übergangsdipolmomenten schließen (siehe Kapitel 2.3), die durch starke, in hohem Maße gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt sein muss. Die Temperaturerhöhung bricht zwar die Dimere auf, vermag aber keine strukturellen Änderungen bezüglich der Anordnung der beiden monomeren Untereinheiten gegeneinander zu erzwingen.

Die in Abbildung 20 dargestellten spektralen Zerlegungen der Absorptionsspektren werden unter zu Hilfenahme der in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Gleichungen erhalten. Es ergeben sich die reinen ε–Spektren des Monomeren und Dimeren von Farbstoff **5** als Funktion der Wellenzahl, ohne Beimischungen von Fremdbeiträgen. Die Bandenform der beiden Einzelspektren weist keine für Merocyanine sonst durchaus typische Schwingungsstruktur auf. Der maximale Absorptionskoeffizient beträgt 3770 $m^2\,mol^{-1}$ bei einer Wellenzahl von 21070 cm^{-1} für die Monomerbande. Aus dem Dimerspektrum ergibt sich für das Absorptionsmaximum ein Wert von 7250 $m^2\,mol^{-1}$ bei 23010 cm^{-1}. Diese Werte sind im Rahmen der Anpassung für alle drei Temperaturen identisch, da der molare dekadische Absorptionskoeffizient im untersuchten Intervall nicht temperaturabhängig ist. Durch Integration der beiden Banden gemäß Gleichung (3.1) erhält man den Betrag des Übergangsdipolmoments für den Charge-Transfer-Übergang von Monomer- und Dimer. Auch hier wird erwartungsgemäß keine Temperaturabhängigkeit gefunden, wie die Resultate in Tabelle 3 dies für die drei Temperaturen 293, 298, und 313 K bestätigen.

Tabelle 3: Betrag der Übergangsdipolmomente für die Monomer- und Dimerbande von **5** bei verschiedenen Temperaturen im Lösungsmittel Dioxan.

	283 K	298 K	313 K
μ_M^{ag} / 10^{-30} C m	23.2	23.1	22.9
μ_D^{ag} / 10^{-30} C m	28.6	28.2	28.8

Ein eventuell vorhandener, verbotener Übergang sollte nach der Exzitonentheorie[1] bei einem H-Typ-Aggregat rotverschoben zur Übergangswellenzahl des Monomers zu finden sein. Im Fall der Verbindung **5** wäre das der Bereich um 20000 Wellenzahlen. Allerdings zeigt das durch die Anpassung erhaltene Dimerspektrum für diesen spektralen Abschnitt weder konkrete Anteile noch Auffälligkeiten in der Bandenform, so dass eine Überdeckung des verbotenen durch den erlaubten Übergang zu vermuten wäre. Dies deckt sich ebenso mit dem Befund, dass in den Primärspektren lediglich ein isosbestischer Punkt beobachtet wurde.

Neben den wichtigen Informationen über Form und Intensität der beiden Banden erhält man durch das Anpassungsverfahren (siehe 2.4.1) die Gleichgewichtskonstante K_D. Unter Verwendung van`t Hoffschen Reaktionsisobare und der Gibbs-Helmholtz-Gleichung können die thermodynamischen Größen wie folgt angegeben werden (siehe Gleichungen in 2.4.2):

Tabelle 4: Gleichgewichtskonstante und Molare Standard-Dimerisierungsenergie, -Enthalpie und -Entropie für das Aggregationsgleichgewicht des Farbstoffes **5** in Dioxan.

T / K	K_D / L mol^{-1}	$\Delta_D G°$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_D H°$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_D S°$ / J mol^{-1} K^{-1}
283	5510 ± 7			
298	2900 ± 5	−19.8 ± 0.7	−30.0 ± 1.5	−34.4 ± 1.7
313	787 ± 6			

Durch die Bildung eines Dimeren aus zwei Subchromophoren verringert sich die Anzahl der Moleküle und ist mit dem Verlust von je drei Rotations- und Translationsfreiheitsgraden verbunden. Daher erwartet man einen starken entropischen Einfluss auf das Gleichgewicht. Aus diesem Ergebnis geht jedoch hervor, dass der Prozess der Dimerbildung hauptsächlich enthalpisch getrieben ist. Die gleiche Beobachtung wurde bereits 1970 bei der Aggregation von Methylenblau gemacht und analysiert.[91] Danach muss zu den bisher genannten (negativen) entropischen Beiträgen noch ein weiterer gezählt werden muss, der von der Ladungsabstoßung der π-Systeme untereinander herrührt und stark positiv ist.

Die für den Farbstoff **5** gewonnen Erkenntnisse gelten in analoger Weise auch für die Chromophoren **6** bis **9**. Daher werden in den folgenden Tabellen lediglich die experimentellen und durch Spektrenanpassung erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

Tabelle 5: Übergangswellenzahlen und maximale Absorptionskoeffizienten der Farbstoffe **5** bis **9** in Dioxan aus den Anpassungen der experimentellen Spektren bei verschiedenen Temperaturen. Der Index M bzw. D steht dabei für Monomer und Dimer.

Farbstoff	$\tilde{\nu}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{ag}}$ / cm^{-1}	$\varepsilon_{\mathrm{M}}^{\max}$ / $\mathrm{m}^2\ \mathrm{mol}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{ag}}$ / cm^{-1}	$\varepsilon_{\mathrm{D}}^{\max}$ / $\mathrm{m}^2\ \mathrm{mol}^{-1}$
5	21070	3770	23010	7250
6	20910	3870	23083	7375
7	20763	3938	23000	7308
8	21150	3840	23194	7314
9	21313	3781	23250	7146

Fasst man den Farbstoff **5** mit den zwei aliphatischen Substituenten als Referenz für das Absorptionsmaximum auf, so beobachtet man, dass die Maxima von **6** und **7** dazu rotverschoben sind, während **8** und **9** eine Blauverschiebung erfahren. Dies kann mit lokalen Wechselwirklungen der Estergruppen mit dem eigentlichen Chromophor erklärt werden, wobei es offensichtlich keinen Unterschied macht, in welcher Weise der Ester-Substituent mit dem Hauptteil des Moleküls verknüpft ist. Bei den Dimeren zeichnet sich dieser Trend für **7**, **8** und **9** in gleicher Weise ab. Lediglich das Absorptionsmaximum des Dimeren von Chromophor **6** ist im Vergleich zu **5** blauverschoben anstatt dem Trend folgend eine Rotverschiebung aufzuweisen. Die maximalen molaren dekadischen Absorptionskoeffizenten der Monomeren und Dimeren von **5** bis **9** sind im Rahmen des Anpassungsverfahrens gleich groß und können mit 3840 und 7280 $\mathrm{m}^2\ \mathrm{mol}^{-1}$ angegeben werden. Diese Werte sind für kleine Chromophorsysteme wie diese als außerordentlich hoch bezeichnen.

Tabelle 6: Dipolübergangsdipolmomente und Dimerisierungskonstanten bei verschiedenen Temperaturen, molare Standard-Dimerisierungsenergie, -Enthalpie und -Entropie für die Chromophore **5** bis **9** im Lösungsmittel Dioxan.

	5			**6**		**7**			**8**		**9**		
T / K	283	298	313	298	313	283	298	313	298	313	283	298	313
μ_M^{ag} / 10^{-30} C m [a)]	23.2	23.1	22. 9	23.3	23.2	23.6	23.5	23.6	23.7	23.5	22.8	22.8	22.8
μ_D^{ag} / 10^{-30} C m [a)]	28.6	28.2	28.8	28.1	27.8	29.9	29.9	29.9	29.7	29.5	29.2	29.2	29.4
K_D / L mol^{-1} [b)]	5510 ± 7	2900 ± 5	787 ± 6	7900 ± 9	3800 ± 6	10030 ± 10	5504 ± 6	2575 ± 7	7400 ± 8	3500 ± 7	9500 ± 8	5882 ± 4	2718 ± 9
$\Delta_D G°$ / kJ mol^{-1} [c)]	–19.8 ± 0.5			–22.2 ± 1.0		–21.3 ± 0.7			–22.1 ± 0.9		–21.5 ± 0.5		
$\Delta_D H°$ / kJ mol^{-1} [c)]	–30.0 ± 1.5			– 34.2 ± 1.1		–33.3 ± 1.4			– 35.0 ± 1.1		–30.6 ± 1.5		
$\Delta_D S°$/ J mol^{-1} K^{-1} [c)]	–34.4 ± 1.7			– 46.3 ± 1.8		–40.7 ± 1.6			– 49.6 ± 1.8		–31.4 ± 1.7		

[a)] Ergebnis aus Integration der durch multilineare Anpassung erhaltenen Bande für Monomer (M) und Dimer (D);

[b)] Ergebnis einer mulilinearen Regression gemäß 2.4.1 über alle aufgenommenen Wellenlängen für mindestens fünf verschiedene Konzentrationen (genaue Konzentrationsangaben siehe Abbildung 19 sowie Kapitel 7.2.1). Die angegebenen Fehler wurden aus dem Fehler der Regression zusammen mit dem Güteparameter χ^2 abgeschätzt.

[c)] Nach Kapitel 2.4.2; Die angegebenen Fehler wurden aus einer Fehlerrechnung ermittelt.

Die aus allen Messungen bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Dimerisierungsneigung von **5** bis **9** innerhalb dieser Gruppe schwach von der Substitution abhängt. Die gänzlich unpolar substituierte Verbindung **5** besitzt dabei erwartungsgemäß die geringste Aggregationstendenz, da die beiden 2-Ethylhexyl-Reste zwar sterisch aufwendig, aber an den Stickstoff-Schlüsselatomen nicht sperrig genug sind, um zwischen den beiden Subchromophoren eine größere intermolekulare Distanz zu bewirken und somit die Dimerisierungsneigung zu reduzieren. Alle anderen Chromophore tragen einen 2-EtHex Substituenten sowie eine Estergruppe, die wie bei **6** und **8** über deren Säuresauerstoffatom und wie bei **7** und **9** über das Carbonyl-Kohlenstoffatom mit dem chromophoren Gerüst verbunden sind. Zu beachten ist jedoch, dass sich bei allen Verbindungen mindestens ein sp^3-hybridisiertes Kohlenstoffatom zwischen dem konjugierten System und dem Substituent befindet und daher keine Beeinflussung des π-Systems durch den eingeführten Rest anzunehmen ist. Somit kann die Vergrößerung der Dimerisierungskonstanten alleine auf die Wechselwirkungen der Estergruppen untereinander zurückgeführt werden, da diese für sich alleine schon stark polare Einheiten mit einem Dipolmoment von $16.2 \cdot 10^{-30}$ C m darstellen[5]. Innerhalb der Gruppe **6** bis **9** lässt sich feststellen, dass mit steigender Entfernung der Carbonyl-Gruppe vom konjugierten System die Dimerisierungskonstante bis zu 2500 m^2 mol^{-1} ansteigt.

Vergleicht man die Einflüsse der Substitution auf die Aggregationskonstanten von **5** bis **9** jedoch mit völlig anderen Substituenten, wie beispielsweise Isopropyl-Gruppen, so nehmen sich diese Beeinflussungen eher gering aus.[40] Wie oben bereits angedeutet ist es zur Vermeidung der Dimerbildung wichtig den sterischen Aufwand direkt an den entsprechenden Schlüsselpositionen, nahe den beiden beteiligten chromophoren Einheiten zu erhöhen.[40]

Da die gefundenen Aggregationskonstanten von nicht vernachlässigbarer Größe sind, wird es ohne weitere Optimierungsschritte mit dem Ziel der Unterbindung der Dimerisierung, nicht gelingen, die Farbstoffe **5** bis **9** in die Erfolgsgeschichte der Merocyaninfarbstoffe ATOP und IDOP [35, 45, 92] einzureihen.

4.1.2.2 Farbstoffe ohne Aggregationsneigung

Die Farbstoffe **10** bis **12** unterscheiden sich strukturell von den im vorherigen Abschnitt betrachteten Merocyanine dadurch, dass sie anstelle eines substituierten Dihydropyridins einen Pyran-Donor tragen. Als Substituenten am Pyridon-Stickstoff wurden die gleichen, wie

[5] Ergebnis einer ab initio Berechnung auf MP2 Niveau mit 6-31G++ Basissatz.

bei den Merocyaninen **5** bis **9** eingeführt. Als Ergebnis der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Messungen zeigt sich, dass die Verbindungen keine Tendenz zur Bildung dipolarer Aggregate im Lösungsmittel Dioxan aufweisen. Auch in nahezu gesättigten Lösungen konnte bei den normierten Spektren kein Anzeichen auf Dimerbildung gefunden werden. Die bei den Temperaturen von 283 bis 313K durchgeführten konzentrationsabhängigen Messungen weisen ebenfalls keine Neigung zur Bildung dipolarer Aggregate aus.

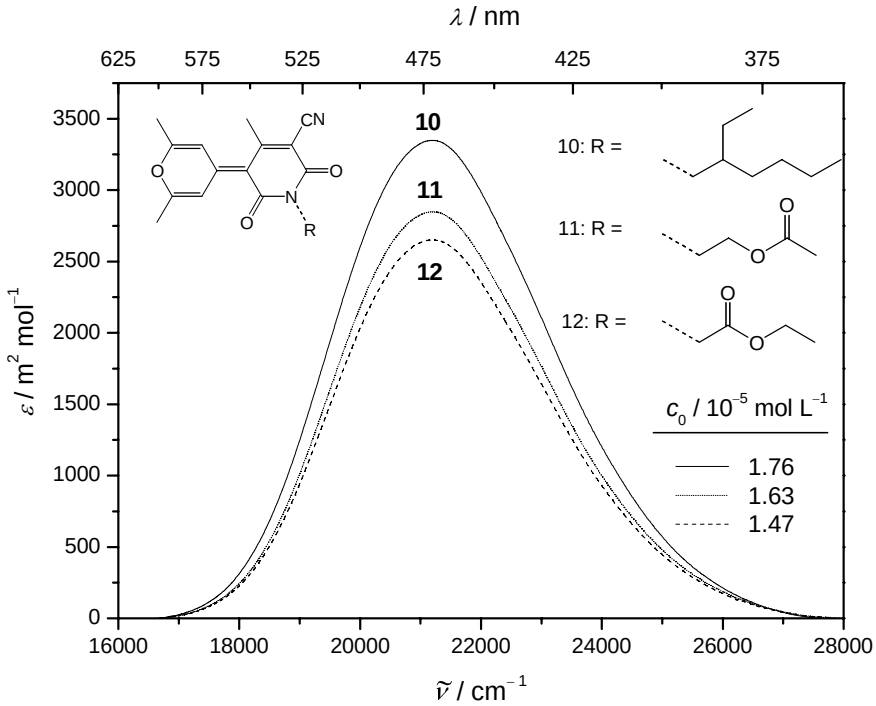


Abbildung 22: Absorptionsspektren der Verbindungen **10** bis **12** in Dioxan bei 298 K in Dioxan.

Die gewonnenen physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe **10** bis **12** stellt Tabelle 7 zusammen. Wie bei den Merocyaninen zuvor ähneln sich Ergebnisse der Isomere **11** und **12** sehr stark. Auffällig ist jedoch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Substitutionsmuster. Dennoch liegen die gefundenen Werte im typischen Bereich für Push-Pull Chromophore.

Tabelle 7: Wellenzahlen und molare dekadische Absorptionskoeffizienten des Absorptionsmaximums sowie Übergangsdipolmoment der Farbstoffe **10** bis **12** in Dioxan bei 298K.

	$\tilde{\nu}^{ag}$ / cm^{-1}	ε^{max} / m^2 mol^{-1}	μ^{ag} / C m
10	21204	3350	27.0
11	21190	2849	24.8
12	21150	2653	24.1

4.1.3 Elektrooptische Absorptionsspektroskopie

4.1.3.1 Merocyanine mit Aggregationsgleichgewicht

Die elektrooptische Absorptionsspektroskopie ist eine sehr elegante Methode zur Charakterisierung von Chromophoren in Lösung. Die notwendigen Messbedingungen schränken das gesamte Farbstoffspektrum nur in geringem Umfang ein. Lediglich ionische Farbstoffe und Verbindungen mit verschwindend kleinen Grundzustandsdipolmomenten bilden dabei eine Ausnahme. Bei der Auswertung ist darauf zu achten, dass sich die beobachteten Banden einem einzigen, isolierten Elektronenübergang zuordnen lassen. Kommt es jedoch zu Überlappungen der Absorptionsbereiche von unabhängigen Chromophoren, wie es beispielsweise bei im Gleichgewicht vorliegenden Spezies ist, so muss entweder eine genaue Beschreibung der Gleichgewichtssituation in die Auswertung mit einbezogen werden, oder eine getrennte Datenanalyse über Teilbanden erfolgen. Neben Konformations- fallen insbesondere auch Aggregationsgleichgewichte unter diese Art von Ausnahmen.

Die Farbstoffsysteme **5** bis **9** zeichnen sich durch sehr geringe Aggregationskonstanten im Bereich von 3000 bis 7000 L mol^{-1} aus, während die Absorptionskoeffizienten der Dimere mit 7000 m^2 mol^{-1} sehr groß sind. Daraus ergibt sich das Problem, dass die Lösung zur Untersuchung des feldabhängigen Dimerisierungsgleichgewichts in sehr hohen Konzentrationen eingestellt werden müssen, um eine präzise Datenbasis zu gewährleisten Diese Lösungen absorbieren auf den drei Zentimetern optischer Weglänge der EOA-Messzelle fast das ganze eintreffende Licht, so dass kein sauberes, detektierbares Signal zustande kommt. Mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur können für diese Chromophore daher keine konsistenten Ergebnisse für feldinduzierte Effekte erzielt werden. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt daher über Teilbeiträge zu den gemessenen Spektren. Dies gelingt sehr genau, da die Banden der reinen Monomere und Dimere durch die spektrale Zerlegung (vgl. Kapitel 4.1.2.1) exakt bekannt sind. Weiterhin ersetzen die durch Anpassung erhaltenen Monomerspektren die durch die Dimerbeiträge beeinflussten UV/Vis-Daten und dienen als Grundlage für die t und u Funktionen, welche die erste und zweite Ableitung des ε-Spektrums enthalten. Zusätzlich wurden die Messungen in hoch verdünnten Lösungen durchgeführt, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass der Dimeranteil verschwindend gering ist. Weiterhin können durch Auftragung der Absorptionsanisotropie (Gleichung (2.49)) zusätzliche Informationen gewonnen werden: Beobachtetet man in einem bestimmten Spektralbereich nahezu konstante Werte für L_p, so kann sicher darauf geschlossen

werden, dass es sich bei der beobachteten Bande tatsächlich um einen optischen Übergang und keine Überlagerung mit energetisch benachbarten Zuständen des selben Moleküls oder anderen Spezies handelt. Abbildung 23 zeigt die Auftragung von L_p für den Chromophor **5** stellvertretend für die Farbstoffe **5** bis **9**.

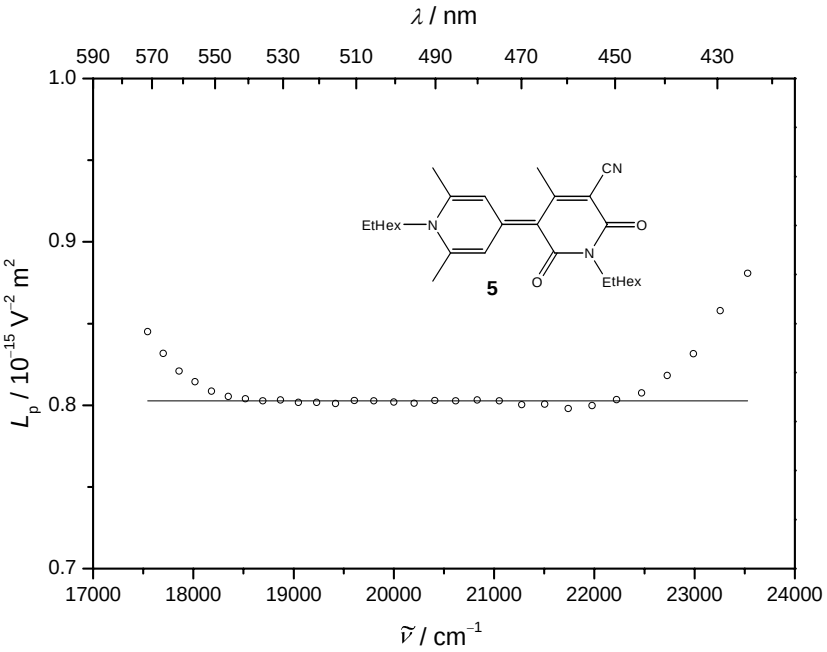


Abbildung 23: Darstellung der Absorptionsanisotropie der elektrooptisch untersuchten CT-Bande im Bereich des Monomers von **5**.

Beginnend bei 17500 cm^{-1} bis etwa 22500 cm^{-1} werden nahezu konstante Werte für L_p, gemäß $E - 6D$ gefunden. Das Ansteigen von L_p ab 21500 cm^{-1} deutet auf den Einfluss eines weiteren elektronischen Übergangs bei **5** hin. Dieser wird auch bei den Verbindungen **10** bis **12**, die keine Dimeren bilden, beobachtet und steht somit nachweislich nicht im Zusammenhang mit dem Dimeren von **5**. Die Abweichungen im langwelligen Bandenfuß sind auf geringe Messsignale und großen daraus resultierenden relativen Fehlern zurückzuführen. Der zur Auswertung relevante Bereich für **5** wird auf 17500 bis 21200 cm^{-1} festgelegt.

Zur Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen wurden bei den Regressionskoeffizienten D bis G (siehe Gleichungen (2.37) bis (2.40)) die Terme $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ sowie alle Polarisierbarkeitsbeiträge vernachlässigt.[93] Weiterhin wurde die in früheren Arbeiten begründete Annahme $\boldsymbol{R}^{(2)} = 2\boldsymbol{R}^{(1)}$ zugrunde gelegt.[94] Die Koeffizienten H und I werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da sie negativ sind und somit auf Null gesetzt werden müssen. Die Dipoldifferenz kann aus den Koeffizienten F bzw. G ermittelt werden.[95] Diese sollten daher im Experiment im Rahmen des Fehlers übereinstimmen. Ist dies gewährleistet, so wird der Mittelwert aus F und G zur Auswertung herangezogen. Die

aus der Regression erhaltenen elektrooptischen Koeffizienten *D* bis *G* fasst Tabelle 8 zusammen.

Tabelle 8: Regressionskoeffizienten für **5** in Dioxan bei 298 K.

Koeffizient	**5**
D / 10^{-20} m^2 V^{-2}	1075 ± 232
E / 10^{-20} m^2 V^{-2}	86777 ± 1396
F / 10^{-40} C V^{-1} m^2	−5376 ± 182
G / 10^{-40} C V^{-1} m^2	−5250 ± 182

Die Ergebnisse für die Substanzen **5** bis **9** rechtfertigen in sehr guter Näherung deren Behandlung der als lineare, eindimensionale Donor-Akzeptor-Chromophore nach dem Zwei-Niveau-Modell. Unter dieser Voraussetzung gilt, dass das Dipolmoment im elektronisch angeregten Zustand bezüglich des molekülfesten Koordinatensystems die gleiche Richtung wie im Grundzustand besitzt und das Übergangsdipolmoment näherungsweise parallel zum dazu liegt.

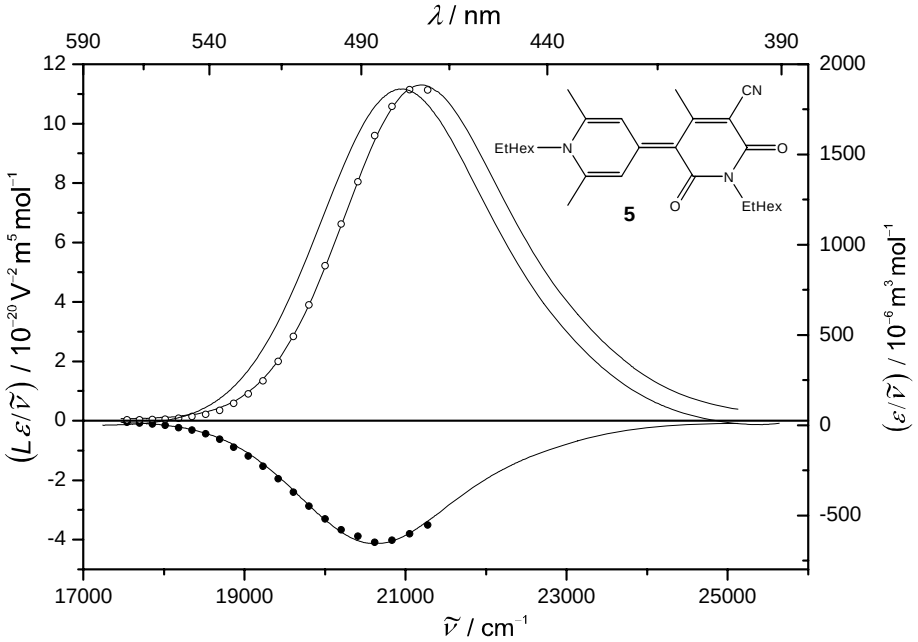


Abbildung 24: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **5** in Dioxan bei $T = 298$ K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der multilinearen Regression. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 9.44 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 2900$ L mol^{-1} eine Monomer- und Dimerkonzentration von $c_M = 9.43 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} und $c_D = 2.23 \cdot 10^{-10}$ mol L^{-1}.

Das Ergebnis der elektrooptischen Absorptionsmessungen in Abbildung 24 zeigt den für eine Parallelbande typischen Verlauf. Der Elektrodichroismus bewirkt eine Verstärkung der Absorption bei Orientierung der polaren Monomere in Richtung der Polarisation des eingestrahlten Lichtes und eine Verminderung bei dazu senkrechter Einstrahlung. Durch den Bandenverschiebungseffekt ergibt sich eine hypsochrome Verschiebung der beiden Maxima des elektrooptischen Absorptionsspektrums zum Spektrum ohne Feld, welches eine negative Dipoldifferenz $\Delta\mu$ anzeigt und gleichbedeutend mit einer Verringerung des Dipolmoments im Anregungszustand im Vergleich zum Grundzustand ist.

Tabelle 9: Dipolmoment des Grund- und Anregungszustands, Dipoldifferenz und Resonanzparameter von **5** in Dioxan bei 298K.

μ_g /10^{-30} C m	μ_a /10^{-30} C m	$\Delta\mu$ /10^{-30} C m	c^2
54.3 ± 0.7	37.5 ± 1.7	−16.8 ± 1.8	0.67 ± 0.016

Die Ergebnisse aus Tabelle 9 bestätigen die zuvor gemachten Annahmen über die Dipoldifferenz aus der Bandenverschiebung von **5** und vervollständigen das Bild mit dem Resonanzparameter c^2 von 0.67. Der Chromophor liegt jenseits des Cyaninlimits. Mit einem Wert von fast 0.7 ist er nahe am Optimum für photorefraktive Anwendungen.[45, 46] Allerdings lässt die bereits erwähnte Bildung Dimeren, unter den notwendigen hohen Konzentrationen Probleme erwarten.

Die folgende Tabelle stellt alle Resultate für die Merocyanine **5** bis **9** bei 298 K in Dioxan zusammen. Die Einwaage- und Gesamtkonzentrationen der in Lösung vorliegenden Monomere und Dimere sind mit angegeben. Sie wurden durch Einsetzen der K_D^{298} -Werte aus Tabelle 6 in Gleichung (2.27) und (2.28) berechnet. Die Konzentration der Dimere liegt bei allen Messungen stets eine Größenordnung unter der des jeweiligen Monomeren. Die gesamte Reihe wurde ansonsten unter den gleichen Bedingungen mittels elektrooptischer Absorptionsmessung charakterisiert. Innerhalb der Farbstoffserie **5** bis **9** zeigen die Chromophore ein nahezu identisches Verhalten. Die Erkenntnisse, die bisher für **5** diskutiert wurden, sind ohne Einschränkung auch für die verbleibenden Vertreter übertragbar.

Tabelle 10: Monomer-, Dimer- und Einwaagekonzentrationen, ausgewerteter Spektralbereich, Dipolmoment des Grund- und Anregungszustands, Dipoldifferenz und Resonanzparameter für das Monomer von **5** bis **9** in Dioxan bei 298K.

Substanz	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
c_0 / 10^{-6} mol L^{-1}	9.44	10.2	7.54	9.06	6.67
c_M / 10^{-6} mol L^{-1}	9.43	9.34	7.53	8.09	6.66
c_D / 10^{-7} mol L^{-1}	2.23	4.28	3.13	4.84	2.58
$\tilde{\nu}_{Min} - \tilde{\nu}_{Max}$ / cm^{-1} a)	17543 – 21276	16756 – 21106	17099 – 21276	18191 – 21257	18018 – 21739
μ_M^{ag} /10^{-30} C m b)	23.1	23.3	23.5	23.7	22.8
μ_g /10^{-30} C m	54.3 ± 0.7	53.0 ± 0.3	53.1 ± 0.3	52.9 ± 0.5	52.5 ± 0.4
μ_a /10^{-30} C m	37.5 ± 1.7	35.4 ± 1.0	35.8 ± 0.8	35.5 ± 1.1	34.7 ± 1.2
$\Delta\mu$ /10^{-30} C m	−16.8 ± 1.8	−17.5 ± 0.9	−17.3 ± 0.7	−17.4 ± 0.9	−17.7 ± 1.1
c^2	0.67 ± 0.006	0.68 ± 0.008	0.67 ± 0.007	0.68 ± 0.008	0.68 ± 0.001

a) Zur Auswertung herangezogener Bereich gemäß Spektrenzerlegung und unter zu Hilfenahme der Absorptionsanisotropie L_p. b) Durch Integration der durch Anpassung erhaltenen Bande des Monomers.

Die elektrooptischen Absorptionsspektren der Farbstoffe **6** bis **9** befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

4.1.3.2 Farbstoffe ohne Aggregationseigenschaften

In Abbildung 25 wird die Absorptionsanisotropie L_p an der beobachteten CT-Bande in Abhängigkeit der Wellenzahl dargestellt. Im Bereich von 17000 cm^{-1} bis 25000 cm^{-1} wird ein nahezu konstanter Wert für L_p entsprechend $E - 6D$ gefunden. Dies ist ein Indiz dafür, dass nur ein optischer Übergang beobachtet wird und das es sich um eine Parallelbande handelt. Ab 25000 cm^{-1} schließt sich ein weiterer, isolierter elektronischer Übergang an, der nicht in die Auswertung des CT-Bande mit einbezogen werden darf. Ein analoges Verhalten findet man für die unter 4.1.3.1 betrachteten Merocyanine. Dementsprechend wird nur der Bereich vom Fuß bei 17000 cm^{-1} bis zum Scheitel der Bande bei 21000 cm^{-1} ausgewertet.

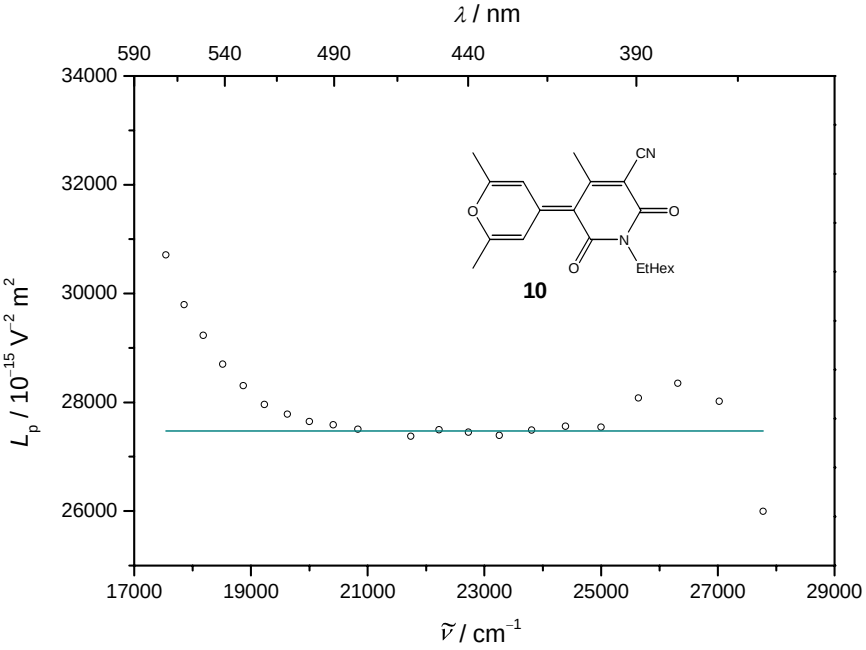


Abbildung 25: Darstellung der Absorptionsanisotropie L_p gegen die Wellenzahl.

Keiner der drei untersuchten Chromophore zeigt Anzeichen von Zersetzung unter den Bedingungen des EOAM-Experiments. Zur Auswertung werden die Winkelfunktionen *r* und *s* für 0° und 90° berechnet sowie die Funktionen *t* und *u* durch Anpassung eines Polynoms dritten Grades an das UV/VIS-Spektrum gewonnen. Durch multilineare Regression der Größe $L\varepsilon/\tilde{\nu}$ werden dann die Koeffizienten *D* bis *G* bestimmt.[95] Die Koeffizienten *H* und *I* werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da sie negativ sind und somit auf Null gesetzt werden müssen.

Abbildung 25 zeigt das elektrooptische Absorptionsspektrum für **10** stellvertretend für die drei untersuchten Verbindungen mit dem Pyran-Donor. Die Spektren von **11** und **12** sind um Anhang dieser Arbeit zu finden. Es ist zu erkennen, dass die Absorption für parallele Polarisation steigt, während sie für senkrechte Polarisation fällt. Der positive Elektrodichroismus unterstützt die Annahme, dass das Übergangsdipolmoment für den betrachteten CT-Übergang sowie das Grundzustandsdipolmoment und die Dipoldifferenz in Bezug auf ein gemeinsames molekülfestes Koordinatensystem als parallel zu erachten sind. Diese Feststellung lässt sich für alle drei Verbindungen dieser Reihe zeigen.

Weiterhin ist eine minimale bathochrome Verschiebung der Bande erkennbar, welches konsistent mit der durch Anpassung erhaltenen Dipoldifferenz von nur $\Delta\mu = +2.6 \cdot 10^{-30}$ C m ist und den Chromophor mit einem c^2-Parameter von 0.48 als perfekt cyaninartig einstuft.

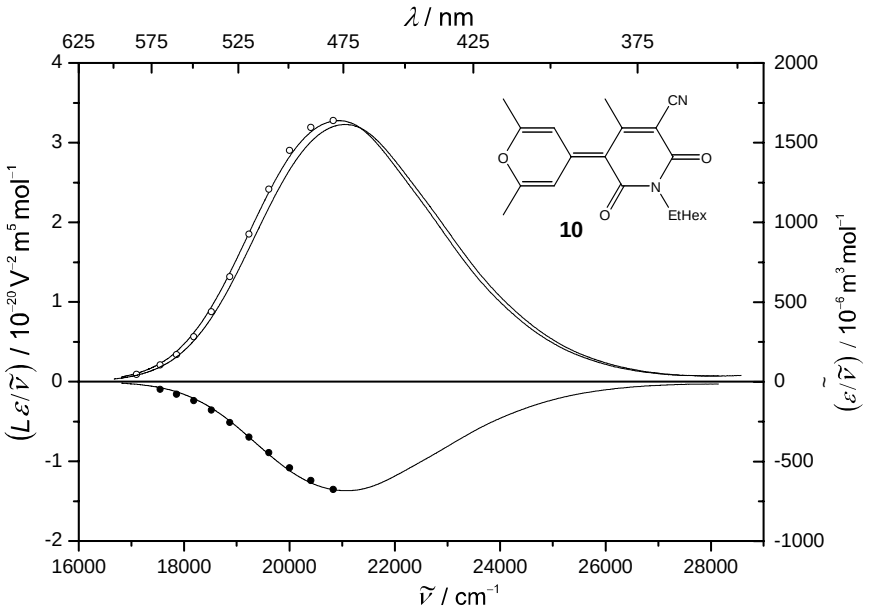


Abbildung 26: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **10** in Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

Tabelle 11: Regressionskoeffizienten D bis G, zur Auswertung verwendeter Spektralbereich, Dipolmoment des Grund- und Anregungszustands, Dipoldifferenz und Resonanzparameter von **10** bis **12** in Dioxan bei 298K.

Koeffizient	**10**	**11**	**12**
$D / 10^{-20}\,\mathrm{m^2V^{-2}}$	433 ± 97	562 ± 153	566 ± 140
$E / 10^{-20}\,\mathrm{m^2V^{-2}}$	29530 ± 641	30555 ± 919	29664 ± 771
$F / 10^{-40}\,\mathrm{m^2CV^{-1}}$	450 ± 340	–163 ± 192	–211 ± 386
$G / 10^{-40}\,\mathrm{m^2CV^{-1}}$	504 ± 340	–108 ± 192	–177 ± 386
$\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 / \mathrm{cm^{-1}}$ [a)]	17143 – 20833	16949 – 21205	16949 – 20833
$\mu_g / 10^{-30}\,\mathrm{C\,m}$	31.7 ± 0.5	31.6 ± 0.8	31.1 ± 0.7
$\mu_a / 10^{-30}\,\mathrm{C\,m}$	34.3 ± 1.7	30.8 ± 1.9	30.0 ± 1.8
$\Delta\mu / 10^{-30}\,\mathrm{C\,m}$	2.6 ± 1.7	–0.7 ± 1.9	–1.1 ± 1.8
c^2 [b)]	0.48 ± 0.01	0.51 ± 0.02	0.51 ± 0.02

[a)] Bereich aus Spektrenzerlegung unter zu Hilfenahme der Absorptionsanisotropie L_p.
[b)] Die zur Berechnung notwendigen Dipolübergangsmomente siehe Tabelle 7.

Eine signifikante spektrale Verschiebung des elektrooptischen zum optischen Spektrum ist bei **11** und **12** nicht festzustellen. Im Rahmen des Fehlers ist die Differenz zwischen dem Dipolmoment des Anregungs- und Grundzustand nahezu Null. Somit liegen die beiden Verbindungen perfekt im Cyaninlimit, welches durch den c^2-Wert von 0.51 zum Ausdruck kommt. Die ermittelten Dipolmomente sind erwartungsgemäß deutlich niedriger, als bei den vergleichbaren Merocyaninen **5** bis **9**, deren Dihydopyridin-Substituent viel stärkere Donoreigenschaften als der Pyran-Donor besitzt. Da die Aggregationsneigung von Merocyaninen im Wesentlichen mit dem Quadrat der Grundzustandsdipolmoments skaliert[40], lässt sich mit diesem Ergebnis das Ausbleiben von Dimere bei **10** bis **12** erklären.

4.1.4 Stationäre Fluoreszenz

Bei der Messung der stationären Fluoreszenz ist besonders darauf zu achten, dass die Konzentration nicht zu hoch eingestellt wird, da insbesondere stark absorbierende Spezies das beobachtete Signal bezüglich Form und Intensität verfälschen. Der Grund liegt in der Reabsorption und Streuung von emittiertem Licht durch Farbstoffmoleküle. Bei Versuchen, eventuelle vorhandene Dimerfluoreszenz zu beobachten, ergibt sich somit ein ähnliches Problem wie bei den elektrooptischen Absorptionsexperimenten. Ist die Konzentration in der Lösung hoch genug, so dass ausreichend Dimere vorliegen, wird kein verwertbares Messsignal erhalten. Verringert man die Konzentration, werden subtile Beiträge eventuell nicht mit aufgenommen, oder stark überlagert. In solchen Fällen weicht man daher auf Frontseitendetektion des Fluoreszenzsignals aus. Diese, eigentlich für Feststoffe vorgesehene Option, hat den Vorteil dass Farbstoff-Lösungen in sehr weitem Konzentrationsbereich untersucht werden können.
Die Merocyanine **5** bis **9** zeigen bei der stationären Fluoreszenz nahezu identische Resultate. Daher wird, wie in den Kapiteln zuvor, Chromophor **5** ausgewählt, um das Emissionsverhalten dieser Farbstoffreihe stellvertretend zu diskutieren.

Eine Dimerfluoreszenz, wie sie für die Farbstoffe **1** bis **3** in Kapitel 4.2 diskutiert wird, kann bei den Verbindungen **5** bis **9** nicht beobachtet werden. Um die Überdeckung der eventuell subtil auftretenden Dimerfluoreszenz durch die Signale des Monomers zu verhindern, kann der bei den UV/Vis-Messungen beobachtete starke Einfluss der Temperatur auf die Dimerbildung sehr Vorteilhaft ausgenutzt werden: Bei Temperierung auf 313 K liegen in verdünnten Lösungen kaum Dimere vor und es ergibt sich ein reines Monomer-Fluoreszenzspektrum bei Anregung um 22000 Wellenzahlen. Durch sukzessive Absenkung der Probentemperatur auf 283 K steigt die Dimerkonzentration an und es müsste sich auf diese Weise eine Dimerfluoreszenz durch Veränderung der Bandenform nachweisen lassen. Die Einflüsse der Temperatur auf die Übergangsmomente bzw. Franck-Condon-Faktoren sind in diesem Intervall zu vernachlässigen.
Für die Reihe der Merocyanine **5** bis **9** kann jedoch keine Abhängigkeit der spektralen Form von der Temperatur nachgewiesen werden. Auch Messungen in hoch konzentrierten Lösungen erbringen kein Indiz zu einer strahlenden Desaktivierung der Dimere dieser Farbstoffserie.

Die stationäre Fluoreszenz ist zusammen mit dem durch Spektrenanpassung erhaltenen Monomerspektrum von **5** (vgl. 4.1.2.1) in Abbildung 27 dargestellt. Man beobachtet die für Merocyanine typische, weitgehend strukturlose Bande deren Maximum bei 17930 cm^{-1} liegt. Die Stokes-Verschiebung, als spektrale Differenz der 0→0 Übergänge für Absorption und Emission, beruht neben dem Energiegewinn durch Schwingungsrelaxation im Wesentlichen auf der Relaxation der Solvathülle im angeregten Zustand als Folge des veränderten Dipolmoments. Der Grund liegt in der energetischen Stabilisierung durch die Lösungsmittelumgebung, die unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeiten direkt proportional dem Skalarprodukt aus Reaktionsfeldstärke und Dipoldifferenz ist. Für Farbstoffe im Cyaninlimit $c^2 = 0.5$ findet man daher nur sehr geringe Differenzen der spektralen Maxima, die hauptsächlich auf Schwingungsrelaxationen zurückzuführen sind. Bei Farbstoff **5** beobachtet man konsistent dazu eine Stokes-Verschiebung von 3120 cm^{-1}, die im erwarteten Bereich für stark polare betainartige Farbstoffsysteme liegt. In Tabelle 12 sind alle Emissions- und Absorptionsmaxima sowie die Stokes-Verschiebungen aller fünf Verbindungen dieser Reihe dargestellt. Die Farbstoffe **6** bis **9** tragen alle eine polare Estergruppe als Substituent entweder an der Donor- oder Akzeptorseite des Moleküls. Diese vermindern offenbar zusätzlich die Energielücke zwischen den relaxierten Zuständen durch Wechselwirkungen von deren eigenem Gruppen-Dipolmoment mit der Lösungsmittelumgebung.

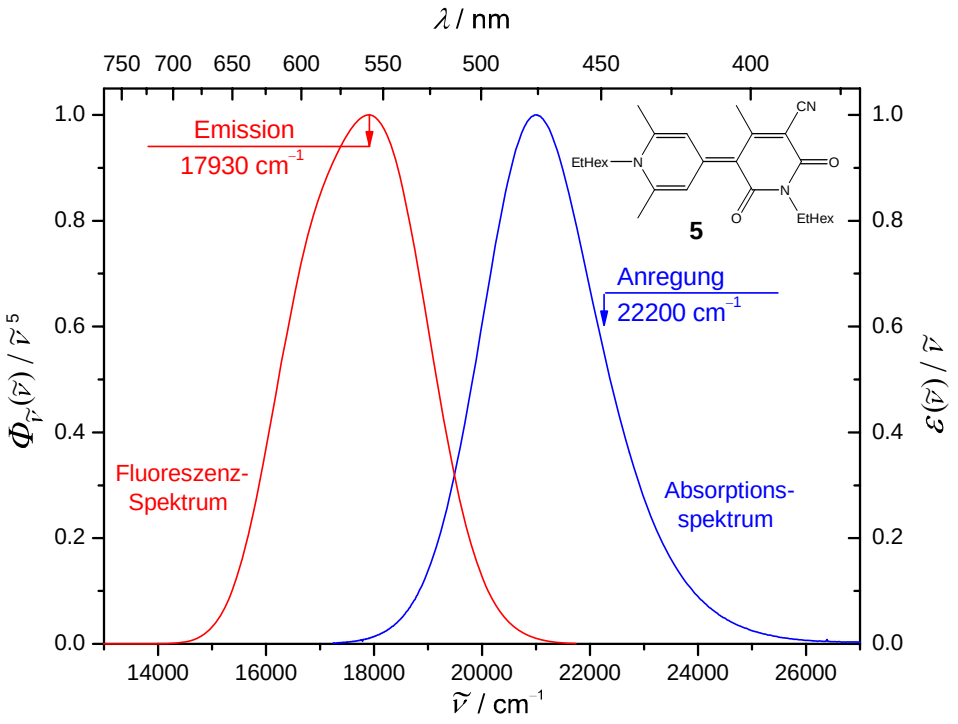


Abbildung 27: Normierte optische Spektren von **5** in Dioxan bei 298K. Dargestellt sind das Emissionsspektrum und das durch Anpassung erhaltene Monomerspektrum.

Die bereits in [96] ausführlich diskutierte Verbreiterung der Fluoreszenzbande im Vergleich zur Absorptionsbande bei Merocyaninen jenseits der Cyaninlimits, wird bei allen Chromophoren dieser Reihe gefunden. Der Grund liegt darin, dass Farbstoffe mit $c^2 > 0.5$ im Zuge der Anregung teilweise ihre betainartigen Anteile an der Resonanzstruktur verlieren und der Chromophor verstärkt cyaninartigen Charakter bekommt, also unpolarer wird. Durch die Anregung verschieben sich die Potentiale des Franck-Condon-Anregungszustands (S_1) um den dimensionslosen Verschiebungsparameter Δy_{abs} von dem der Referenzkonfiguration (Grundzustand). Diese Verschiebung ist relativ gering, so dass man im Spektrum eine kurze Progression bzw. schmale Absorptionsbande beobachtet. Nach der Relaxation der Lösungsmittelumgebung liegt das Molekül im relaxierten Franck-Condon-Zustand (S_1^*) vor, dessen Potentialkurve um den Betrag Δy_{em} von der Referenzkonfiguration verschoben ist. Diese Verschiebung ist dabei größer als Δy_{abs} und es wird eine Verbreiterung der Fluoreszenzbande im Vergleich zu Absorptionsbande beobachtet.

Tabelle 12: Absorptions- und Emissionsmaxima mit der Stokes-Verschiebung der Farbstoffe **5** bis **9** in Dioxan bei 298 K.

		5	**6**	**7**	**8**	**9**
$\tilde{\nu}_{abs}^{ag}$	/ cm^{-1}	21050	20848	20813	21106	21271
$\tilde{\nu}_{em}^{ag}$	/ cm^{-1}	17930	17330	17262	17579	17684
$\Delta\tilde{\nu}$	/ cm^{-1}	3120	3518	3551	3527	3587

Die Farbstoffe zeigen bei den Untersuchungen durchgängig nur sehr geringe Fluoreszenz-Intensitäten, so dass ihre Charakterisierung Schwierigkeiten bereitete. Da die Fluoreszenzeigenschaften keine neuen Erkenntnisse zum Verständnis der Dimerfluoreszenz oder der Aggregation liefern, wurde auf aufwendige Bestimmungen der Quantenausbeuten verzichtet. Als Abschätzung würde man 10^{-3} bis 10^{-4} angeben.

4.1.5 Fluoreszenzlebensdauerbestimmung

Bei der Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer der Merocyanine **5** bis **9** wurde LUDOX® als Fluoreszenzstandard verwendet. Die Lösungen wurden vor der Messung, wie in Kapitel 3.3.4.2 beschrieben, hergestellt. Es ist besonders darauf zu achten, dass sich während der etwa zweistündigen Messung kein Sauerstoff in der Probe anreichern kann. Eine Verfälschung des Signals durch Quenching führt im Laufe der Zeit zu erratischen Signalen und somit zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Die bereits erwähnte schwache Fluoreszenz der Chromophore dieser Reihe erfordert die Verwendung eines Helium-Cadmium-Laser als Anregungslichtquelle (λ_{HeCd} = 442 nm). Abbildung 28 stellt das Ergebnis der Messung mit der Anpassung der Daten an das Modell einer einfach-exponentiellen Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer dar. Es ist zu erkennen, wie die Emission der Moleküle bei kleinen Frequenzen der Modulation des Anregungslichts folgt. Ab 10 MHz eilt die Fluoreszenz aber deutlich der an die Pockelszelle angelegten Frequenz hinterher. Bei 500 MHz beträgt die Phasenverschiebung fast eine viertel Periode, während die Modulation gegen Null strebt. Der Überkreuzungspunkt zwischen Phasen- und Modulationssignal ist bei etwa 115 MHz sauber erfasst. Die Messung höherer Frequenzen als 0.5 GHz bringt aufgrund des schlechteren Signal/Rauschen-Verhältnisses keine Verbesserung der Anpassung und ist so nicht daher erforderlich. Man findet für **5** eine Fluoreszenzlebensdauer von τ = 1.56 ± 0.02 ns. Der Güteparameter χ_R^2 beträgt 0.43, welches die Wahl des Modells rechtfertigt. Wären Dimere oder weitere Spezies mit einer eigenen Abklingzeit bei den Messungen involviert gewesen, hätte die Anpassung eine deutlich schlechtere Übereinstimmung zwischen der experimentellen und den berechneten Werten ergeben. In diesen Fällen findet man Güteparameter von drei bis fünf.

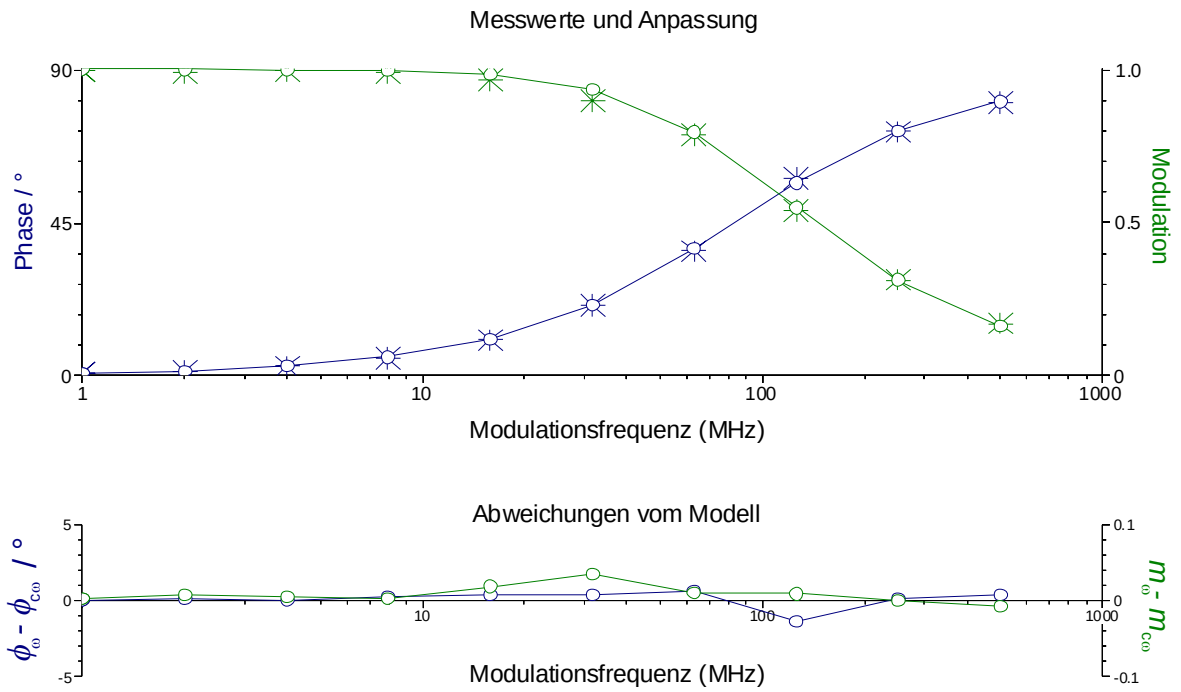


Abbildung 28: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (✳) und Modulation (✳) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom gewählten Modell als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

Die Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauerbestimmungen aller fünf Farbstoffe dieser Reihe werden in Tabelle 13 wiedergegeben. Es zeigt sich ein einheitliches Bild für alle Substanzen, wobei **5** im Mittel um 0.1 ns geringere Lebensdauer im Vergleich zu den anderen Verbindungen.

Die gefundenen Ergebnisse Werte von unter zwei Nanosekunden sind als durchaus typisch für Merocyanine zu bezeichnen und wurden im Rahmen dieser Arbeit auch bei vergleichbaren Substanzen beobachtet.

Tabelle 13: Fluoreszenzlebensdauern der Merocyanine 5 bis 9 in Dioxan bei 298K.

	5	**6**	**7**	**8**	**9**
τ / ns	1.56 ± 0.02	1.66 ± 0.03	1.68 ± 0.05	1.68 ± 0.07	1.67 ± 0.04
χ^2_R	0.43	0.35	0.46	0.66	0.37

4.1.6 Diskussion

Zur Charakterisierung der Aggregationseigenschaften der fünf neuen Chromophore **5** bis **9** wurden konzentrations- und temperaturabhängige UV/Vis-Messungen im Lösungsmittel Dioxan durchgeführt. Im Ergebnis hat sich gezeigt, dass die Farbstoffe zur Bildung von Dimeren vom H-Typ neigen. Die Aggregationskonstante K_D ist mit Werten zwischen 3000 und 8000 L mol^{-1} um etwa eine Größenordnung geringer, als die beobachteten Werte der Chromophore mit zwei verbrückenden Methineinheiten zwischen Donor und Akzeptor.[40] Neben der Dimerisierungskonstante wurden die reinen Absorptionsspektren der Monomere und Dimere durch spektrale Zerlegung erhalten. Die durch Integration der Monomerbande erhaltenen Übergangsdipolmomente für **5** bis **9** sind mit $23 \cdot 10^{-30}$ C m im Vergleich zu den zweifach verbrückten Merocyaninen um die Hälfte geringer. Alle fünf untersuchten Chromophore zeigten bei den elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) nahezu identische Ergebnisse. Die Auswertung unter Beachtung der Dimerisierung hat ein geringeres Dipolmoment des Grundzustands durch Verkürzung des π-konjugierten Systems im Vergleich zu den Referenzsubstanzen **1** und **2** ergeben. Die gefundenen negativen Dipoldifferenzen im Bereich von $-17 \cdot 10^{-30}$ C m bestätigen die beobachtete hypsochrome Bandenverschiebung. Der c^2-Parameter von 0.67 lässt bei allen fünf Farbstoffen eine Resonanzstruktur mit deutlich betainartigem Charakter schließen.

Bei den stationären Fluoreszenzmessungen zeigen die Substanzen **5** bis **9** alle ein nahezu identisches Emissionsspektrum. Neben der spiegelbildlichen Bandenform wird die für Merocyanine mit $c^2 > 0.5$ typische Verbreiterung der Fluoreszenzbande im Vergleich zur Absorptionsbande beobachtet. Die mittels phasenfluorometrischen Methoden gewonnenen Lebensdauern des angeregten Zustands haben zu durchweg erwarteten Ergebnissen unter 2 ns geführt. Eine Fluoreszenz der entsprechenden Dimere konnte bei **5** bis **9** nicht beobachtet werden.

Die im Rahmen der Absorptionsmessungen beobachtete Tendenz zur Bildung von Dimeren, zusammen mit dem durch elektrooptischen Absorptionsmessungen nachgewiesenen stark betainartigen Charakter, lässt den Schluss zu, dass **5** bis **9** für photorefraktive Anwendungen weniger gut geeignet sind. Würde es, beispielsweise durch Einführung anderer Seitengruppen, gelingen die Aggregation zu unterdrücken, so kommt ein Einsatz im Bereich der nichtlinear-optischen Anwendungen in Frage.

Die Verbindungen **10** bis **12** zeigten im Gegensatz dazu keinerlei Tendenz zur Ausbildung von Dimeren. Sie sind photochemisch stabil und auch in unpolaren Lösungsmitteln gut

löslich. Die Ergebnisse der EOAM lassen auf eine fast für photorefraktive Anwendungen ideale, cyaninartige Resonanzstruktur schließen. Erste Messungen bestätigen diese Vorhersage: Der Farbstoff **10** konnte in einem sehr hohen Gewichtsanteil fast 80 % in eine Wirtsmatrix aus PMMA (Polymethylmethacrylat) eingebracht werden. Im Zweistrahlkopplungsexperiment wurde eine Nettoverstärkung von 31 cm^{-1} bei einer Feldstärke von 51 V μm^{-1} gefunden. Die hierzu korrespondierende Beugungseffizienz beträgt 39 %, welches einer Brechungsindexmodulation von 0.0015 entspricht.[97]

4.2 Duale Fluoreszenzeigenschaften von Merocyanin-Aggregaten

4.2.1 Einleitung

Das in den sechziger Jahren entwickelte Exzitonenmodell für die Molekülspektroskopie[1, 67, 69] stellt bis heute eine wichtige Grundlage für der Interpretation der Elektronenspektren von Farbstoff-Aggregaten dar. Nach diesem Modell ist die gesamte Anregungsenergie über die beiden Subchromophore eines Dimeren delokalisiert, welches zur Aufspaltung des Anregungszustands in zwei exzitonische Niveaus führt. In den meisten Fällen ist aber nur einer der beiden Übergänge vom Grundzustand in einen Anregungszustand erlaubt. So kann beispielsweise im J-Typ Aggregat, mit seinen zwei Untereinheiten in idealer Kopf-Schwanz-Anordnung, nur der Übergang zum energetisch niedrigeren exzitonischen Niveau erfolgen. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den exakt parallel ausgerichteten Molekülen eines H-Typ Dimeren nur die Anregung zum energetisch höheren Zustand. Etwas kompliziertere Verhältnisse liegen dann vor, wenn die am Aggregat beteiligten Farbstoffmoleküle um willkürliche Winkel gegeneinander verschoben oder gedreht sind. Kasha hat für eine große Zahl von derartigen Modellsystemen die relative Lage der Übergangsdipolmomente beider monomeren Untereinheiten analysiert und für jeden Einzelfall einen Ausdruck für die exzitonische Kopplung abgeleitet (siehe Kapitel 2.3).[1] Mit Hilfe dieser Beziehungen ist es möglich, aus den Absorptionsspektren Rückschlüsse auf die Struktur der betrachteten Dimeren zu ziehen.

Neben der Absorption behandelt das Exzitonenmodell auch die Emissionseigenschaften von Farbstoffaggregaten.[1] Für die Dimere des J-Typs ist die Fluoreszenz aus dem energetisch tiefer liegenden exzitonischen Niveau ein gut untersuchtes Phänomen, das bereits an einer Vielzahl von Molekülen gezeigt werden konnte.[58, 60, 98-105] Im Gegensatz dazu gelten ideale H-Aggregate auf Grundlage der Arbeiten von Kasha[1] und Davydov[70] weithin als nicht fluoreszent (siehe Kapitel 2.3). Obwohl Kasha bereits 1965 die Möglichkeit zur Emission für H-Dimere unter Geometrieänderung im Anregungszustand angedeutet hat blieb diese Vorhersage lange Zeit unbelegt. Erst im Jahre 1999 gelang es Whitten kurz nach Veröffentlichung seiner Arbeiten zur Fluoreszenz von intramolekularen J-Typ Aggregaten[106, 107], die Emissionseigenschaften von intramolekularen H-Typ Dimeren[108] zu beschreiben. Aus wellenlängen-anhängigen Fluoreszenzmessungen sowie Lebensdauerbestimmungen an einem Bis(Merocyanin) wurde geschlossen, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen einer gestreckten und gefalteten Konfiguration dieses Chromophors vorliegt, wobei letztere die

fluoreszierende Spezies darstellt[108] (siehe Abbildung 29). Die Interpretation der Ergebnisse in [108] wurde jedoch durch starke Überlagerung der Emissions-Banden erschwert und sind nur für n=3 eindeutig.

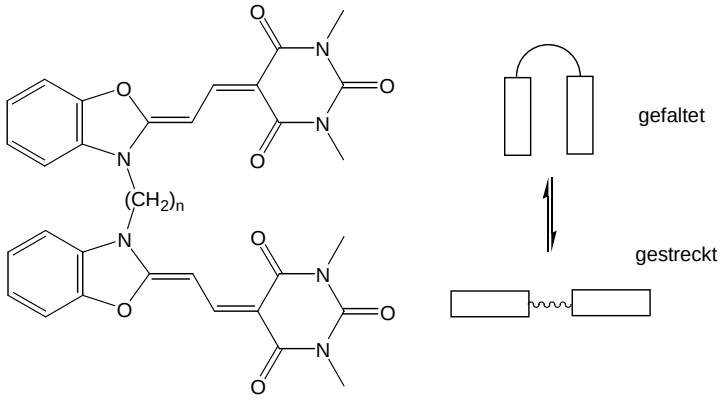


Abbildung 29: Struktur des (Bis)Merocyanins, welches nach Whitten[108] im rechts dargestellten Gleichgewicht vorliegt und eine Fluoreszenz der gefalteten Spezies zeigt.

Bei den fluorometrischen Untersuchungen an den Farbstoffen **1** bis **3** wurden ebenfalls ähnliche Beobachtungen gemacht. Dabei hat sich gezeigt, dass durch selektive Anregung der Monomere und Dimere sauber getrennte Banden für jede Spezies erhalten werden können. Aus konzentrationsabhängigen UV/Vis-Messungen konnten durch spektrale Zerlegung der Absorptionsbanden konkrete Aussagen zur Struktur der Dimere im Grundzustand abgeleitet werden.

Das folgende Kapitel analysiert diese äußerst seltene Beobachtung der Fluoreszenz von H-Dimeren am Beispiel der Merocyanine **1** bis **3**. Zu den drei Farbstoffen wurde noch Verbindung **4** zum Vergleich hinzugenommen, die **3** analog ist, aber ein um zwei Methineinheiten verlängertes π-System besitzt. Zunächst werden die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren von **1** bis **4** vorgestellt. Die Resultate der EOAM sowie die Ergebnisse der stationären und dynamischen Fluoreszenzmessungen schließen den experimentellen Teil ab. Abschließend werden die zuvor gewonnenen Erkenntnisse unter Ausnutzung der von Kasha[1] gegebenen Modelle diskutiert.

4.2.2 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften eines unbekannten Chromophorsystems wird stets das UV/Vis Spektrum benötigt, um die bestgeeignete Anregungswellenlänge zu finden und somit das Fluoreszenzsignal optimieren zu können. Wie bereits in[40] gezeigt werden konnte, liegt bei den Farbstoffen **1**, **3** und **4** eine mehr oder weniger starke Neigung zur Bildung dipolarer Aggregate vor. Daher wurden die Aggregationskonstanten für **1** bis **4** nach

dem unter 2.4.1 vorgestellten Verfahren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die Ergebnisse für Verbindung **2** werden im Folgenden stellvertretend für die vier Chromophore dargestellt und diskutiert. Die Spektren sowie die durch Spektrenzerlegung erhaltenen Einzelbeiträge für Monomer und Dimer der Verbindungen **1**, **3** und **4** sind im Anhang zu finden.

Die in Abbildung 30 dargestellten UV/Vis-Spektren zeigen die typischen Banden einer Verbindung mit vorliegendem Aggregationsgleichgewicht: Durch sukzessive Vergrößerung der Einwaagekonzentrationen findet man eine Zunahme der Absorption bei knapp über 20000 cm^{-1}, während eine Abnahme um 17500 cm^{-1} zu beobachten ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die längerwellige Bande durch Absorption der Monomere von **2** hervorgerufen wird.

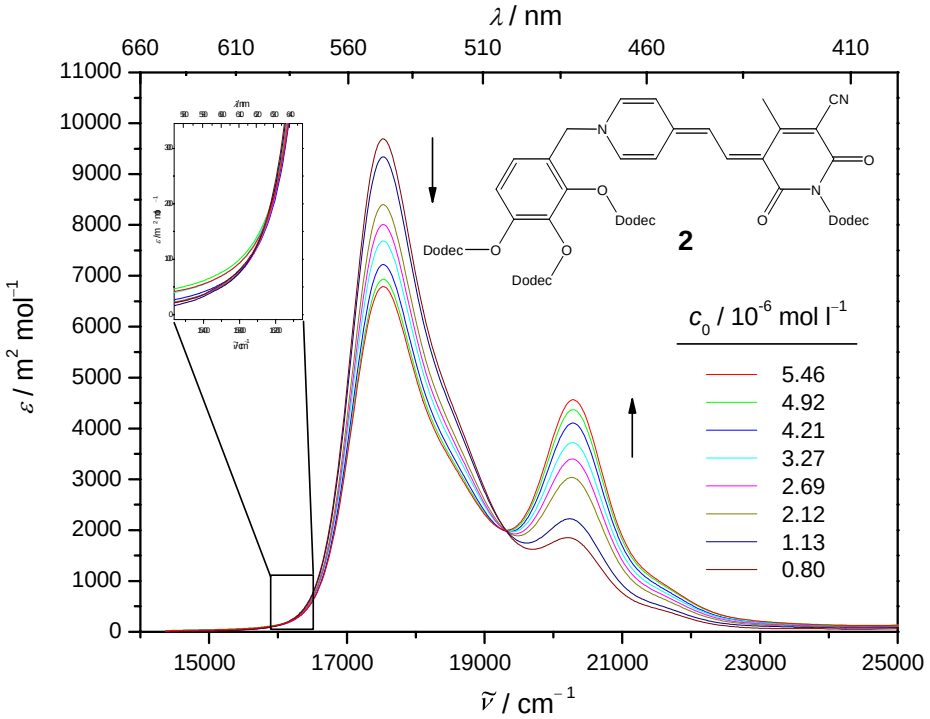


Abbildung 30: Darstellung der Absorptionsspektren von **2** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen im Lösungsmittel Dioxan bei 298 K. Die Pfeile deuten die Zunahme bzw. Abnahme der Bande mit steigender Konzentration an.

Die Dimerbande ist dazu blauverschobenen, welches die Annahme einer Aggregation vom H-Typ für **2** rechtfertigt. Man beobachtet zwei isosbestische Punkte, von denen der eine deutlich bei 19300 cm^{-1} heraustritt, während der zweite im langwelligen Bandenfuß bei 16050 cm^{-1} lokalisiert ist. Nach dem von Kasha gegebenen Modell der exzitonischen Aufspaltung[1], ist das erneute Ansteigen der Absorption im langwelligen Bandenfuß um 16000 Wellenzahlen dem verbotenen Dimerübergang zuzuordnen. Die bei 313 K aufgenommenen Spektren

bestätigen dies durch einen leichten Anstieg der verbotenen Bande. Daraus kann geschlossen werden, dass es bei Verbindung **2** offenbar zu leichten Abweichungen von der exakt antiparallelen Anordnung der beiden Subchromophore kommen kann. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für **1** und einige weitere Derivate dieses Chromophors beschrieben[40], so dass es sich hierbei nicht um einen Effekt der Substituenten handeln kann, sondern eine intrinsische Eigenschaft des π-π-aggregierenden Dimers ist.

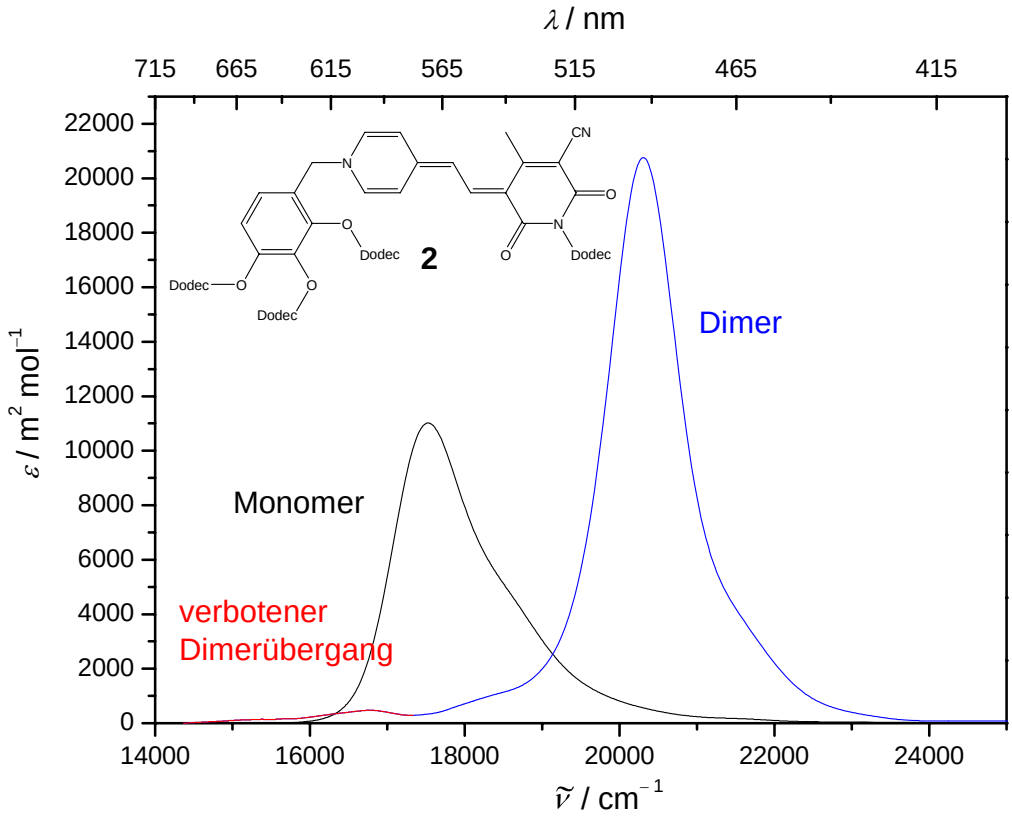


Abbildung 31: Ergebnis der spektralen Zerlegung der Absorptionsbanden aus Abbildung 1 in die Einzelkomponenten der Monomer- und Dimerbande sowie des verbotenen Übergangs. Der Güteparameter χ^2 als durchschnittliche Abweichung von Anpassung und Experiment beträgt 6.23 $m^2\ mol^{-1}$ und weist ein nahezu perfektes Ergebnis aus.

Die spektrale Zerlegung der bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommenen UV/Vis-Spektren ergibt das erwartete Bild mit drei optischen Übergängen. Der molare dekadische Absorptionskoeffizient des Monomers ist mit 11000 $m^2\ mol^{-1}$ bemerkenswert hoch und beträgt beim Dimeren mit 20800 $m^2\ mol^{-1}$ in etwa das Doppelte. Selbst der verbotene Übergang besitzt einen Absorptionskoeffizient am Maximum von 476 $m^2\ mol^{-1}$. Die Aggregationskonstante, als Ergebnis der multilinearen Anpassung, beträgt bei 298 K in Dioxan einen Wert von 107700 mol m^{-2} und stimmt damit gut mit früher beschriebenen Werten für diese Aggregate überein.[40] Die Ergebnisse der Anpassung und der daraus

abgeleiteten physikalischen Eigenschaften für Verbindung **1** bis **4** sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Wellenzahl und Absorptionskoeffizient am Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}^{ag}$ und ε^{max} sowie die den einzelnen Banden entsprechenden Übergangsdipolmomente für Monomer (M), Dimer (D1) und die verbotene Bande (D2).

	1	**2**	**3**	**4**
$\tilde{\nu}_{M}^{ag}$ / cm^{-1}	17589	17523	21617	17698
ε_{M}^{max} / m^2 mol^{-1}	12550	11030	9175	10563
μ_{M}^{ag} / 10^{-30} C m	45.5	43.6	31.0	39.3
$\tilde{\nu}_{D1}^{ag}$ / cm^{-1}	20328	20329	23329	19516
ε_{D1}^{max} / m^2 mol^{-1}	24239	20767	22910	24755
μ_{D1}^{ag} / 10^{-30} C m	61.5	59.4	49.9	65.9
$\tilde{\nu}_{D2}^{ag}$ / cm^{-1}	16798	16779	20830	16681
ε_{D2}^{max} / m^2 mol^{-1}	412	476	1160	996
μ_{D2}^{ag} / 10^{-30} C m	5.1	5.2	8.9	7.6

Durch Messung von konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Temperaturen können die molaren Standard-Dimerisierungsenergien, -Enthalpien und -Entropien mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisobare berechnet werden (siehe Kapitel 2.4.2.). Die Ergebnisse zeigen, dass für die vorliegenden Aggregationsgleichgewichte hauptsächlich die Enthalpie, weniger jedoch die Entropie die treibende Kraft ist.

Tabelle 15: Dimerisierungskonstante bei 298K, Standard-Dimerisierungsenergie, -Enthalpie und -Entropie für die Farbstoffe **1** bis **4** in Dioxan.

	1	**2**	**3**	**4**
K_{D}^{298} / L mol^{-1}	140100 ± 1200	107700 ± 1138	430 ± 76	950 ± 85
$\Delta_D G°$ / kJ mol^{-1}	−28.8 ± 1.8	−11.6 ± 1.2	−15.0 ± 0.7	−17.0 ± 0.9
$\Delta_D H°$ / kJ mol^{-1}	−39.8 ± 1.4	−44.4 ± 1.5	−25.5 ± 1.4	−23.9 ± 1.1
$\Delta_D S°$ / J mol^{-1} K^{-1}	−37.9 ± 1.3	−52.7 ± 1.9	−35.4 ± 2.8	−27.4 ± 1.8

4.2.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen

Im vorherigen Kapitel 4.2.2 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Aggregation der Chromophore **1** bis **4** dargestellt. Zur vollständigen Charakterisierung und zum Verständnis der Fluoreszenzeigenschaften wurden elektrooptische Absorptionsmessungen an diesen vier Farbstoffe durchgeführt. Unter den notwendigen Bedingungen der EOAM zeigen **1** und **2** große elektrische Feldeffekte auf das Aggregationsgleichgewicht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind wegen ihrer großen Bedeutung für die organischen photorefraktiven und elektrooptischen Polymermaterialien in einem eigenen Kapitel 4.3 dargestellt.

Die nicht weniger interessanten Chromophore **3** und **4** wurden bereits elektrooptisch untersucht[40], jedoch erfolgte dies in Unkenntnis der Aggregationseigenschaften und hat somit zu unpräzisen Ergebnissen geführt. Das folgende Kapitel stellt die Resultate vor, die unter Beachtung der Dimerisierung von **3** und **4** neu aufgenommen und ausgewertet wurden.

Aufgrund der geringen Aggregationskonstante und des großen Absorptionskoeffizenten gelingt bei den vorliegenden Merocyaninen keine Auswertung unter Einbeziehung der elektrischen Feldeffekte. Das Ergebnis wird, wie bei den Farbstoffen **5** bis **9**, über die Teilbanden des Monomers im elektrooptischen Absorptionsspektrum berechnet. Die Funktionen $t(\tilde{\nu})$ und $u(\tilde{\nu})$ werden aus den durch Anpassung erhaltenen Absorptionsspektren berechnet. Die aus der Regression erhaltenen elektrooptischen Koeffizienten D bis G fasst Tabelle 16 zusammen, wobei die Koeffizienten H und I negative Beiträge liefern und daher gleich Null gesetzt werden. Um das Spektrum auf Bandenüberlagerung zu prüfen, wird eine Linearkombination aus den elektrooptischen Messwerten gebildet. Für eine einheitliche Parallelbande sollte die Linearkombination L_P wellenzahlenunabhängig einen nahezu konstanten Wert von $E - 6D$ liefern.[109] Da diese Forderung für die Werte für L_p über den ganzen Absorptionsbereich von **3** erfüllt ist (Abbildung 32), hätte die Auswertung der EOAM auch über die komplette Bande erfolgen können. Dennoch beobachtet man bei den Anpassungen, dass es unter Einbeziehung der Messpunkte im Bereich der Dimerbande zu signifikanten Abweichungen kommt. Zur präzisen Datenanalyse von **3** und **4** werden daher nur die experimentellen Daten im Spektralbereich des Monomer-Übergangs herangezogen.

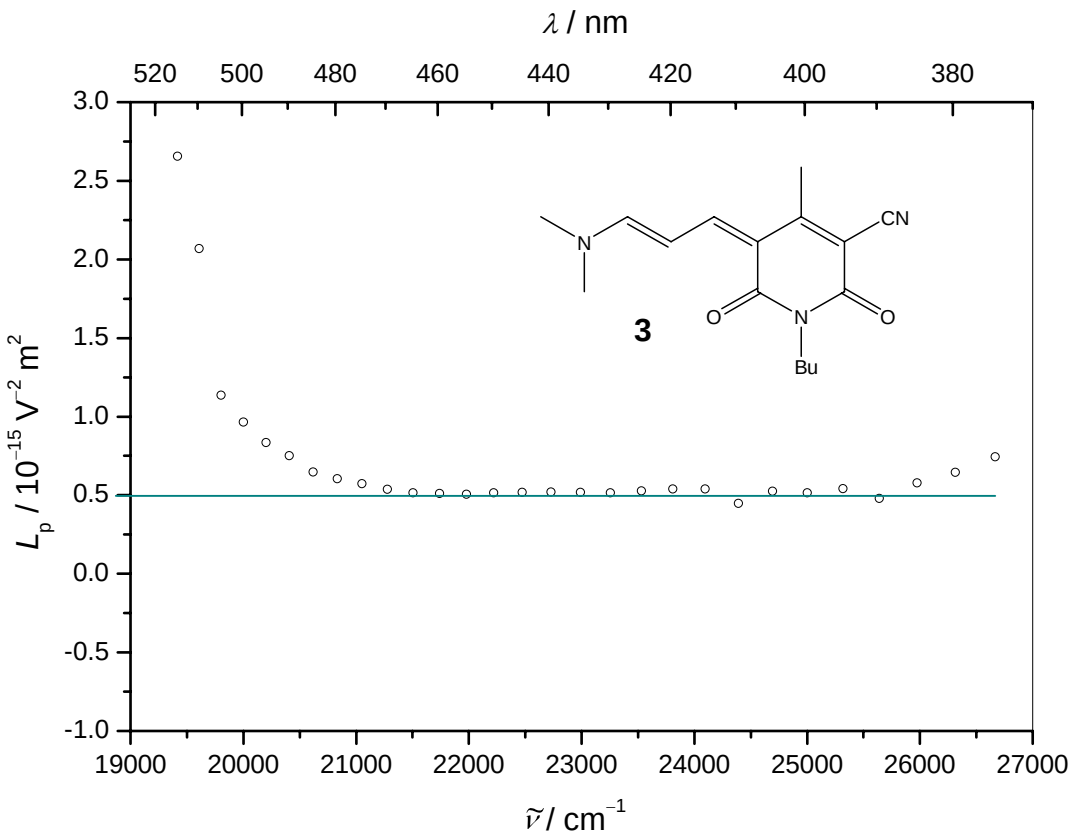


Abbildung 32: Linearkombination L_p aus der EOAM von **3**. Die Linie entspricht dem Wert für $E - 6D$.

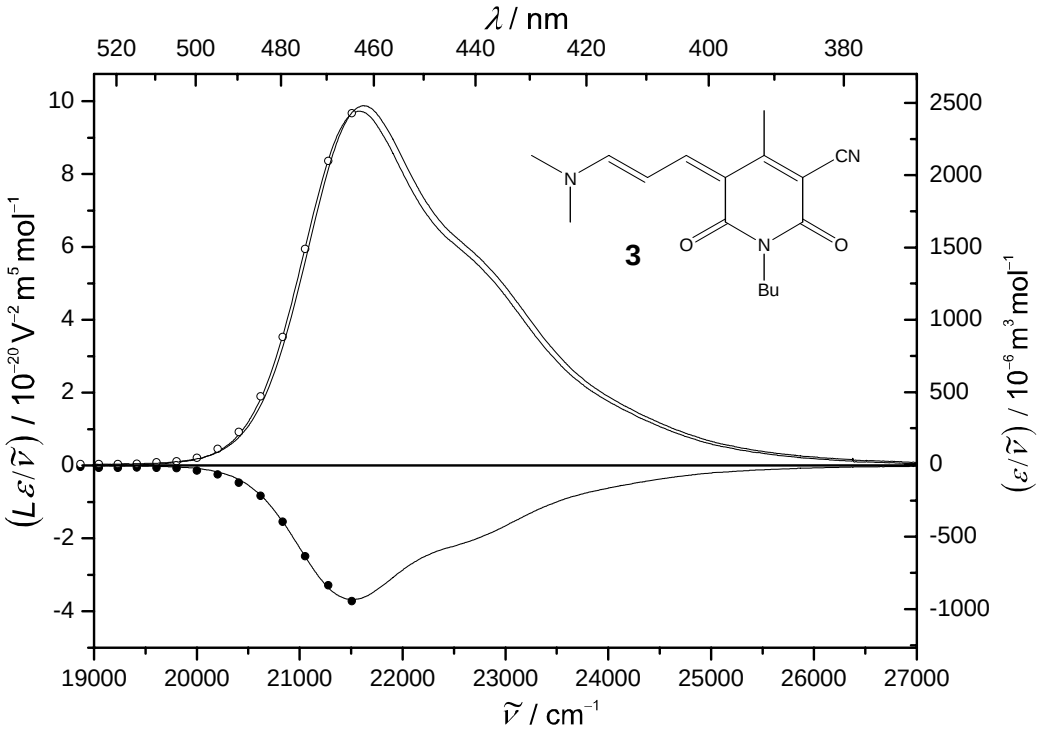


Abbildung 33: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **3** in Dioxan bei $T = 298$ K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: $\varphi = 0°$) und senkrechte Polarisation (●: $\varphi = 90°$). Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 3.25 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 430$ L mol^{-1} eine Monomer- und Dimerkonzentration von $c_M = 3.24 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} und $c_D = 4.52 \cdot 10^{-9}$ mol L^{-1}.

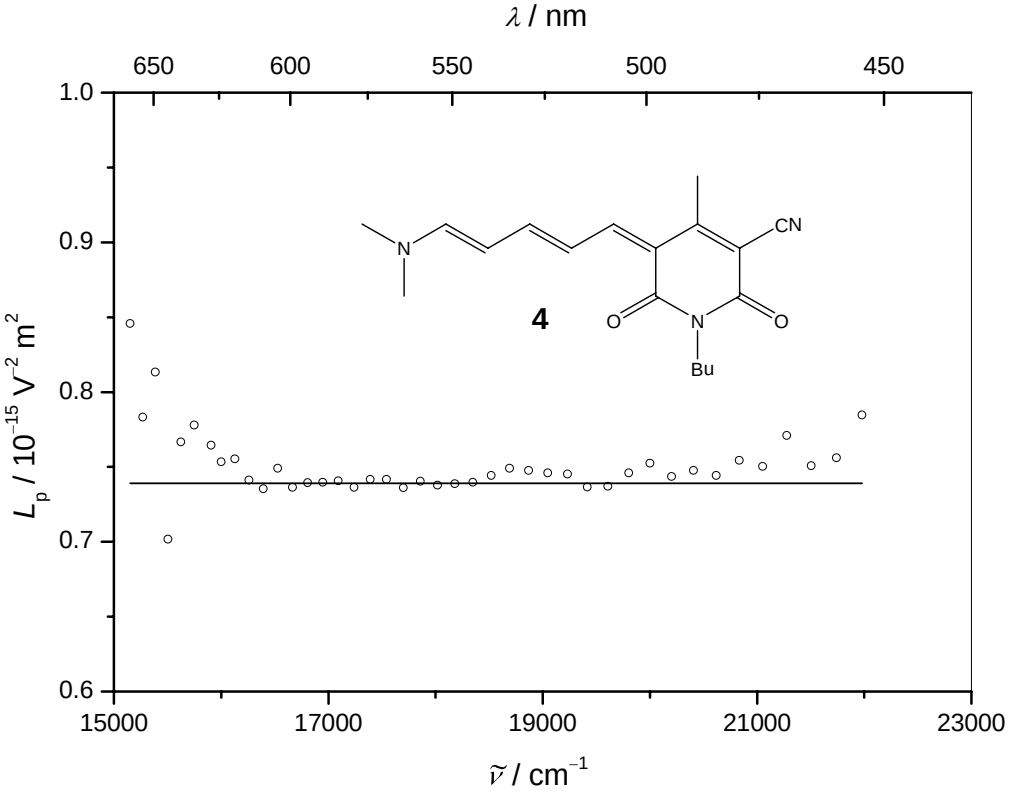


Abbildung 34: Linearkombination L_p aus EOA-Messung von **4**. Die Linie entspricht dem Wert für $E - 6D$.

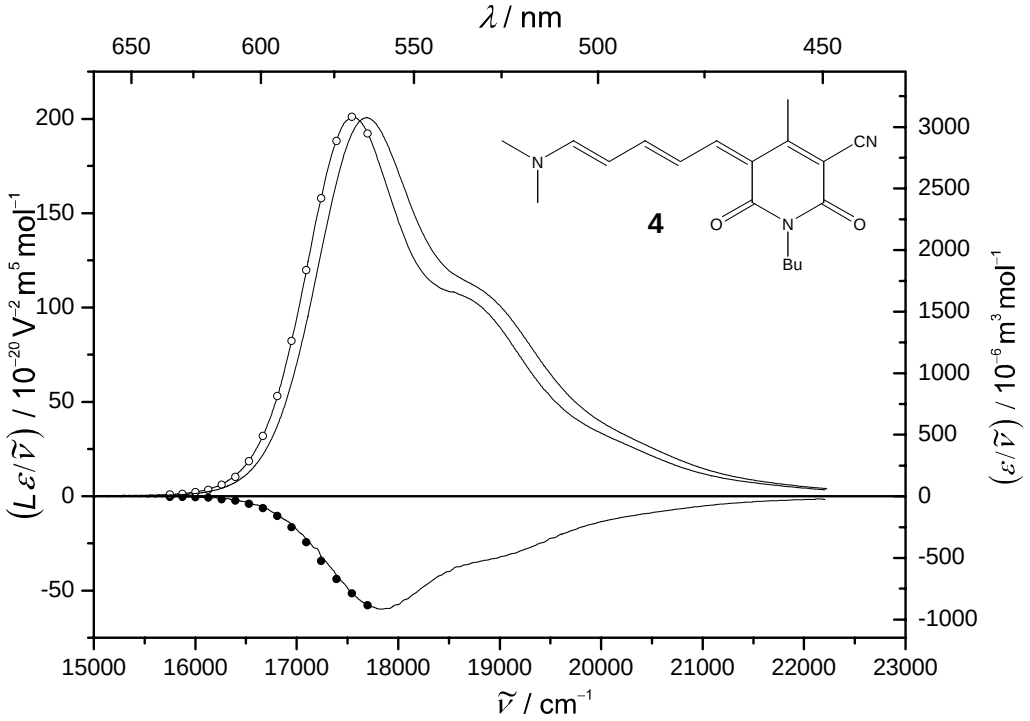


Abbildung 35: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **4** in Dioxan bei $T = 298$ K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: $\varphi = 0°$) und senkrechte Polarisation (●: $\varphi = 90°$) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der multilinearen Regression. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 1.00 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 950$ L mol^{-1} eine Monomer- und Dimerkonzentration von $c_M = 9.82 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} und $c_D = 9.16 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1}.

Die Struktur der elektrooptischen Spektren wird überwiegend durch den Elektrodichroismus geprägt, für den der Regressionskoeffizient *E* ein quantitatives Maß darstellt. Bei beiden Molekülen dominiert die Orientierung der permanenten Dipole, die durch das äußere elektrische Feld bewirkt wird. Eine Bandenverschiebung ist bei **3** kaum und bei **4** nur in geringen Umfang als bathochrome Verschiebung des elektrooptischen im Vergleich zum optischen Absorptionsspektrum zu beobachten. Die mit Hilfe der Koeffizienten *F* und *G* ermittelten Dipoldifferenzen bestätigen diesen Befund durch die sehr geringen Werte, wodurch die beiden Chromophoren als cyaninartig zu klassifizieren sind.

Tabelle 16: Regressionskoeffizienten *D* bis *G*, zur Auswertung herangezogener Spektralbereich, Dipolmoment des Grund- und Anregungszustands, Dipoldifferenz und Resonanzparameter von **3** bis **4** in Dioxan bei 298K.

		3	**4**
D	/ 10^{-20} m^2 V^{-2}	995 ± 160	2208 ± 160
E	/ 10^{-20} m^2 V^{-2}	55692 ± 960	87155 ± 857
F	/ 10^{-40} C V^{-1} m^2	330 ± 235	2703 ± 170
G	/ 10^{-40} C V^{-1} m^2	363 ± 235	2821 ± 170
$[\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2]$	/ cm^{-1}	18868 – 19505	15748 – 17699
μ_g	/ 10^{-30} C m	45.2 ± 0.6	56.6 ± 0.4
μ_a	/ 10^{-30} C m	46.6 ± 0.9	65.3 ± 0.5
$\Delta\mu$	/ 10^{-30} C m	1.4 ± 0.7	8.7 ± 0.4
c^2	a)	0.49 ± 0.005	0.47 ± 0.001
μ_g	/ 10^{-30} C m	44.0 b)	47.0 b)
μ_a	/ 10^{-30} C m	47.0 b)	56.0 b)

a) Für die zur Berechnung notwendigen Dipolübergangsmomente siehe Tabelle 14.
b) Literaturwerte[40] ohne Fehlerangabe.

Die Berechung der molekularen Parameter erfolgte in der Literatur[40] unter Ausnutzung der gesamten Elektronenbande, d.h. im Absorptionsbereich des Monomer sowie dessen Aggregat. Bei Farbstoffen, wie Verbindung **3**, mit einer vergleichsweise geringen Aggregationsneigung ergibt sich im Rahmen der Fehlergrenzen der EOAM keine signifikante Abweichung. Der Unterschied der Dipolmomente des Grund- und Anregungszustands beträgt bei **4** jedoch $9 \cdot 10^{-30}$ C m und bei **1** analogen Farbstoffen $13 \cdot 10^{-30}$ C m (siehe Kapitel 4.3 und [38]).

4.2.4 Stationäre Emission: Monomer- und Dimerfluoreszenz

Die Ergebnisse der UV/Vis-Untersuchungen sowie der multilinearen Spektrenzerlegung vermitteln ein klares Bild von den Elektronenbanden der betrachteten Chromophore **1** bis **4**. Eine Messung der Fluoreszenz ist ohne diese Daten nahezu unmöglich, da es zu schwer interpretierbaren Beimischungen der jeweils unerwünschten Spezies kommen kann. Weiterhin muss insbesondere bei der Betrachtung der Dimerfluoreszenz darauf geachtet werden, dass die eingestellte Konzentration nicht zu hoch gewählt wird, da Reabsorptions- und Löscherscheinungen die spektrale Form und Lage der Fluoreszenzbande stark beeinflussen können. Eine entsprechende Gegenmaßnahme stellt die Messung im „Front-Face-Mode“ des Fluorolog 3-22 dar.

Bei den Verbindungen **1** und **2** sind die Aggregationskonstanten bei 298 K mit 107000 bzw. 140100 L mol^{-1} jedoch so hoch, dass auch Experimente in stark verdünnten Lösungen mit Konzentrationen um 10^{-5} bis 10^{-6} mol L^{-1} vorgenommen werden können, ohne die Bandenform in unakzeptabler Weise zu beeinflussen. Daher gelingt es bei **1** und **2** einen so genannten Matrix-Scan durchzuführen. Insbesondere eignet sich diese Methode zur Darstellung von Spektren, bei denen mehrere fluoreszierende Spezies zum Signal beitragen und bildet damit den kontinuierlichen Übergang vom Signal der einen zum Beitrag der jeweils anderen Komponente gut ab. Bei der Messung nimmt das Gerät automatisch eine vorher festzulegende Anzahl von Fluoreszenzspektren unter Mitführung der Anregungswellenlänge in einem festen Spektralbereich auf. Das Ergebnis wird dann dreidimensional als Funktion der Anregungswellenlänge und der Intensität dargestellt.

Abbildung 36 zeigt sowohl die Monomer-, als auch die Dimerfluoreszenz eines H-Typ Aggregats für den Chromophor **2** bei 298 K in Dioxan. Die Anregungswellenlänge variiert von 400 bis 600 nm in 16 Schritten von je 13.15 nm. Der betrachtete Emissionsbereich beträgt 560 bis 900 nm mit einer Auflösung von 2 nm. Das Abbrechen des Monomer-Signals ab 560 nm ist darauf zurückzuführen, dass dort die Anregungswellenlänge und der Detektionsbereich überlappen. Eingestreutes Anregungslicht wird in diesem, 40 nm breiten, Intervall softwareunterstützt erkannt und unterdrückt.
Die Einwaagekonzentration der vorliegen Lösung wird mit $2.76 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} angegeben. Daraus ergibt sich eine Dimeren- und Monomerkonzentration von $1.21 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} und $3.35 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}.

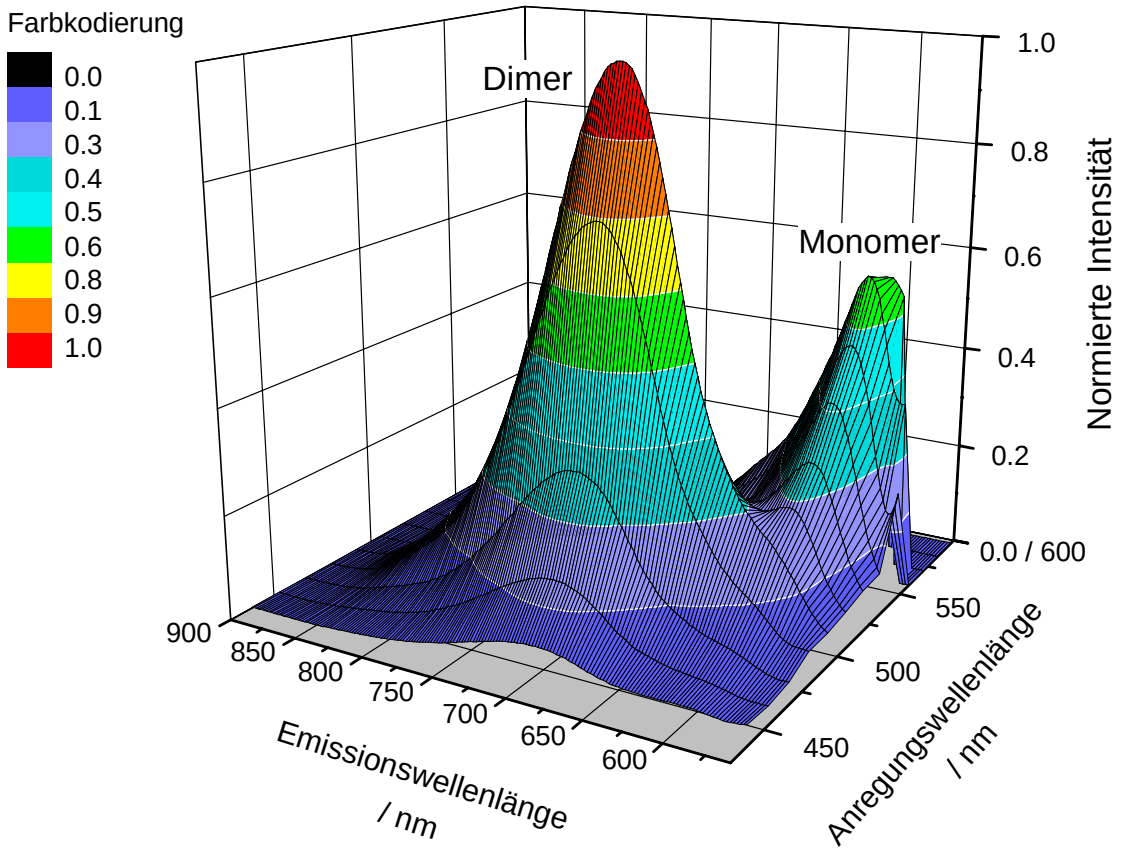


Abbildung 36: Matrix-Scan[6] von **2** in Dioxan bei 298 K.

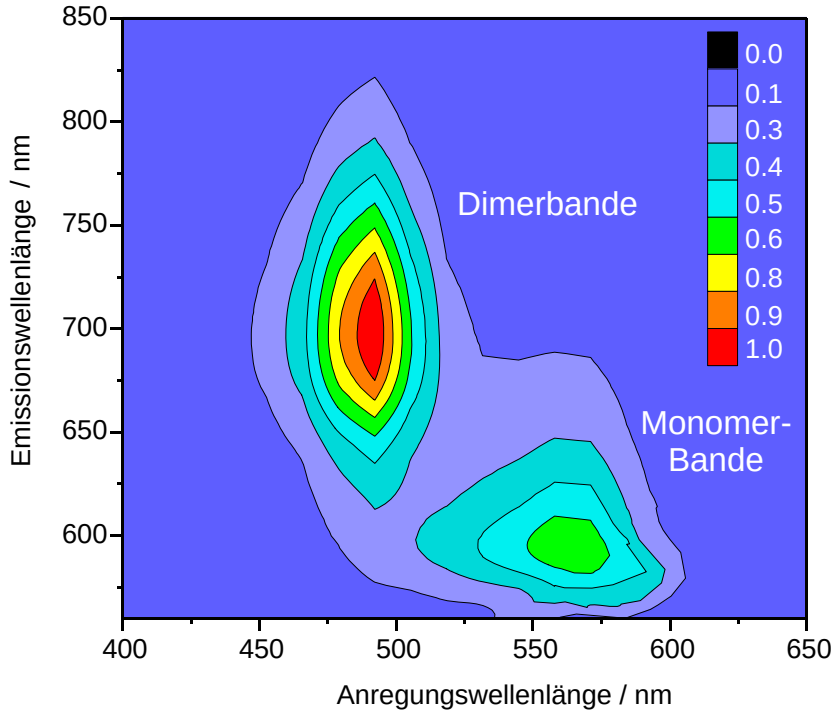


Abbildung 37: Höhenliniendiagramm des Matrix-Scans von **2** in Dioxan bei 298 K.

[6] Anmerkung: Das Ergebnis liegt als Intensitäts-Matrix von äquidistanten Wellenlängen vor. Eine Darstellung gegen die (nicht-äquidistante) Wellenzahlenskala ist mit dem Darstellungs-Programm nicht möglich.

Wie man Abbildung 36 und Abbildung 37 entnehmen kann, lassen sich die einzelnen Fluoreszenzsignale durch geeignet Wahl der Anregungswellenlänge separieren. Dies eröffnet die Möglichkeit der Auftragung und Diskussion der reinen Fluoreszenzspektren von Monomer und Dimer gegen die durch Anpassung erhaltenen Absorptionsspektren.

Man beobachtet bei Anregung einer stark verdünnten Probe von **2** bei einer Wellenzahl von 17857 cm^{-1} das in Abbildung 38 dargestellte Fluoreszenzspektrum. Die für Merocyanine mit einem c^2 Parameter von über 0.5 vorhergesagte Verbreiterung der Fluoreszenz- im Vergleich zur Absorptionsbande wird auch bei **2** in deutlicher Ausprägung gefunden. Durch die Anregung verliert der Chromophor einen Teil seines betainartigen Charakters und zugunsten der cyaninartigen Ausprägung. Die Strukturen von Grund- und Anregungszustand unterscheiden sich infolge dessen sehr stark. Somit verschieben sich die Potentiale der beiden elektronischen Zustände, welches sich in langen Progressionen bzw. einem breiten Emissionsspektrum ausdrückt.[96, 110] Diese Beobachtung wird durch die elektrooptischen Absorptionsmessungen mit dem dort gefundenen Wert für den Resonanzparameter von 0.6 unterstützt (siehe Kapitel 4.2.3).

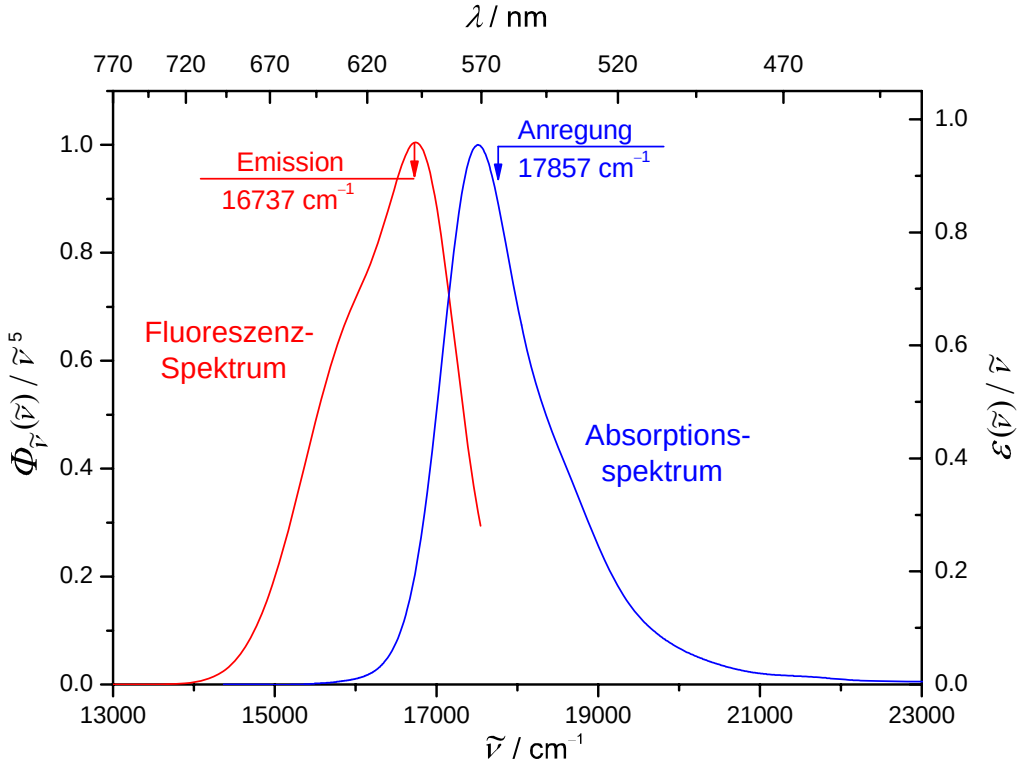


Abbildung 38: Absorptions- und Emissionsspektrum (— blau und — rot) des Monomers von **2** in Dioxan bei 298 K. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 8.32 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 107700$ L mol^{-1} eine Monomer- und Dimerkonzentration von $c_M = 7.20 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} und $c_D = 5.59 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1}.

Die Spiegelbildsymmetrie der Spektren als solche ist dennoch weitgehend erhalten und die Beimischungen einer Dimerfluoreszenz sind nicht zu erkennen. Die Stokes-Verschiebung, als Differenz der Wellenzahlen der beiden 0→0 Übergänge, fällt mit 786 cm^{-1} für stark dipolare Farbstoffe eher gering aus. Immerhin beträgt die Verminderung des Dipolmoments im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand nach den EOA-Messungen $-16 \cdot 10^{-30}$ C m. Offenbar kommt hier der energetischen Stabilisierung durch die Lösungsmittelumgebung nur eine untergeordnete Rolle zu.

Geht man zu höher konzentrierten Lösungen über, so kann durch gezielte Anregung die Dimerfluoreszenz beobachtet werden. Insbesondere interessant ist dabei die Tatsache, dass sich sowohl bei Einstrahlung im Bereich des erlaubten Übergangs bei 21505 cm^{-1} als auch der verbotenen Bande bei 15730 cm^{-1} dieselbe Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 14345 cm^{-1} ergibt.

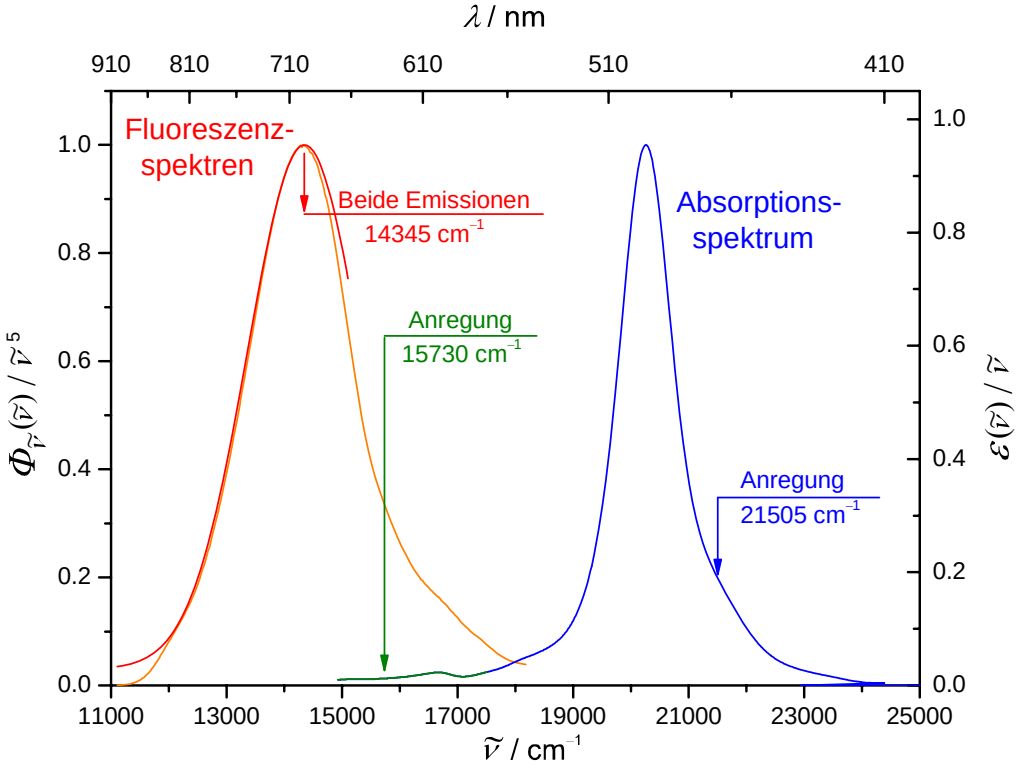


Abbildung 39: Absorptionsbande des erlaubten (— blau) und verbotenen (— grün) Übergangs des Dimeren von **2** sowie die beiden Emissionsspektren, die durch Anregung bei 20618 cm^{-1} (— orange) und 15730 cm^{-1} beobachtet werden (— rot) in Dioxan bei 298 K. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 1.27 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 107700$ L mol^{-1} eine Monomer- und Dimerkonzentration von $c_M = 5.70 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} und $c_D = 3.50 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}.

Die Wellenzahl zur Anregung am erlaubten Dimerübergang muss so gewählt werden, dass in diesem Bereich eine Erfassung der vorhanden Monomeren weitgehend ausbleibt, aber die

Signalqualität optimal ist. Weiterhin überlappt auch der langwellige Bandenfuß des erlaubten Übergangs mit der verbotenen und der Monomerbande im Bereich von etwa 16000 bis 18000 Wellenzahlen. Um sicher davon ausgehen zu können, dass nur der verbotene Übergang angeregt wird und so an der Emission beteiligt ist, muss die Einstrahlung bei möglichst niedriger Anregungsenergie vorgenommen werden. Nähert man sich mit der Anregungswellenzahl schrittweise von 18000 cm^{-1} dem Absorptionsbereich der verbotenen Bande, so nimmt die Intensität der erhaltenen Fluoreszenz zunächst ab, während man ab 16700 cm^{-1} eine erneute Zunahme beim Überschreiten des Maximums beobachtet. Die Anregungswellenzahl zur Beobachtung der Fluoreszenz des verbotenen Dimerübergangs kann daher mit 15730 cm^{-1} als optimal angesehen werden. Dennoch ist die erhaltene Fluoreszenzintensität sehr gering. Daher müssen diese Beobachtungen mit Spaltöffnungen von 5 mm durchgeführt werden, welches zur Verbreiterung der Bande führt. Dennoch sind die beiden Emissionsmaxima sehr gut erfasst und werden bei 14345 cm^{-1} beobachtet.

Chromophor **1** besitzt dasselbe chromophore System wie **2**, daher können bei Messungen der stationären Fluoreszenz nahezu identische Ergebnisse erzielt werden. Die entsprechenden Spektren befinden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

Auch bei Verbindung **3**, einem offenkettigen, unrigidisierten Farbstoff, lässt sich die Dimerfluoreszenz auf diese Weise zeigen. Unter sonst gleichen äußeren Messbedingungen wie bei **2** beobachtet man zunächst bei der Monomerfluoreszenz eine gute Spiegelbildsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum. Für Merocyanine, wie Verbindung **3**, die mit einem c^2-Parameter von 0.49 fast punktgenau im Cyaninlimit liegen, wird eine ausgeglichene Breite der optischen Spektren erwartet[96] und wie aus Abbildung 40 ersichtlich, auch gefunden. Die Struktur des elektronischen Grund- und Anregungszustands des Monomers ist daher nahezu identisch. Die beobachtete Stokes-Verschiebung liegt mit 980 cm^{-1} im typischen Bereich für Farbstoffe, die eine sehr geringe Dipoldifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand aufweisen. Ihre Anregungsenergie wird hauptsächlich über Schwingungsrelaxationen mit anschließender Fluoreszenz abgebaut. Die Lösungsmittelumgebung ist bei cyaninartigen Farbstoffen in beiden energetischen Zuständen gleich und vermag somit keine Stabilisierung und damit Vergrößerung der Stokes-Verschiebung zu bewirken.

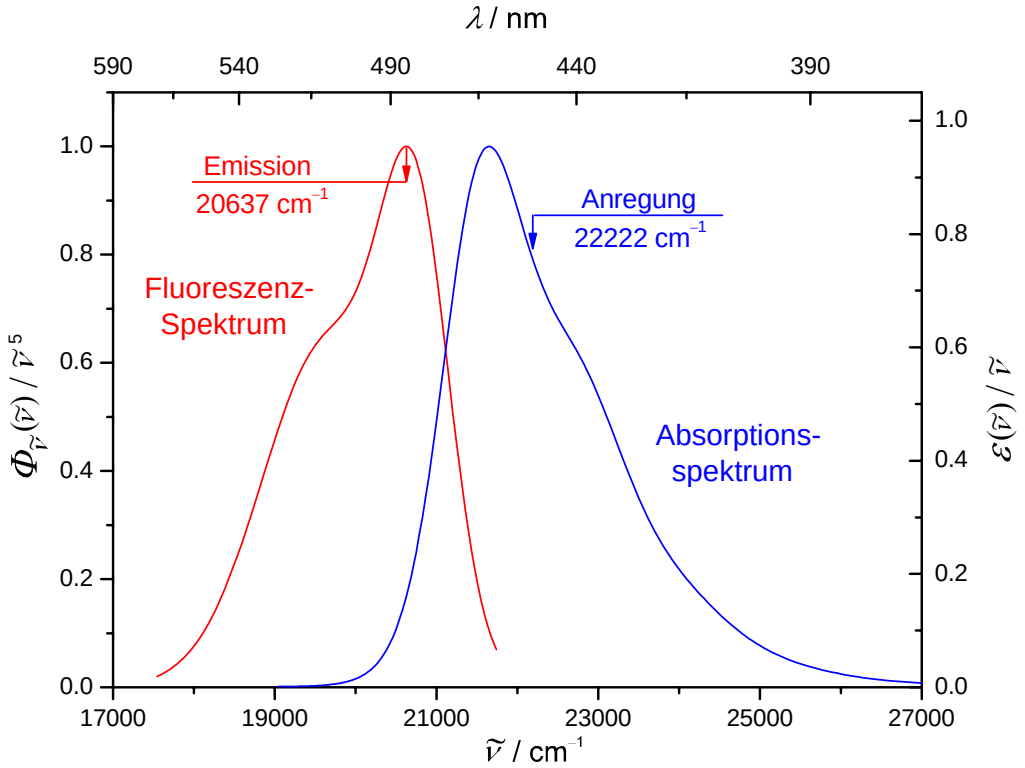


Abbildung 40: Absorptions- und Emissionsspektrum (— blau und — rot) des Monomers von **3** in Dioxan bei 298 K. Durch die sehr geringe Dimerisierungskonstante von $K_D^{298} = 430$ L mol^{-1} liegt bei der Einwaagekonzentration von $c_0 = 5.34 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} praktisch nur Monomer vor.

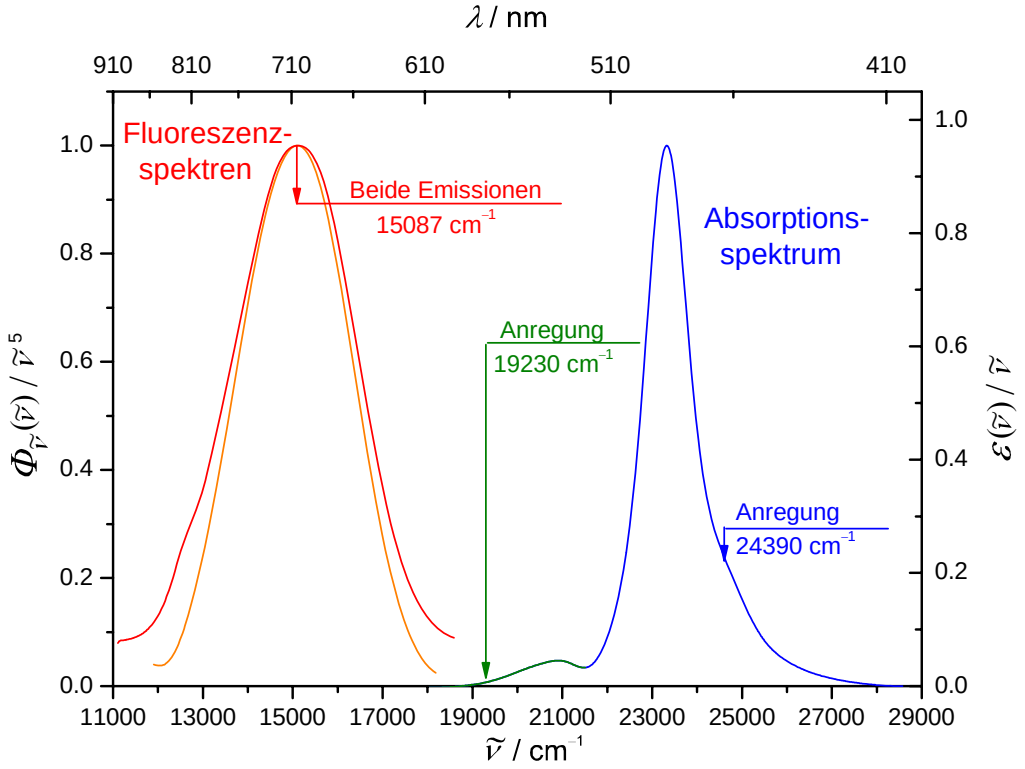


Abbildung 41: Absorptionsbande des erlaubten (— blau) und verbotenen (— grün) Übergangs des Dimeren von **3** sowie die beiden Emissionsspektren, die durch Anregung bei 23256 cm^{-1} (— orange) und 19230 cm^{-1} (— rot) in Dioxan bei 298 K erhalten werden. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 1.27 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 430$ L mol^{-1} eine Monomer- und Dimerkonzentration von $c_M = 5.70 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1} und $c_D = 3.50 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}.

Bei der Wahl der beiden Anregungswellenlängen zur Beobachtung der Dimerfluoreszenz ist wiederum darauf zu achten, dass sich im betreffenden Bereich keine weiteren Übergänge befinden, die zu Beimischungen führen könnten. Man findet so durch Anregung bei 24390 cm^{-1} und 19230 cm^{-1} ein strukturloses, breites Fluoreszenzsignal bei 15087 cm^{-1}.

Bei Verbindung **4** wird in der spektralen Zerlegung der Absorptionsspektren ebenfalls ein verbotener Übergang beobachtet, was die Vermutung nahe legt, dass dieser Farbstoff auch eine Dimerfluoreszenz zeigt. Bei den Untersuchungen der stationären Fluoreszenz konnte jedoch weder durch Variation der Konzentration noch durch unterschiedliche Anregungswellenzahlen eine Dimer-Emission beobachtet werden. Nimmt man für **4** die Stokes-Verschiebung der analogen Verbindung **3** an, so müsste das Emissionsmaximum bei etwa 10000 bis 11000 cm^{-1} zu beobachten sein. Dies ist zwar außerhalb des Detektionsbereichs des verwendeten Photomultipiers, dennoch müsste sich eine Emission bereits durch den Anstieg im Bandenfuß um etwa 12500 cm^{-1} abzeichnen. Bei keiner der untersuchten Proben von **4** konnte ein Anstieg im Grenzbereich zum Infrarot beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Dimere von **4** im Anregungszustand nicht fluoreszent sind, obwohl das Übergangsdipolmoment für den verbotenen, langwelligen Übergang sogar größer, als für die Verbindungen **1** und **2** ist (siehe Tabelle 14).

Tabelle 17: Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen von **1** bis **4** in Dioxan bei 298 K.

Übergang	Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{abs}^{ag}$ / cm^{-1}	Emissionsmaximum $\tilde{\nu}_{em}^{ag}$ / cm^{-1}	Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}
Verbindung **1**			
Monomer	17569	16796	773
Dimer (erlaubt)	20328	13998	6330
Dimer (verboten)	16798	13998	2800
Verbindung **2**			
Monomer	17523	16737	786
Dimer (erlaubt)	20329	14345	5976
Dimer (verboten)	16779	14345	2434
Verbindung **3**			
Monomer	21617	20637	980
Dimer (erlaubt)	23329	15087	8242
Dimer (verboten)	20830	15087	5743
Verbindung **4**			
Monomer	17698	16737	961
Dimer (erlaubt)	19516	– [a)]	– [a)]
Dimer (verboten)	16681	– [a)]	– [a)]

[a)] nicht beobachtet.

4.2.5 Fluoreszenz-Lebensdauerbestimmung der Monomere und Dimere

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben beobachtet man bei den Verbindungen **1** bis **4** die für Merocyanine typischen Fluoreszenzbanden. Daneben findet man bei Anregung des erlauben sowie des verbotenen Dimerübergangs zwei praktisch identische Emissionsbanden. Es ist daher von Interesse, die Lebensdauer von Monomer und insbesondere die des Dimeren zu bestimmen, um die möglichen Relaxationsprozesse des Anregungszustands der H-Typ Aggregate zu analysieren.

Es hat sich gezeigt, dass zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer ein Laser benötigt wird, da die eingebaute Xe-Lampe über die gesamte Messdauer keine Signaltreue bezüglich Modulation und Phasenverschiebung bei schwach fluoreszierenden Farbstoffen garantieren kann. Das in Abbildung 42 dargestellte Ergebnis wurde unter Zuhilfenahme eines Argon-Ionen-Lasers mit der Wellenlänge 487 nm (20533 cm^{-1}) für den Chromophor **2** erzielt. Die Konzentration musste anhand mehrere Messungen optimiert werden: Einerseits müssen genug Dimere vorliegen, um ein hinreichend sauberes Signale zu erhalten, während andererseits zu hohe Konzentrationen große Schwankungen durch Reabsorption der emittierten Strahlung hervorrufen.

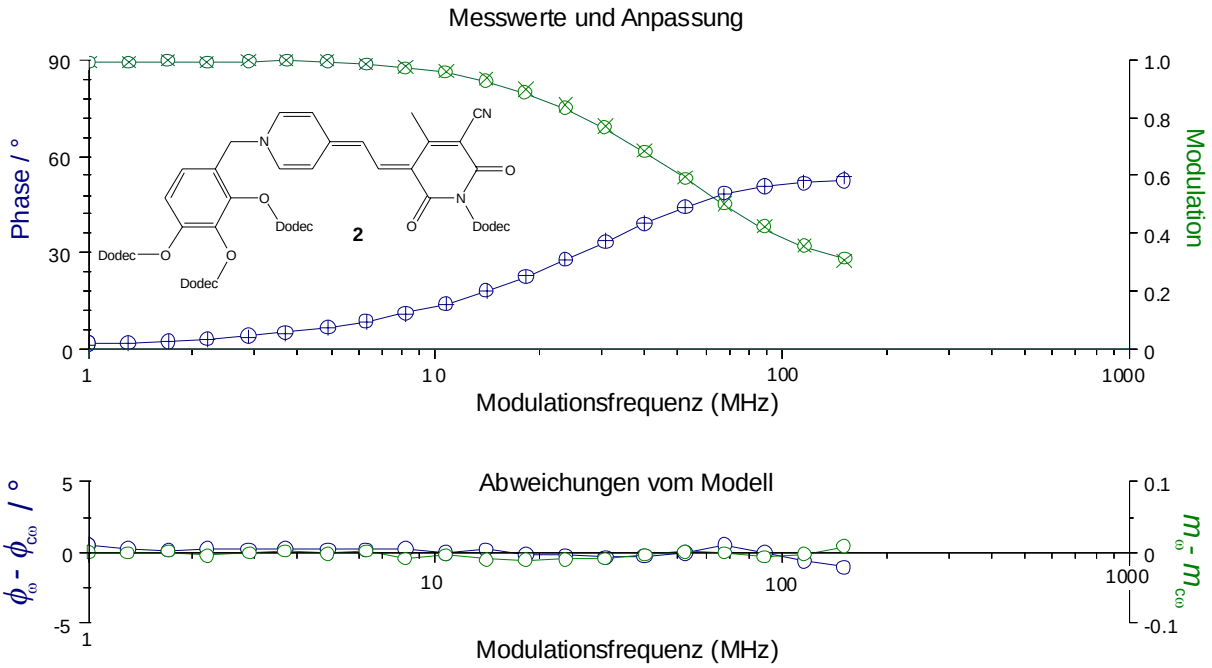


Abbildung 42: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (+) und Modulation (×) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (−,○ / − ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom gewählten Modell als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

Das Ergebnis der Messung kann mit Hilfe verschiedener Modelle ausgewertet werden. Es ist dasjenige auszuwählen, welches die beste Anpassung zum Experiment liefert. Der χ^2-Parameter sollte dabei stets unter 1 sein. Im vorliegenden Fall liefert die Auswertung unter Annahme zweier an der Gesamtfluoreszenz beteiligter Spezies das ausgezeichnete Ergebnis aus Abbildung 42 mit einem Güteparameter $\chi^2 = 0.21$. Die sich daraus ergebenden Fluoreszenzlebensdauern betragen $\tau_1 = 4.4 \pm 0.12$ ns und $\tau_2 = 0.52 \pm 0.07$ ns. Die fraktionellen Anteile der einzelnen Komponenten werden mit 0.16 und 0.84 angegeben. Das bedeutet, dass zu 84% eine Spezies mit einer für monomere Merocyanine typischen Lebensdauer von unter 2 Nanosekunden beteiligt ist, während der geringere Anteil eine etwa achtfach größere Lebensdauer besitzt. Die kürzere Zerfallszeit kann daher sicher dem Monomer und die längere dem Dimer zugeordnet werden. Rückschlüsse der fraktionierenden Anteile auf Konzentration und/oder Quantenausbeute sind sehr wage, daher wird von einer tiefer gehenden Interpretation von diesen Daten abgesehen.

Tabelle 18: Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen der Chromophore **1** bis **4** in Dioxan bei 298K.

	τ_1 / ns	τ_2 / ns	χ^2
1	4.1 ± 0.15	0.51 ± 0.10	0.29
2	4.4 ± 0.12	0.52 ± 0.07	0.21
3	11.2 ± 0.17	1.22 ± 0.09	0.35
4	–[a)]	1.92 ± 0.10	0.41
Ref.[108], b)]	0.03	6.50	1.10

[a)] Dimerfluoreszenz nicht beobachtet. [b)] in $CHCl_3$

Die Ergebnisse der Fluoreszenzlebensdauermessungen in Tabelle 18 zeigen ein analoges Verhalten der Chromophore **1** und **3** und sind konsistent mit den Lebensdauermessungen an dem von Whitten[108] untersuchen Bis(Merocyanin) (siehe Abbildung 29). Insbesondere bei Farbstoff **3** ist die Lebensdauer mit 11.2 ns außerordentlich hoch und weist auf eine starke Verzögerung der Fluoreszenz durch Prozesse im Anregungszustand hin. Die Auswertung der Messdaten von **4** mit einem Mehrkomponenten-Ansatz liefert eine ungenaue Anpassung mit schlechtem Güteparameter. Durch Wahl des einfach-exponentiellen Ansatzes ergeben sich dagegen überzeugende Ergebnisse für Lebensdauer und Güteparameter. Dies ist konsistent mit der Annahme aus der stationären Fluoreszenz, dass die Dimeren im Anregungszustand zerfallen

4.2.6 Diskussion

4.2.6.1 Berechung von Strukturparametern mit Hilfe der exzitonischen Aufspaltung

Die Beobachtung der erlauben sowie der verbotenen Bande der Dimeren von Verbindung **1** bis **4** eröffnet die Möglichkeit wichtige Strukturparameter der Aggregate zu berechnen. Im Folgenden werden dazu die experimentell bestimmten exzitonischen Aufspaltungen von vier Merocyaninen im Rahmen der unter Kapitel 2.3 vorgestellten Modelle analysiert.

Aus den UV/Vis-Spektren von **1** bis **4** wurde bereits geschlossen, dass es sich bei den Dimeren um H-Typ Aggregate handelt. Da die Dimere bei den EOAM keine signifikante Elektrochromie zeigen (siehe Kapitel 4.3), kann von dipolmomentfreien Aggregaten mit antiparalleler Orientierung der dipolaren Subchromophore ausgegangen werden. Weiterhin erwartet man für H-Dimere nach dem Exzitonenmodell[1] eine Verschiebung für die beiden Monomere um einen Winkel θ zwischen 54.7° und 90° (siehe Abbildung 9).

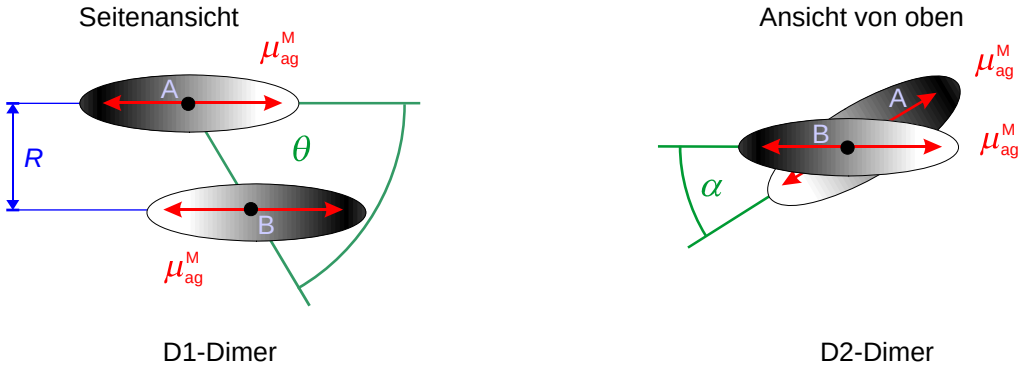


Abbildung 43: Links: Modell eines Dimeren, bei dem die Subchromophore A und B um den Winkel θ gegeneinander verschoben und im intermolekularen Abstand R angeordnet sind. Rechts: Zu der Verschiebung kommt eine Drehung um den Winkel α. Die Dipolübergangsmomente sind als rote Doppelpfeile gekennzeichnet.

Für Verbindungen mit dem gleichen π-System, wie **1** und **2** wurde bereits in [40] auf antiparallel ausgerichtete Subchromophore mit einer Verschiebung von 60° gegeneinander geschlossen. Auch bei den Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau konnte diese Verschiebung gefunden werden (siehe 4.4.5.1). Wählt man darauf aufbauend das D1-Dimer (siehe Abbildung 43 links) als Strukturmodell, so kann der Verschiebewinkel durch Umstellen von Gleichung (2.16) nach θ erhalten werden. Die zur Berechnung benötigten intermolekularen Abstände R werden den MP2-Strukturen aus Kapitel 4.4.5.1 entnommen, die mit typischen Werten zwischen 3.1 bis 3.5 Å[40] sowie in Einkristallen gefundenen

Radien[40] in guter Übereinstimmung stehen. Zusätzlich wurde die Berechnung für drei weitere Abstände durchgeführt, da in Lösung auch Werte zwischen 4 und 5 Å erreicht werden können. Durch Einsetzen der Übergangsdipolmomente der Monomere $\mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{ag}}$ aus Tabelle 14, der experimentell bestimmten exzitonischen Aufspaltung gemäß Gleichung (2.18) und der intermolekularen Abstände erhält man die in Tabelle 19 angegeben Verschiebewinkel für ein Dimer mit D1-Struktur. Bei den Abständen aus den MP2-Optimierungen berechnet man Winkel zwischen 59 und 62°, die im Einklang zu dem unter [40] angegebenen Wert von θ(3.5 Å) = 60° für eine **1** und **2** analoge Verbindung stehen. Um bei größeren zwischenmolekularen Distanzen die gleiche exzitonische Aufspaltung zu erreichen, müssen größere Werte für den Winkel θ angenommen werden. Bei 5 Å Abstand berechnet man beispielsweise für Verbindung **3** eine Verschiebung von 75°.

Tabelle 19: Wellenzahlendifferenzen zwischen den Maxima des erlaubtem (D1) und verbotenen (D2) Dimerübergangs, exzitonische Aufspaltung V_{AB}, Verschiebewinkel θ und Drehwinkel α für die D1- und D2-Aggregate der Chromophore **1** bis **4** in Grad (°) bei verschiedenen intermolekularen Abständen R.

Farbstoff		**1**	**2**	**3**	**4**
$\Delta\tilde{\nu}_{\mathrm{D\text{-}D2}}^{\mathrm{ag}}$	/cm^{-1}	3530	3550	2499	2835
V_{AB}	/ kJ mol^{-1}	42.2	42.4	29.9	33.9
R_{MP2}	/ Å	3.25	3.25	3.36	3.34
D1-Dimer [a)]					
$\theta(R_{\mathrm{MP2}})$		59.0	59.6	62.0	61.1
θ(4.0 Å)		62.2	63.2	66.3	65.1
θ(4.5 Å)		65.0	66.2	70.6	68.9
θ(5.0 Å)		68.2	70.1	76.6	73.9
D2-Dimer [b,c)]					
α		9.5	10.0	15.4	17.3
$\theta(R_{\mathrm{MP2}})$		59.3	59.9	62.7	62.0
θ(4.0 Å)		62.5	63.5	67.0	66.0
θ(4.5 Å)		65.2	66.6	71.5	69.9
θ(5.0 Å)		68.5	70.4	77.7	75.1

[a)] θ nach Gleichung (2.16) ; [b)] θ nach Gleichung (2.17); [c)] α nach Gleichung (2.21).

Das zustande kommen der verbotenen Dimerbande bei **1** bis **4** kann, nach den Auswahlregeln für den Übergang zum energetisch niedrigeren exzitonischen Niveau, nicht von einem Aggregat mit idealer D1-Struktur hervorgerufen werden. Nach dem Exzitonen-Modell[1] kann jedoch eine Verdrehung der Subchromophore um einen Torsionswinkel α zur Aufhebung oder teilweise Lockerung des Verbotes führen. Dabei ist eine Superposition von Verschiebung und Verdrehung der Subchromophore durchaus möglich, solange die Winkelrestriktion für H-Dimere von $54.7° < \theta < 90°$ erfüllt ist. Nach den Vorüberlegungen zur Struktur des D1-Dimeren kann man daher davon ausgehen, dass die in der verbotenen Bande absorbierende Spezies eine Strukturvariante des D1-Typs darstellt (siehe Abbildung 43 rechts). Zur Berechnung der Winkelparameter des D2-Dimers muss zunächst der Drehwinkel α mit Hilfe von Gleichung (2.21) und der Übergangsdipolmomente μ_{D}^{ag} und μ_{D2}^{ag} aus Tabelle 14 bestimmt werden. Unter der Voraussetzung, dass im D1 und D2-Aggregat die gleichen intermolekularen Abstände vorliegen, kann dann der Verschiebewinkel durch Umstellen von Gleichung (2.17) nach θ berechnet werden.

Für die D2-Dimere werden bei verschiedenen intermolekularen Abständen nahezu identische Verschiebewinkel θ, wie bei den vergleichbaren D1-Aggregaten berechnet. Die Ergebnisse aus Tabelle 19 bestätigen damit die Annahme, dass es sich beim D2-Dimer um eine nur geringfügig von der D1-Struktur abweichende Variante mit gegeneinander gedrehten Subchromophoren handelt. Der Drehwinkel α variiert in der Reihe der vier Verbindungen zwischen 9.5 und 17.3°, wobei bei den Dimeren der offenkettigen Verbindungen **3** und **4** im Vergleich zu den Aggregaten von **1** und **2** eine größere Ausprägung zu beobachten ist. Es lässt sich folgern, dass der Absolutwert der Torsion nicht unerheblich von der Rigidisierung der π-Systeme der Monomere bestimmt wird. Interessanter Weise beobachtet man aber für das Auftreten des verbotenen Übergangs keine direkte Abhängigkeit von der Aggregationskonstanten, wie es die Beispiele **1** bis **4** belegen.

Die Auswertung der UV/Vis-Spektren im Rahmen der Exzitonentheorie hat gezeigt, dass in Lösung neben dem Monomer(M) noch zwei strukturell ähnliche Dimere (D1 und D2) vorkommen können. Für beide Aggregate sind die Verschiebewinkel θ nach den Berechnungen nahezu gleich. Daher muss man für die elektronische Anregung zum energetisch höheren exzitonischen Niveau nahezu identische Absorptionsbanden beider Spezies annehmen, die auf Grundlage der optischen Spektren jedoch nicht voreinander unterschieden werden können. Auch wenn die Befunde das hauptsächliche Vorliegen der Dimere in der D2-Struktur andeuten, lässt sich die Existenz von D1-Aggregate nicht gänzlich ausschließen.

4.2.6.2 Stationäre Emission und Fluoreszenzlebensdauer

Es ist sinnvoll das Emissionsverhalten zunächst etwas genauer einzugrenzen und zu prüfen, um welche Art von strahlendem Übergang es sich handelt. Nach Kasha[1] sollte es den Dimeren möglich sein, nach Absorption zum S2-Niveau durch innere Umwandlung in den S1-Zustand zu wechseln. Anschließend erfolgt ein Interkombinationsübergang (ISC) zum energetisch tief liegenden Triplett-Niveau, von dem aus die Desaktivierung durch Phosphoreszenz erfolgt. Bei den hier untersuchten Farbstoffen kommt dieser Relaxationskanal jedoch nicht in Betracht, da die Fluoreszenzlebensdauern sowohl für die Monomere, als auch für die Dimere im Nanosekundenbereich liegen und damit um mindestens fünf Größenordnungen kürzer sind, als es für Phosphoreszenz erwartet wird.
Weiterhin muss das hier untersuchte Phänomen strikt von der 1955 von Förster und Kasper entdeckten Excimerenbildung[111] (engl. Excited Dimer) unterschieden werden. Dem Wortlaut nach zutreffend klingend, gibt es aber einen den gravierenden Unterschied, dass Excimere, wie sie beispielsweise bei Pyren und anderen kondensierten Aromaten[111-114] zu beobachten sind, erst im angeregten Zustand gebildet werden und auch nur dort existent sind. Die angeregten Dimere zerfallen unter Fluoreszenz in die entsprechenden Monomere, da für die Aggregate keine stabile Grundzustandsgeometrie definierbar ist.[82] Aufgrund des Bildungsprozesses weisen Excimere im Vergleich zu ihren Monomeren extrem vergrößerte Fluoreszenz-Lebensdauern auf. So konnten in entgasten Pyren-Lösungen Lebensdauern von rund 400 ns[81] für die Excimere gemessen werden, während die Monomere im Mittel lediglich 1.4 ns[81] im angeregten Zustand verbleiben. Daher bezeichnet man die Excimerenbildung auch als P-Typ verzögerte Fluoreszenz. Alle in dieser Arbeit untersuchten Aggregate sind jedoch ohne optische Anregung bereits im Grundzustand stabil und ihre Fluoreszenzlebensdauern unterscheiden sich bezüglich der Monomere um nur eine Größenordnung. Man sollte daher die hier beschriebene Beobachtung als Dimerfluoreszenz bezeichnen.

Zur weiteren Diskussion der Ergebnisse sind alle relevanten Daten aus den Absorptionsspektren, den stationären Fluoreszenzspektren, den phasenfluorometrischen Lebensdauermessungen zusammen mit den berechneten Stokes-Verschiebungen und dem Betrag der exzitonischen Aufspaltung in einem Jablonski-Diagramm exemplarisch für Farbstoff **2** zusammengestellt. Dabei wird der Energie des Monomers und Dimers der Wert Null zugeordnet und alle anderen Energien als Differenzen relativ dazu eingetragen. Lösungsmittel-Stabilisierungen durch das Reaktionsfeld und reine Schwingungsrelaxationen

lassen sich mit optischen Methoden nicht unterscheiden. Daher werden beide im Diagramm als VR zusammengefasst und dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene Energiediagramm entspricht exakt den Modell-Vorhersagen von Kasha[1] für Farbstoffaggregate mit starker exzitonischer Kopplung.

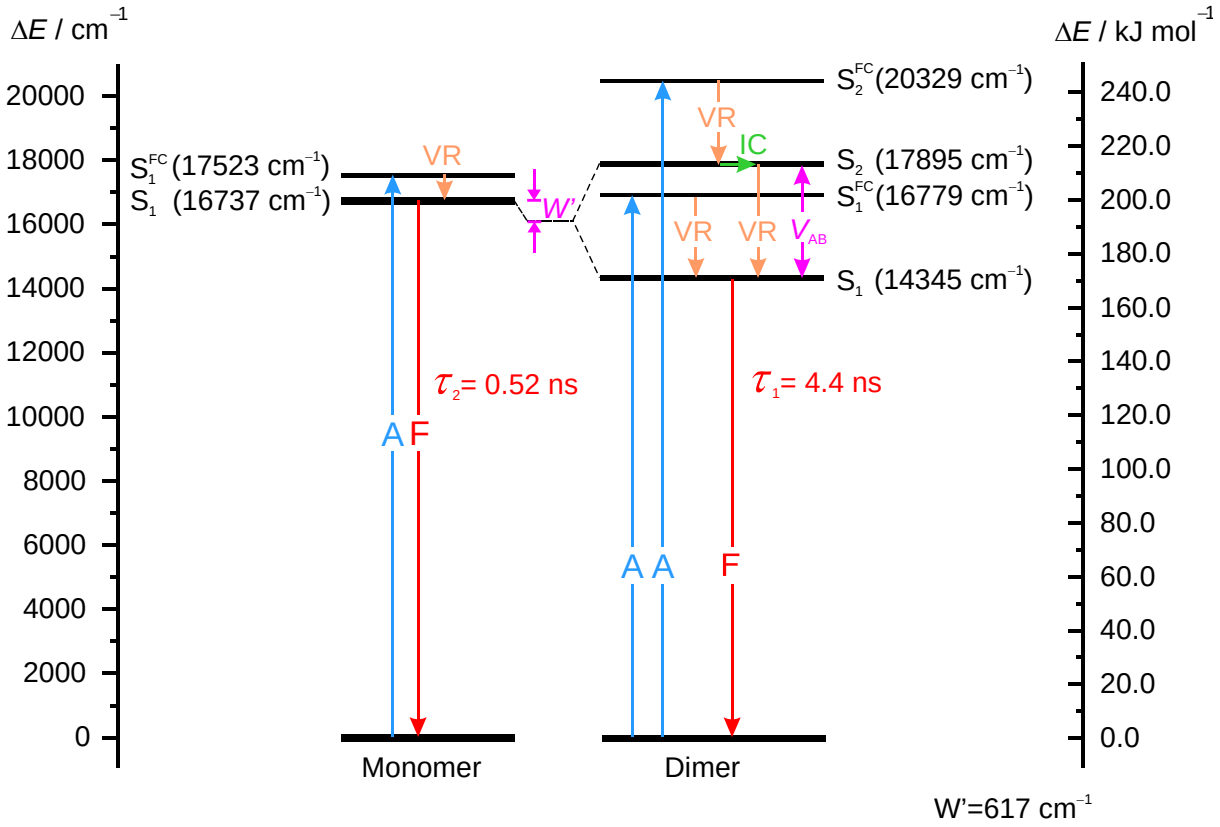


Abbildung 44: Energieniveaudiagramm für Monomer und Dimer von Farbstoff **2**. Dargstellt sind die erlaubten (A, —) und verbotenen (A, —) Absorptions- und Fluoreszenz-Übergänge (F, —), die Schwingungsrelaxationen (VR, —) sowie die innere Umwandlung (IC, —) zusammen mit exzitonischen Aufspaltung V_{AB} und der Van-der-Waals Wechselwirkungsenergie W'. Die unrelaxierten Franck-Condon-Zustände sind mit dem Index FC gekennzeichnet.

Bei der unabhängigen Anregung in der erlaubten (D) und der verbotenen (D2) Bande der Dimere von **1** bis **3** werden zwei Emissionsspektren erhalten, die nach Normierung auf die Intensität dieselbe spektrale Form und Lage aufweisen. Das bedeutet, dass der emittierende Zustand für beide Signale derselbe gewesen sein muss, der nach Abbildung 44 dem relaxierten S_1-Niveau entspricht. Für parallel orientierte H-Dimere mit D1-Struktur (vgl. Abbildung 43 links; $54.7° \leq \theta \leq 90°$) gilt für die Fluoreszenz dasselbe Verbot wie für die Absorption. Es kann daher keine Emission von Dimeren mit D1-Geometrie erfolgen. Aus den Vorüberlegungen zum Absorptionsverhalten und der Struktur der Dimere liegt die Vermutung nah, dass die Anordnung der Subchromophore im relaxierten S_1-Zustand im Wesentlichen durch die D2-Struktur beschrieben werden kann. H-Aggregate mit dieser Struktur stellen die

einzige Spezies dar, für die das Übergangsdipolmoment aufgrund der Torsion um den Winkel α nicht verschwindet und kein Verbot für die Fluoreszenz besteht.

Die Vorgänge können somit folgendermaßen dargestellt werden:

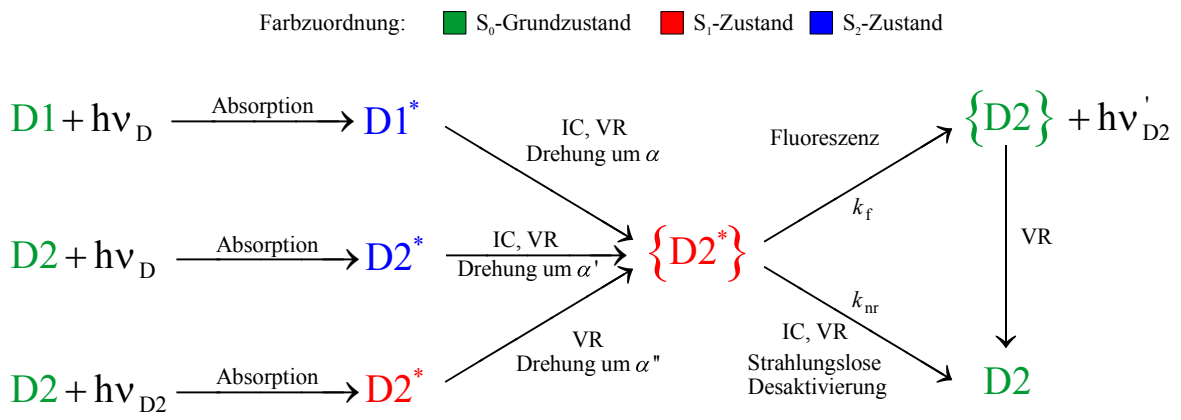


Abbildung 45: Schema zur Beschreibung der photophysikalischen Vorgänge und möglicher Relaxationswege bei Dimerfluoreszenz mit den nach Abbildung 43 definierten Strukturtypen D1 und D2.

Nach der Absorption von Licht der Frequenz ν_D bzw. ν_{D2} liegen die Dimere beider Strukturen im entsprechenden Anregungszustand D1* bzw. D2* vor. Dabei ist zu beachten, dass D2-Aggregate beide Frequenzen absorbieren können. Durch die anschließenden Relaxationsprozesse interkonvertieren alle angeregten Dimerspezies zu einem Aggregat mit {D2*} Geometrie. Dieser Vorgang stellt insbesondere für D1* einen wichtigen Schritt dar, bei dem durch Drehung um α das Übergangsverbot zum Grundzustand ausgehoben wird. Bei den beiden anderen angeregten Dimeren D2* kann die Relaxation zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung des bereits vorhanden Drehwinkels um den Betrag α' bzw. α'' führen. Strukturelle Veränderungen sind im Vergleich zu photophysikalischen Prozessen eher langsam, wodurch sich die Lebensdauer des angeregten Zustands erhöht.[82] Vom gemeinsamen S_1-Endzustand {D2*} kann das Aggregat durch Fluoreszenz von Licht mit der Frequenz ν_{D2}', oder durch innere Umwandlung mit anschließender Schwingungsrelaxation zum elektronischen Grundzustand übergehen.

Emission und nicht-strahlende Desaktivierung stellen Konkurrenzprozesse dar, wobei die Fluoreszenz besonders dann große Franck-Condon-Faktoren aufweist, wenn sich die Strukturen und damit die Potentialhyperflächen von S_1 und S_0-Zustand nur gering unterscheiden. Auch eine große energetische Trennung zwischen dem Grund- und Anregungszustand erhöht die Ratekonstante der Emission, da eine innere Umwandlung die

gesamte elektronische Energie in Schwingungsenergie übersetzt, wodurch es zur Dissoziation kommen kann (Energielücke-Gesetz[82, 115]).

Die Ergebnisse der stationären Emissionsmessungen der Dimere von **1** bis **3** können mit dem hier vorgeschlagenen Desaktivierungs-Schema konsistent beschrieben werden. Die Vergrößerung der Fluoreszenzlebensdauern der Dimere im Vergleich zu den Monomeren (Tabelle 18) ist im Einklang zu den Beobachtungen in [108] und auf strukturelle Veränderung der Aggregate zurückzuführen. Für den Farbstoff **4** wird auf Grundlage der Strukturberechnungen aus den Absorptionsspektren ein analoges Verhalten erwartet, jedoch kann die Dimerfluoreszenz nicht beobachtet werden. Als Erklärung kann dafür einerseits der Zerfall der Dimere durch die Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen infolge der strukturellen Veränderung im Anregungszustand angeführt werden. Andererseits ist zu beachten, dass die Ratekonstanten der strahlungslosen Desaktivierung bei ungünstigen Franck-Condon-Faktoren der Fluoreszenz sehr groß werden können und die Emission ausbleibt ($k_{nr} >> k_f$).

Eine Fluoreszenz der Merocyanin-Dimere hängt nach diesen Erkenntnissen essentiell von den folgenden zwei Faktoren ab: Erstens muss das Übergangsverbot durch strukturelle Anpassung im Rahmen der Relaxation aufgehoben oder zumindest gelockert werden. Wird das Aggregat dabei nicht zerstört müssen zweitens auch die Franck-Condon-Faktoren der Emission hinreichend groß sein, damit die Fluoreszenz als messbarer Konkurrenzprozess zur strahlungslosen Desaktivierung beobachtet werden kann. Auch wenn beide Vorgänge als solche dabei durchaus beachtliche Raten aufweisen könnten, ist es das Produkt und nicht die Summe der beiden Einzelwahrscheinlichkeiten, das dieses Phänomen so selten macht.

4.3 Elektrische Feldeffekte auf die Aggregation von Merocyaninfarbstoffen

4.3.1 Einleitung

Seit geraumer Zeit sind die Effekte externer elektrischer Felder auf makroskopische Systeme einschließlich Phasen mit chemischen Gleichgewichten von grundlegendem Interesse in der chemischen Thermodynamik.[116] Die grundlegenden thermodynamischen Gleichungen für Dielektrika in veränderlichen Zusammensetzungen in externen elektrischen Feldern wurden von Koenig[117] aufbauend auf den Arbeiten von Guggenheim[118] entwickelt.
Weiterhin konnten dynamische Effekte gepulster elektrischer Felder untersucht und zum Studium schneller Reaktionskinetiken und dielektrischer Relaxationsphänomene im Zusammenhang mit chemischen Prozessen angewandt werden.[119-121] Der Einfluss biologischer Membranpotentiale auf die Dimerisierung eines Fluoreszenzfarbstoffs wurde von Webb und Dragsten[122] untersucht. Liptay[123] erforschte den Effekt elektrischer Felder auf die Bildung von Charge-Transfer(CT)-Komplexen. Über die Beobachtung eines ungewöhnlich großen elektrischen Feldeffektes auf das Dimerisierungsgleichgewicht eines stark dipolaren Merocyaninfarbstoffs wurde bereits berichtet.[38, 124] Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen. Jedoch war das aus den Anpassungen erhaltene Dipolmoment des Monomers größer als das mit Hilfe des Elektrodichroismus berechnete. Diese Diskrepanz wurde auf einen möglicherweise nicht verschwindenden Winkel zwischen Übergangsdipol und Grundzustandsdipol zurückgeführt. Zur Klärung dieser Unstimmigkeit wurden erneute Messungen an den Farbstoffen **1** und **2** als Derivate der dort untersuchen Verbindungen [38, 124] mittels elektrooptischer Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Das folgende Kapitel berichtet über die Ergebnisse dieser Untersuchungen, wobei der damalige Unterschied anhand der neuerlichen Messreihen nicht mehr nachzuweisen ist. Die Methodik der Auswertung und die zugrunde gelegte Theorie kann somit in vollem Umfang bestätigt werden.

4.3.2 Auswertung der feldabhängigen EOA

Die grundlegenden Gleichungen zur Auswertung von EOAM wurde bereits in Kapitel 2.5 vorgestellt. Verwendet man darüber hinaus die unter 2.4.1 abgeleiteten Gleichungen zur Beschreibung des Aggregationsgleichgewichts, so ergibt sich eine Möglichkeit zur Berechnung von elektrischen Feldeffekten auf ein Dimerisierungsgleichgewicht.

Die Messgröße L der elektrooptischen Absorptionsmessungen beschreibt den Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf den dekadischen Extinktionskoeffizient $a = \varepsilon c$ einer verdünnten Lösung eines Farbstoffs mit dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizient ε und Konzentration c. Die Messungen werden alternierend für zwei Polarisatorstellungen des einfallenden Lichts (parallel $\varphi = 0°$ und senkrecht $\varphi = 90°$) für den gesamten spektralen Bereich der Absorptionsbande durchgeführt. Der Effekt des elektrischen Feldes E auf den Extinktionskoeffizient wird bis zur zweiten Ordnung durch die Größe beschrieben, welche die relative durch das Feld induzierte Änderung der optischen Absorption repräsentiert.[125]

$$L(\phi, \tilde{\nu}) = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial E^2} \tag{4.1}$$

Zur quantitativen Analyse müssen sowohl die Feldabhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten ε_i, als auch die Feldabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen c_i von Monomer und Dimer (i = M, D) berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial a}{\partial E^2} = \sum_\mathrm{K} \left(c_\mathrm{i} \frac{\partial \varepsilon_\mathrm{i}}{\partial E^2} + \varepsilon_\mathrm{K} \frac{\partial c_\mathrm{i}}{\partial E^2} \right) \tag{4.2}$$

Die Ableitung von ε_i nach dem Quadrat der elektrischen Feldstärke in Gleichung (4.2) wird durch die von Liptay[126] entwickelten Theorie der Elektrochromie beschrieben. Bei dipolaren Molekülen resultieren die Hauptbeiträge vom Orientierungseffekt verursacht durch die partielle Ausrichtung der dipolaren Farbstoffmoleküle und vom Bandenverschiebungseffekt verursacht durch eine mit dem Anregungsprozess einhergehende Ladungsumverteilung (Dipolmomentänderung).[94] Große Elektrochromiesignale sind nur für das ausgeprägt dipolare Monomer zu erwarten während die Elektrochromie des Dimeren aufgrund des kleinen Dipolmoments und der antiparallelen Anordnung der monomeren Untereinheiten gering sein sollte. Eine multilineare Regression des EOAM-Spektrums $L\varepsilon / \tilde{\nu}$ auf Basis des optischen Absorptionsspektrums $\varepsilon / \tilde{\nu}$ und dessen erster und zweiter Ableitung liefert einen Satz von sechs Koeffizienten[126], von denen im Falle dipolarer Moleküle üblicherweise aber nur drei (E, F and G) signifikant sind. Diese Koeffizienten können hier wie folgt approximiert werden:[11]

$$E = f_0^2 \mu_g^2 (3\cos^2 \alpha - 1) / (\mathrm{k} \cdot T)^2 \tag{4.3}$$

$$F = G = f_0^2 \mu_g^2 \Delta\mu \cos\alpha / (\mathrm{k} \cdot T) \tag{4.4}$$

Hierin bedeutet μ_g das Dipolmoment im elektronischen Grundzustand, $\Delta\mu$ die Dipoländerung bei Anregung in den Franck-Condon(FC)-Anregungszustand, α der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Grundzustandsdipol, k die Boltzmann-Konstante, f_0 einen statischen lokalen Feldfaktor und T die Temperatur. Es wurde in den Gleichungen (4.3) und (4.4) angenommen, dass Übergangsdipol und Dipoländerung parallel liegen, wie dies bei intensiven CT-Banden bei ausgedehnten Donor-Akzeptor substituierten π-Systemen in der Regel der Fall ist.[46] Die Koeffizienten F und G sind in dieser Näherung gleich; f_0 wird durch den Lorentz-Faktor $f_0 = (\varepsilon_r + 2)/3$ genähert.

Die Ableitung der Gleichgewichtskonzentrationen c_i in Gleichung (4.2) kann nach der Theorie von Koenig[117] beschrieben werden. Unter Berücksichtigung lokaler Feldeffekte gilt

$$\left(\frac{\partial \ln K_D}{\partial E}\right)_{p,T} = \frac{f_0^2 E}{3k^2 T^2} \sum_i \nu_i \mu_{g,i}^2 , \tag{4.5}$$

wobei ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten bezeichnen (für die Dimerisierungsreaktion: $\nu_M = -2$ und $\nu_D = 1$). Nach Gleichung (4.5) ist die treibende Kraft für die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch äußere elektrische Felder die Stabilisierung der dipolaren Spezies im Feld. Vernachlässigt man das kleine Dipolmoment μ_{gD} des Dimeren, folgt mit den Gleichungen für die relativen Feldabhängigkeiten der Monomer- und Dimerkonzentration in zweiter Ordnung:

$$\frac{1}{c_M}\frac{\partial c_M^E}{\partial E^2} = \frac{c_{0M} - c_M}{(2c_{0M} - c_M)}\frac{f_0^2 \mu_{gM}^2}{3k^2 T^2} \tag{4.6}$$

$$\frac{1}{c_D}\frac{\partial c_D^E}{\partial E^2} = -\frac{c_M}{(2c_{0M} - c_M)}\frac{f_0^2 \mu_{gM}^2}{3k^2 T^2} \tag{4.7}$$

Nach diesen Gleichungen bewirkt ein externes Feld eine Zunahme der Monomerkonzentration auf Kosten der Dimerkonzentration.

4.3.3 Elektrooptische Absorptionsmessungen

Bei der elektrooptischen Absorptionsspektroskopie werden an die verdünnten Farbstofflösungen externe elektrische Felder angelegt, welche eine bevorzugte Ausrichtung der Moleküle parallel zu den Feldlinien hervorrufen sollen. Dabei beobachtet man eine spektrale Verschiebung des optischen relativ zum elektrooptischen Spektrum, hervorgerufen durch den Stark-Effekt sowie den Elektrodichroismus, der als unterschiedlich stark ausgeprägte Absorption in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts festzustellen ist.

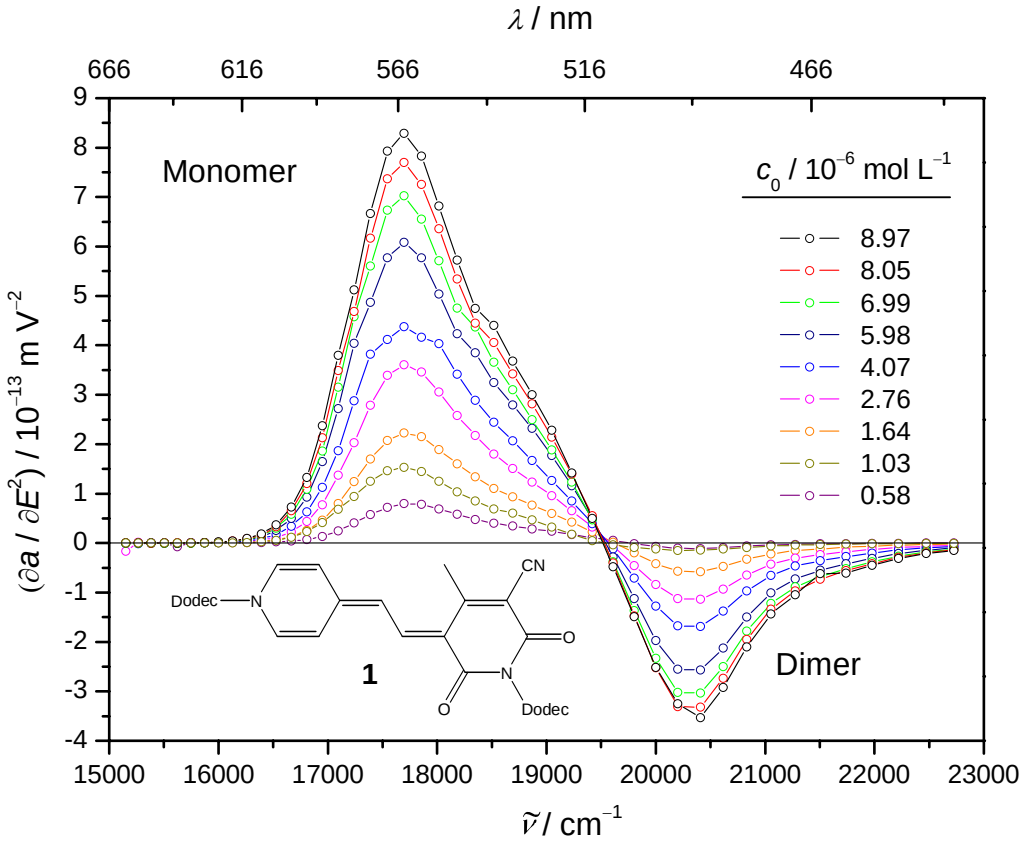


Abbildung 46: Elektrooptische Absorptionsspektren der Verbindung **1** bei den angegebenen Einwaagekonzentrationen und paralleler Polarisatorstellung ($\varphi = 0°$) in Dioxan bei 298 K.

Bei Variation der Konzentration beobachtet man bei diesen Experimenten normalerweise keinen unerwarteten Effekt auf die elektrooptische Absorptionsbande. Folglich sollte die Erhöhung der Einwaagekonzentration bei Substanzen, die in einem Dimergleichgewicht vorliegen, eine Erhöhung des relativen Anteils der Verschiebung des Dimeren und eine Verringerung des relativen Anteils an freien Monomeren mit sich führen. Als Konsequenz erwartet man eine Abnahme des Signals für die Monomere bei aufkonzentrierten Lösungen relativ zum Dimeren.

Bei Messungen an den Verbindungen **1** und **2** in Dioxan unter Standardbedingungen beobachtet man aber interessanter Weise eine gleichzeitige Zunahme des elektrooptischen Signals beider Spezies bei Anhebung der Einwaagekonzentration (Abbildung 46 und Abbildung 47).

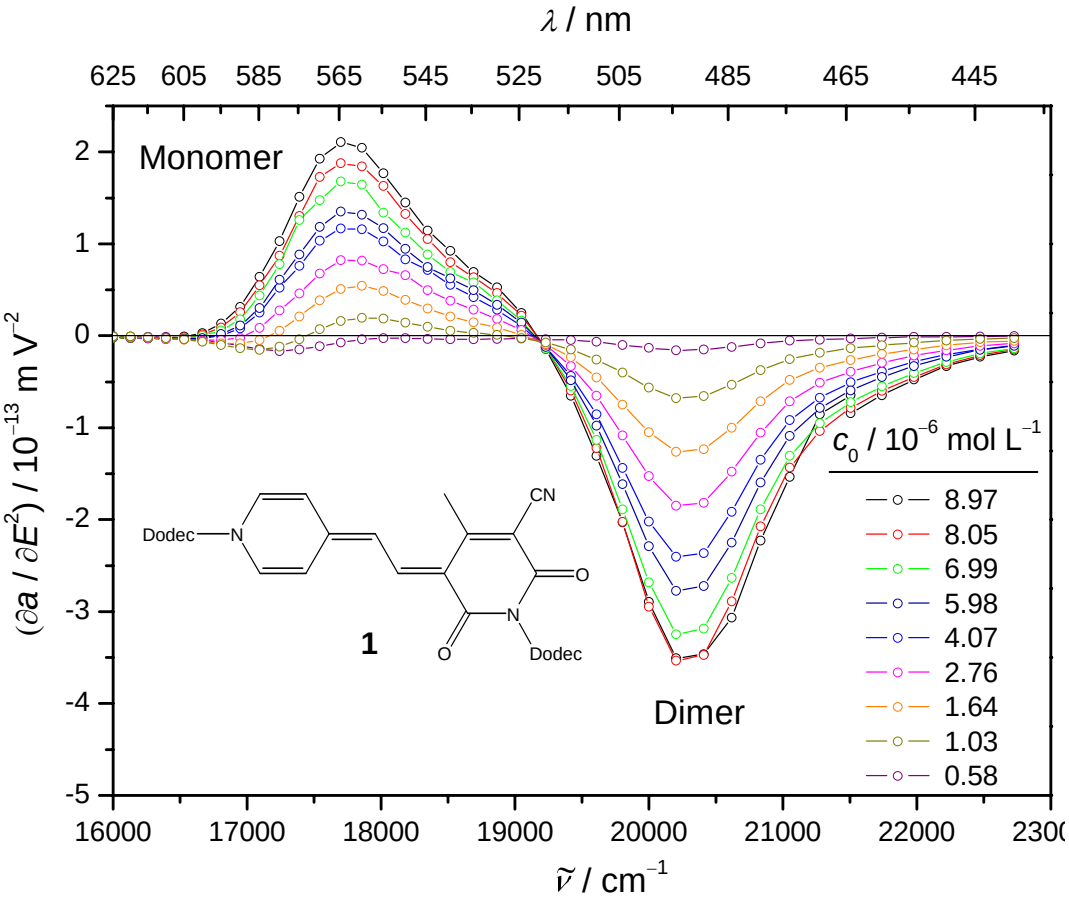


Abbildung 47: Elektrooptische Absorptionsspektren der Verbindung **1** bei den angegebenen Einwaagekonzentrationen und senkrechter Polarisatorstellung in Dioxan bei 298 K.

Dies geht so weit, dass man selbst bei senkrechter Polarisatorstellung die in Abbildung 47 dargestellten großen Signale des Monomers von **1** und **2** im Bereich von 16000 bis 19000 cm^{-1} beobachtet.

Das Dimere zeigt bei den EOA-Spektren die gleichen Werte für $\partial a/\partial E^2$, da es sich als unpolare Spezies nur unwesentlich nach dem angelegten Feld ausgerichtet und damit keine Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts zeigt.

4.3.4 Diskussion

Zur Bandenformanalyse eines EOA-Spektrums muss sowohl der Effekt des elektrischen Feldes die Absorptionskoeffizienten ε_K (Gleichungen (4.3) und (4.4)) als auch der auf die Gleichgewichtskonzentrationen c_K (Gleichungen (4.6) und (4.7)) berücksichtigt werden. Die Regression erfolgt auf Basis der Ergebnisse der konzentrationsabhängigen UV/Vis-Untersuchungen an den Chromophoren **1** und **2** aus Kapitel 4.2.2.

Die Konzentrationsabhängigkeit des elektrooptischen Absorptionsspektrums ist nach dem folgenden Modell zu verstehen: Unter Einwirkung des externen elektrischen Feldes auf die Probe kommt es zum feldinduzierten Zerfall eines Teils der Dimeren in zwei Monomere. Die spektrale Zerlegung aus Abbildung 49 erklärt die Beobachtungen und bestätigt die Gültigkeit des Modells aus Abbildung 48.

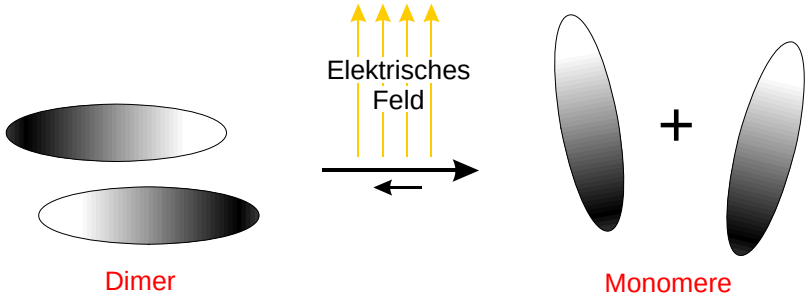


Abbildung 48: Unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes brechen die Aggregate in die Monomere auf. Der Farbverlauf deutet den dipolaren Charakter der Chromophore an.

Die starke Zunahme der Absorption sowohl für die parallele (Abbildung 46) als auch für die senkrechte Polarisatorstellung (Abbildung 47) geht vor allem auf die Zunahme der Monomerkonzentration, verursacht durch die feldinduzierte Dissoziation des Dimeren zurück. In Abbildung 46 wird dies insbesondere durch den negativen Verlauf der Konzentrationsänderung des Dimers nach dem Feld verdeutlicht (Gleichung (4.7); —). Gleichzeitig beobachtet man die Konzentrationserhöhung der Monomeren im Feld (Gleichung (4.6); —).

Der zweite Beitrag zur Zunahme der Absorption der Monomerbande liefert bekanntermaßen (siehe Kapitel 4.1.3) der positive Elektrodichroismus (vgl. Gleichung (4.3); —), der durch die Ausrichtung der freien und frei werdenden Monomeren nach dem angelegten elektrischen Feld hervorgerufen wird. Beide Beiträge sind in etwa gleich groß. Ein kleinerer Beitrag im Bereich der Monomerbande ist auf den Bandenverschiebungseffekt (Gleichung (4.4)) durch die Dipoländerung bei elektronischer Anregung zurückzuführen.

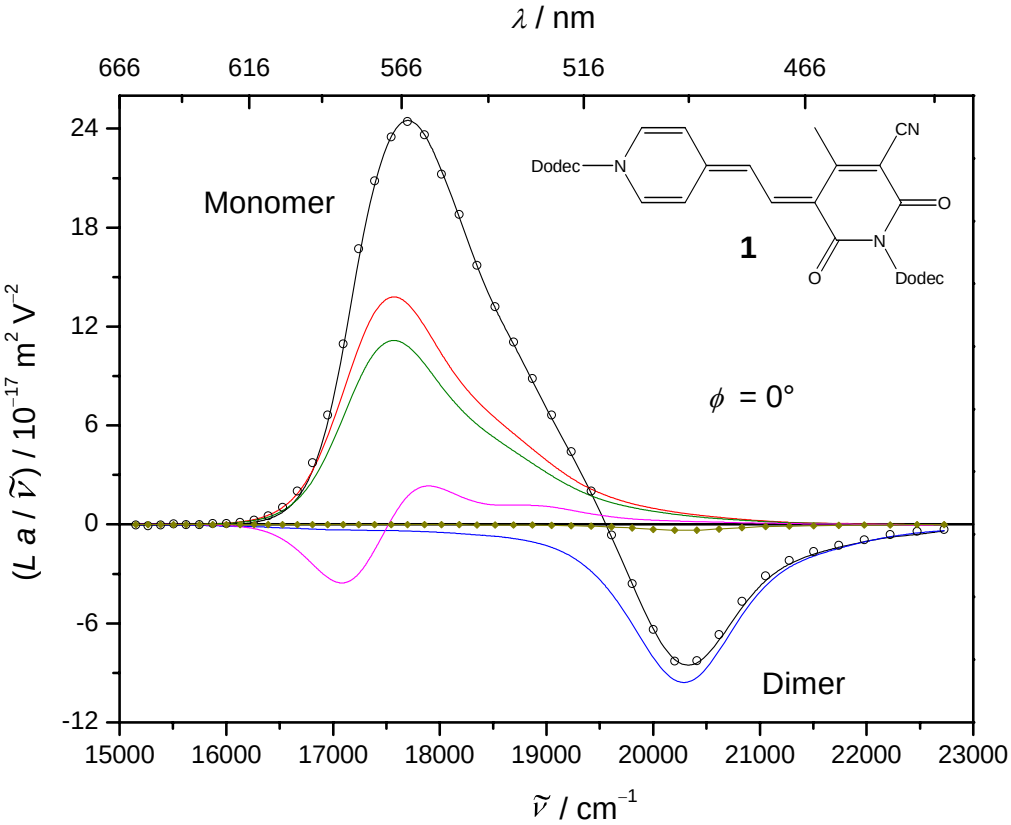


Abbildung 49: Bandenformanalyse des elektrooptischen Absorptionsspektrums von **1** in Dioxan ($c_0 = 4.07\ 10^{-6}$ mol L^{-1}; $T = 298$ K; $\phi = 0°$). Die Abbildung zeigt experimentelle Datenpunkte (○) und die multilineare Regressionskurve (—). Das Spektrum setzt sich zusammen aus Teilbeiträgen verursacht durch den Elektrodichroismus von Monomer (—) und Dimer (—•—), der Bandenverschiebung des Monomers (—) und den feldinduzierten Konzentrationsänderungen von Monomer (—) und Dimer (—).

Mit Hilfe der durch multilineare Regression erhaltenen Koeffizienten E, F und G ist es möglich das Grundzustandsdipolmoment μ_g^M sowie die Dipolmomentänderung bei Anregung $\Delta\mu^M$ zu berechnen. Nimmt man dazu die Parallelität des Dipolmoments in Grund- und Anregungszustand an ($\alpha = 0°$), so ergibt sich für μ_g^M von $70 \cdot 10^{-30}$ C m. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Molekülberechungen auf MP2-Niveau (siehe Kapitel 4.4.5.1).

Die negative Dipoldifferenz von $-17.7 \cdot 10^{-30}$ C m steht in Einklang mit der hypsochromen Verschiebung der elektrooptischen im Vergleich zur optischen Bande und ist konsistent mit der beobachteten negativen Solvatochromie dieser Verbindung.[40, 45] Mit Hilfe des durch Anpassung der UV/Vis-Spektren erhaltenen Übergangsdipolmoments aus Kapitel 4.2.2 ergibt sich der Resonanzparameter c^2 zu 0.6 und weist so auf den bereits betainartigen cyaninartigen Charakter von **1** hin.

Tabelle 20: Ergebnisse konzentrationsabhängiger elektrooptischer Absorptionsmessungen an den Merocyaninfarbstoffen **1** und **2** in Dioxan (T = 298 K).

Monomere von		**1**	**2** [f)]
E	/ 10^{-20} V^{-2} m^2	115000 ± 1900	105029 ± 1500
F	/ 10^{-40} C V^{-2} m^2	–5680 ± 170	–5716 ± 270
G	/ 10^{-40} C V^{-2} m^2	–5046 ± 240	–4441 ± 429
μ_g	/ 10^{-30} C m [a)]	70.3 ± 1	67.2 ± 2
μ_g	/ 10^{-30} C m [b)]	70.4 ± 1	70.2 ± 2
μ_g	/ 10^{-30} C m [c)]	70.2 ± 1	71.0 ± 3
$\Delta\mu$	/ 10^{-30} C m [d)]	–17.7 ± 1	–16.8 ± 3
c^2	[e)]	0.60 ± 0.05	0.59 ± 0.05

[a)] Nach Gl. (4.3) unter der Annahme α = 0°; [b)] nach Gl. (4.6); [c)] nach Gl. (4.7); [d)] nach Gl. (4.4); [e)] die zur Berechung notwendigen Übergangsdipolmomente μ_{ag}^{M} siehe Kapitel 4.2.2; [f)] Abbildungen für Chromophor **2** im Anhang.

Den deutlichsten Hinweis auf den Feldeinfluss auf das Dimerisierungsgleichgewicht entnimmt man den Dimerbanden. Das negative elektrooptische Signal im Spektralbereich des Aggregats (Abbildung 49) ist beinahe vollständig auf die feldinduzierte Verringerung der Dimerkonzentration zurückzuführen. Das Dimere wird im Vergleich zum Monomeren durch das elektrische Feld deutlich destabilisiert. Für das Dimere des H-Typs werden nur extrem kleine Dipolmomente im Vergleich zur den Monomeren erwartet, was im Einklang mit dem fast verschwindenden elektrodichroitischen Beitrag in der Dimerbande steht (Abbildung 49; —•—). Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen wird keine signifikante Bandenverschiebung und damit keine Dipoländerung des Dimeren beim Anregungsprozess beobachtet. Dies entspricht der Vorstellung eines stark gekoppelten exzitonischen Anregungszustands und vollständiger Delokalisation der Anregungsenergie[40] nach dem Kasha-Modell.[1]

Trägt man die feldinduzierten Änderungen der Konzentrationen c_M und c_D gegen die Einwaagekonzentration c_0 auf, so erhält man den in Abbildung 50 illustrierten Verlauf. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte sowie die mittels Ausgleichsrechung basierend auf den der Gleichungen (4.6) und (4.7) erhaltenen Anpassungen. Es ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen. Eine Diskrepanz zwischen den Grundzustandsdipolmomenten, durch Auswertung aus dem Elektrodichroismus

bzw. aus den Feldabhängigkeiten[38] konnte bei den Chromophoren **1** und **2** im Rahmen des Fehlers nicht festgestellt werden.

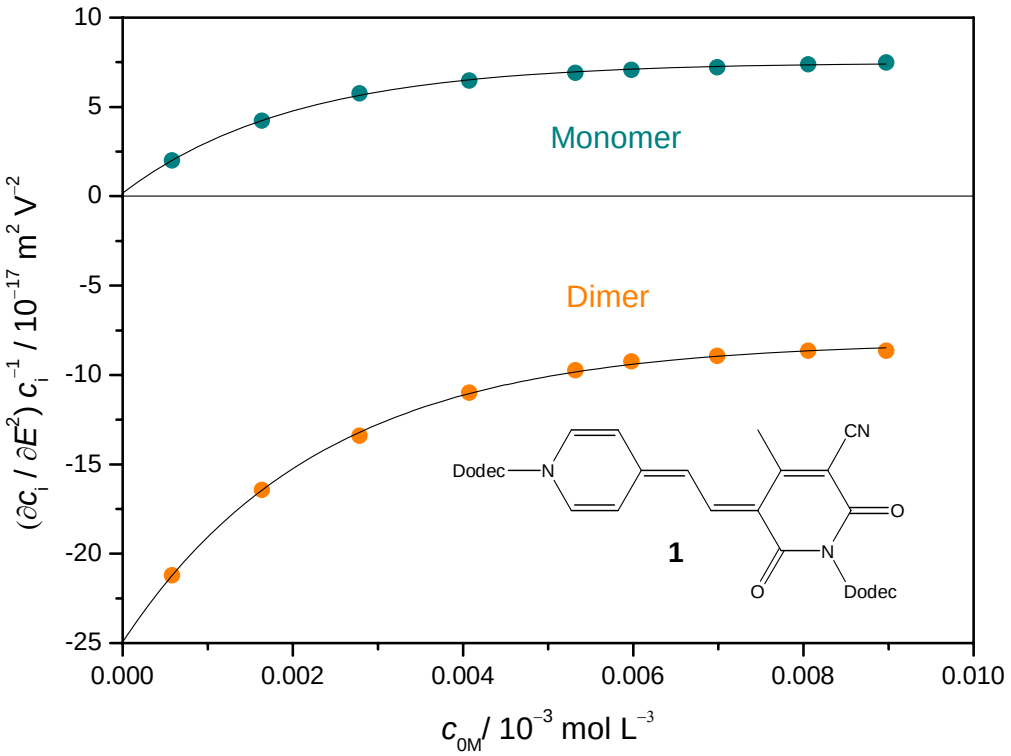


Abbildung 50: Relative Feldabhängigkeiten von Monomer- und Dimerkonzentration erhalten durch elektrooptische Absorptionsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen (siehe Legende der Abbildung 47). Die Kurven wurden nach den Gleichungen (4.6) und (4.7) mit $\mu_{gM} = 70.1 \cdot 10^{-30}$ C m berechnet.

Die bei den elektrooptischen Absorptionsexperimenten eingesetzten elektrischen Feldstärken liegen in der Größenordung vom 10^6 V m^{-1}. Für das Dimerisierungsgleichgewicht errechnet sich mit den Gleichungen (4.6) und (4.7) eine Erhöhung der Monomerkonzentration um etwa 0.01 % bei einer Gleichgewichtskonzentration von $c_M = c_0 / 2$. Der Nachweis dieser Änderungen gelingt daher nur bei Chromophoren mit hinreichend großer Aggregationskonstante. Die elektrischen Feldstärken in organischen photorefraktiven oder elektrooptischen Polymermaterialien erreichen jedoch Werte bis zu 10^8 V m^{-1}. Eine Beeinflussung des Aggregationsgleichgewichts könnte dort eine Steigerung der Konzentration an elektrooptisch aktivem Monomer von > 10% betragen. Das Verständnis dieses Effekts ist daher von großer Bedeutung für Optimierung von Farbstoffen für zukünftige Anwendungen.

4.4 Quantenchemische Untersuchung der Aggregationseigenschaften von Merocyaninen

4.4.1 Einleitung

In den letzten zwanzig Jahren hat die Computertechnologie eine rasante Entwicklung erfahren. Für die Chemie hat dies zur Entwicklung leistungsfähiger quantenchemischer Rechenverfahren und entsprechender Software-Programme geführt. Inzwischen ist es möglich, für molekulare Systeme von bedeutender Größe verlässliche und hilfreiche Vorhersagen zu gewinnen. Die Computerchemie erlaubt neben der Berechnung von physikalischen Eigenschaften unter anderem auch die Untersuchung von Reaktionen und deren Mechanismen. Das heißt, es können auf diesem Wege nicht nur Kenntnisse über Edukte und Produkte, sondern ebenso über reaktive Zwischenstufen und Intermediate erworben werden. Es werden Informationen über Strukturen und sich daraus ableitende Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen gewonnen, genauso wie eine Aussage über Bindungstypen oder Ladungsverteilungen innerhalb der Moleküle möglich ist. Dieses Wissen hat eine wichtige Bedeutung für das Verständnis des chemischen Verhaltens, wobei jedoch betont werden muss, dass die quantenchemischen Verfahren auch zum Teil großen (methodischen) Fehlern unterlegen sind. Es ist bis heute noch nicht ohne weiteres möglich, alle gewünschten Eigenschaften und Reaktionen allein auf Grundlage von Berechnungen ohne sorgfältig ausgeführte Laboratoriumsexperimente vorherzusagen.

Die vorangegangenen Kapitel 4.1 bis 4.3 haben sich mit der Charakterisierung von monomeren Merocyaninen und ihrer dipolaren Aggregate vom H-Typ mit Hilfe der optischen- und elektrooptischen Molekülspektroskopie beschäftigt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden bei diesen Dimeren ganz besondere, bisher noch nicht beschriebene Eigenschaften beobachtet und Erklärungsansätze auf Basis der experimentellen Ergebnisse gegeben. Insbesondere wurde versucht, verschiedene Strukturparameter der Dimere abzuschätzen.

Der letzte Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich nun mit den Erkenntnissen, die durch quantenchemische Verfahren erlangt wurden. Dabei werden zunächst die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen der Monomere und Dimere vorgestellt. Es wird ferner versucht auf diese Weise eine Vorhersagemethode zur Bildung von Aggregaten des H-Typs für eine gegebene Molekül-Topologie zu gewinnen und die auf Basis der optimierten Strukturen

zugänglichen molekularen Eigenschaften des elektronischen Grund- und Anregungszustands mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

4.4.2 Verwendete Methoden

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen handelt es sich um *ab initio*-Berechnungen. Die Elektronenkorrelation wird durch den störungstheoretischen Ansatz 2. Ordnung von Møller und Plesset (MP2) berücksichtigt.[127-133]

Darüber hinaus sind einige (im Text speziell gekennzeichnete) Dichtefunktionalberechnungen[134-138] mit dem Hybrid-Dichtefunktional B3LYP[139-141] durchgeführt worden. Zur Optimierung der Geometrien und zur Ermittlung der Molekülenergien sind All-Elektronen-Basissätze verwendet worden. In allen, nicht näher bezeichneten Fällen, ist mit einem 6-31G(d,p) Standard-Basissatz[142-145] gerechnet worden.

Frequenzberechnungen zur Ermittlung des Charakters von stationären Punkten konnten nur auf DFT Niveau realisiert werden. Alle Versuche, die Berechnung der Ableitungen zweiter Ordnung auf MP2-Niveau durchzuführen, sind aufgrund der Molekülgröße und des damit verbundenen immensen Ressourcenaufwands gescheitert. Die Ergebnisse auf DFT-Niveau haben jedoch gezeigt, dass die Nullpunkts-Schwingungsenergie (ZPE) der Dimeren nahezu der Summe der Nullpunktsenergien der beiden Monomere entspricht. Für die relativen Energien bedeutet der Einfluss der ZPE daher nur einen geringen Fehler.

Die Energien der optimierten Dimeren wurden um den Basissatz-Superpositions-Fehler[146, 147] (BSSE) korrigiert. Die NBO-Analyse[148-152] ist zur Ermittlung der natürlichen Partialladungen der einzelnen Atome (NPA-Ladungen) und der natürlichen Bindungsorbitale (NBO) verwendet worden. Mit den auf MP2-Niveau optimierten Geometrien wurden dazu Single-Point-Berechnungen unter Verwendung der Hartree-Fock-Elektronendichte durchgeführt. Bei DFT-Berechnungen ist entsprechend die B3LYP-Elektronendichte für die NBO-Analyse verwendet worden. Die Berechungen im elektronischen Anregungszustand wurden mit der CI-Singles Methode durchgeführt[153-155], wobei der aktive Raum bei Monomeren drei und bei Dimeren sechs angeregte Zustände umfasste. Zur Behandlung von Lösungsmitteleinflüssen wurde das CPCM[156, 157] (Polarizable Conductor Calculation Model) als Erweitung des PCM-Kontinuums-Verfahrens[157-166] gewählt.

4.4.3 Modellsysteme zur Beschreibung der untersuchten Chromophore

Die Farbstoffe **1** bis **12** tragen zur Verbesserung ihrer Löslichkeit zum Teil sehr aufwendige Substituenten, die wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, keinen nennenswerten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des chromophoren Grundkörpers der Farbstoffe ausüben. Zur Optimierung dieser Verbindungen auf *ab initio* Niveau empfiehlt es sich daher die Seitengruppen mit Methyl-Gruppen zu substituieren. Es ist jedoch keinesfalls ratsam die Reste durch Protonen auszutauschen, da auf diese Weise der Donor einer Wasserstoffbrückenbindung entsteht und damit die Möglichkeit zur wasserstoffbrückenvermittelten Assoziation gegeben ist.[34] Die hieraus resultierende „Side-on“ Annäherung der Chromophoren führt in jedem Fall zu Dimeren mit extrem schwacher exzitonischer Kopplung. Die Experimente belegen dagegen für alle Verbindungen den starken Exzitonischen Charakter der Aggregate.

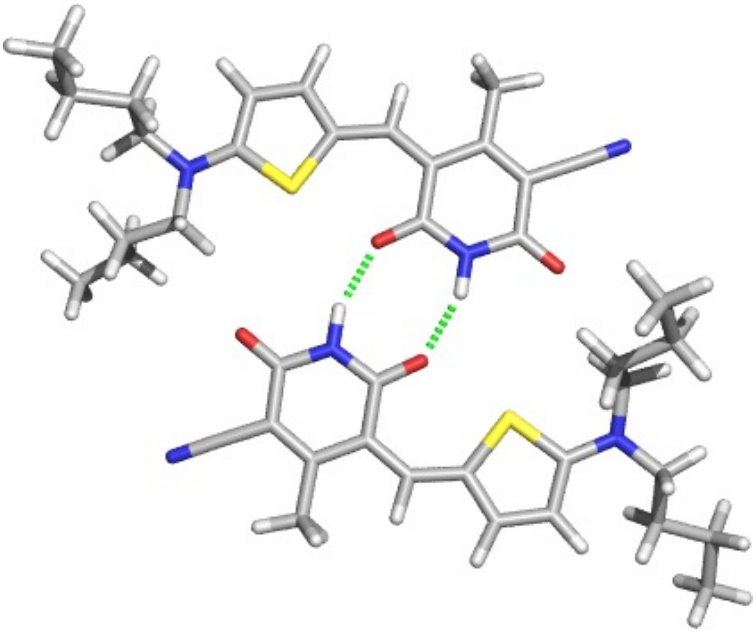
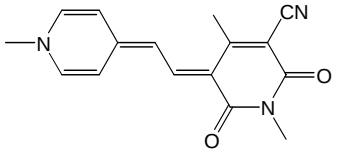
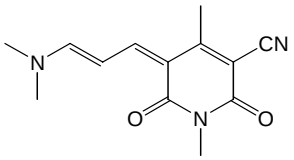
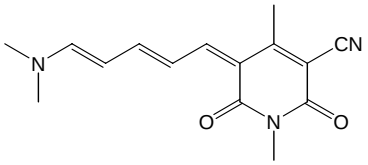
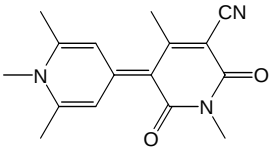
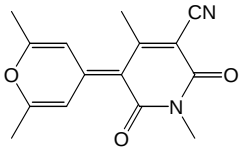
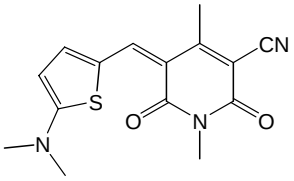


Abbildung 51: Berechnete B3LYP/6-31G(d,p) Struktur in perfekter Übereinstimmung mit der Kristallstruktur[34] des Dimeren von ATOP-10. Grün dargestellt ist die durch zwei Wasserstoffbrücken vermittelte „Side-On“ Assoziation der monomeren Untereinheiten. Bei den Dimeren der Moleküle **1** bis **12** ist diese Annäherung der Subchromophore durch die Substitution R ≠ H am Stickstoff unmöglich.

Abstrahiert man auf diese Weise alle Seitengruppen der Chromophore **1** bis **12**, so bleiben die fünf strukturell verwandten, aber dennoch verschiedenen Grundkörper **1a** bis **10a** übrig. Dies eröffnet die Möglichkeit, mit quantenmechanischen Methoden die teils subtilen Unterschiede in den Strukturen mit der weiten Spanne in der Dimerisierungsneigung zu korrelieren.

Zu diesen fünf Typen wurde der experimentell gut untersuchte und literaturbekannte Farbstoff ATOP mit vollständiger Methylsubstitution mit der Nummer **13a** hinzugenommen. Für Ihn stehen Kristallstrukturdaten zur Verfügung, woran die Ergebnisse der Geometrieoptimierengen diskutiert werden sollen. Die Strukturtypen tragen dabei die Bezeichnung des jeweils strukturell ähnlichsten experimentell untersuchen Derivats.

Tabelle 21: Zuordnung der Substanzen **1** bis **13** zu den *ab initio* berechneten Strukturen **1a** bis **13a**.

Strukturformel des chromophoren Grundkörpers	Bezeichnung bei *ab initio* Untersuchungen	Experimentell untersuchte Derivate [a)]
	**1a**	**1** (**2**)
	**3a**	**3**
	**4a**	**4**
	**5a**	**5** (**6, 7, 8, 9**)
	**10a**	**10** (**11, 12**)
	**13a**	**13 (ATOP-2)**

[a)] Das dem jeweiligen Grundkörper chemisch ähnlichste Derivat ergibt die Bezeichnung. Weitere dieser Strukturklasse angehörige Verbindungen in Klammern.
[b)] ATOP ist die in der Literatur gebräuchliche Abkürzung für Amino Thienyl Oxo Pyridon.[34, 35, 40, 42]

4.4.4 Methodenvergleich

Monomere

Zur Geometrieoptimierung der Monomere und Dimere wurden zunächst semiempirische Methoden (AM1) verwendet. Man stellt dabei fest, dass die Beschreibung der monomeren Chromophore auf diesem Niveau nur moderate Ergebnisse liefert.

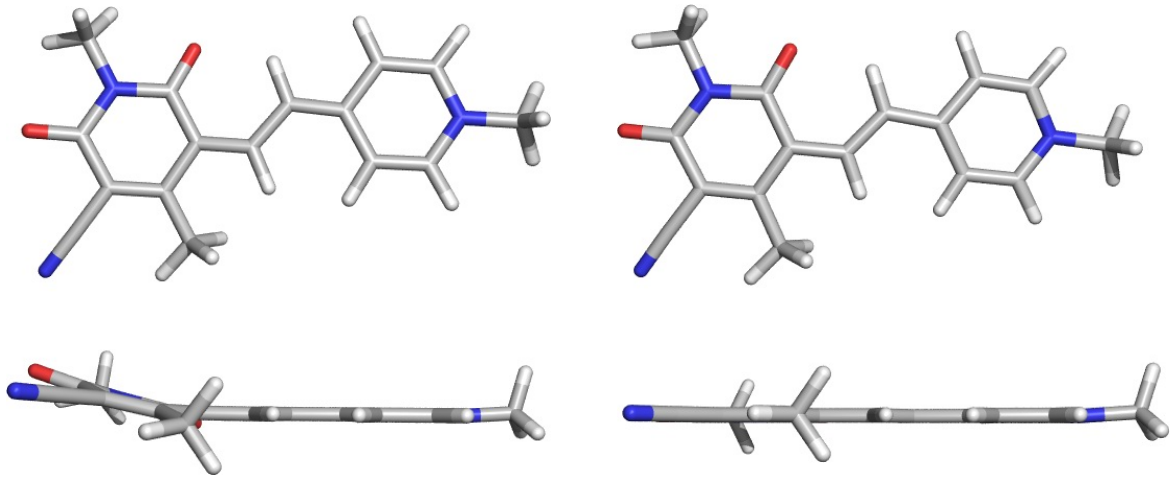


Abbildung 52: Optimierte Monomere von **1a** mit Blick auf das chromophore System in Aufsicht und Seitenansicht. Links: Die mit der AM1-Methode gefunden Struktur weist eine starke Abweichungen von der erwarteten Planarität auf und entspricht nur schlecht der Kristallstruktur.[40] Rechts: Die DFT-optimierte Geometrie erfüllt in weiten Teilen die für diesen Chromophore erwarteten Gerüststruktur.

Untypische Verzerrungen und starke Abweichungen aus der für Farbstoffe im Cyaninlimit erwarteten Planarität sind auf diese Weise zu beobachten. Die mit Hilfe der DFT-Methoden gewonnen Ergebnisse sind dagegen in deutlich besserem Einklang mit den Kristallstrukturdaten. Die leichte Pyramidalisierung am Stickstoff des Dihydropyridin-Akzeptors und die damit einhergehende leichte Abweichung von der Planarität bei der DFT-optimierten Struktur weist auf Hyperkonjugationen hin. Der Einsatz semiempirischer Verfahren zur Berechung der physikalischen Eigenschaften der Merocyanine empfiehlt sich bei der Betrachtung der Monomere nicht. Dennoch dienten diese Ergebnisse zur Voroptimierung. Dies erspart den folgenden *ab initio* Verfahren unnötige Rechenzyklen und senkt damit Kosten und Aufwand.

Dimere

Dagegen ist die Situation bei den Dimeren deutlich weniger befriedigend: Die chromophoren Gerüste bei beiden Methoden werden artifiziell verzerrt und gebogen. Nach den Erwartungen für stark exzitonisch gekoppelte Aggregate sollten die beiden Subchromophore in den ihre Planarität weitgehend beibehalten. Die für die Monomere als brauchbar befundenen DFT-Methoden mit dem 6-31G(d,p) Basissatz zeigen bei den Aggregaten eine deutlich geringere Ausprägung dieses Effekts. Dennoch lässt sich auch die sukzessive Vergrößerung des Basissatzes auf 6-31G++(d,p) und 6-311G(d,p) bezüglich dieses Problems keine Verbesserung erreichen. Jedoch erhöht sich der Rechenaufwand bereits für kleinere Dimere sehr unvorteilhaft und steht in keinem Verhältnis zum Nutzen. Die sonst in der Literatur für eine Vielzahl von Systemen publizierten und weit verbreiteten DFT-Methoden erscheinen zur Beschreibung dimerer Merocyanine im Hinblick auf die Kristallstruktur nur mäßig überzeugend.

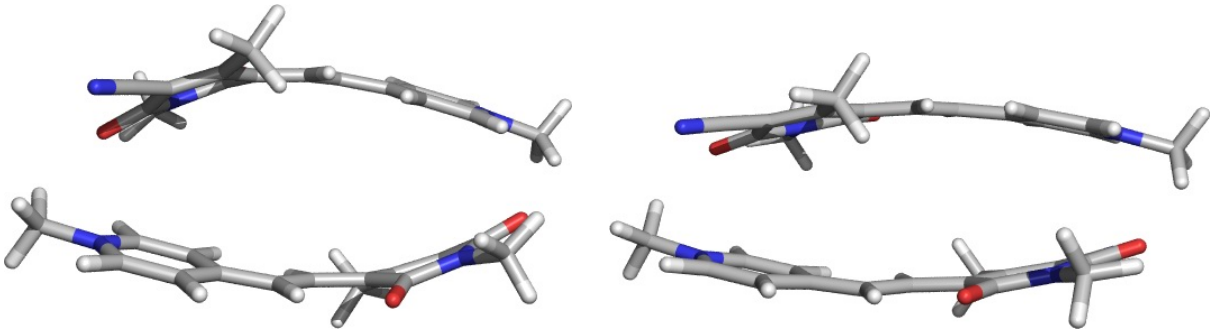


Abbildung 53: Die optimierten Strukturen der Dimere von **1a** zeigen sowohl nach semiempirischen (links), als auch nach DFT-Methoden (rechts) eine starke Biegung des π-konjugierten Systems.

Die Verbiegung des π-Systems ist darauf zurückzuführen, dass in den mittleren Bereichen der Aggregate eine Wechselwirkung methodisch nicht erfasst wird: Die Dispersions-, oder auch induzierter Dipol – induzierter Dipol-Wechselwirkungen. Sie entstehen durch sehr schnelle Fluktuation der Elektronen-Ladungsverteilung um Atomkerne zwischen nichtpolaren Gruppen, wie z.B. Methyl-Gruppen und fallen mit dem Abstand sehr rasch ab (Energie ~ R^{-6}). Diese zeitlich variierende Asymmetrie induziert auch eine asymmetrische Ladungsverteilung in benachbarten Atomen und führt damit zu einer fluktuierenden Dipol-Dipol Wechselwirkung, welche im Mittel in einer Anziehung resultiert. Insbesondere bei Chromophorsystemen, deren Konjugationslänge acht bis zwölf Atome beträgt, spielen die Dispersionskräfte als attraktive Wechselwirkung offenbar eine wichtige Rolle bei der Bildung

der Dimere und tragen damit einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zur Stabilität der Aggregate bei.

Die artifiziell unbalancierten Beschreibungen der bisherigen Verfahren setzen auf der Näherung auf, dass man den exakten Ausdruck für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ein gemitteltes Potential ersetzt, indem man für die Wellenfunktion eine Determinante, aus Einteilchenwellenfunktionen ansetzt. Selbst bei unendlich großer Basis vernachlässigt man aufgrund des Einteilchenansatzes die korrelierte Bewegung der Elektronen. Eine befriedigende Lösung des Problems ist also nur mit korrelationserfassenden Methoden zu erreichen. Dazu steht heutzutage hauptsächlich die CI-Methode (Configuration Interaction), speziell im Rahmen des CASSCF-Verfahrens (Complete Active Space Self Consistent Field) als Multikonfigurationsverfahren sowie der störungstheoretische Ansatz nach Møller und Plesset zur Verfügung. Beide Verfahren zeichnen sich jedoch durch exorbitante Systemanforderungen aus. Insbesondere Ersteres ist bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen aufgrund von Hardwarebeschränkungen nicht durchführbar. Dagegen gelingt es unter Verwendung von MP-Rechungen 2. Ordnung (MP2) mit dem 6-31G(d,p) Standard-Basissatz eine befriedigende Beschreibung der Struktur der Dimeren von **1a** bis **13a** zu gewinnen. Die wünschenswerte Augmentierung mit diffusen Funktionen oder der Einsatz eines größeren Basissatzes scheitert bei der Systemgröße an technischen Aufwand.

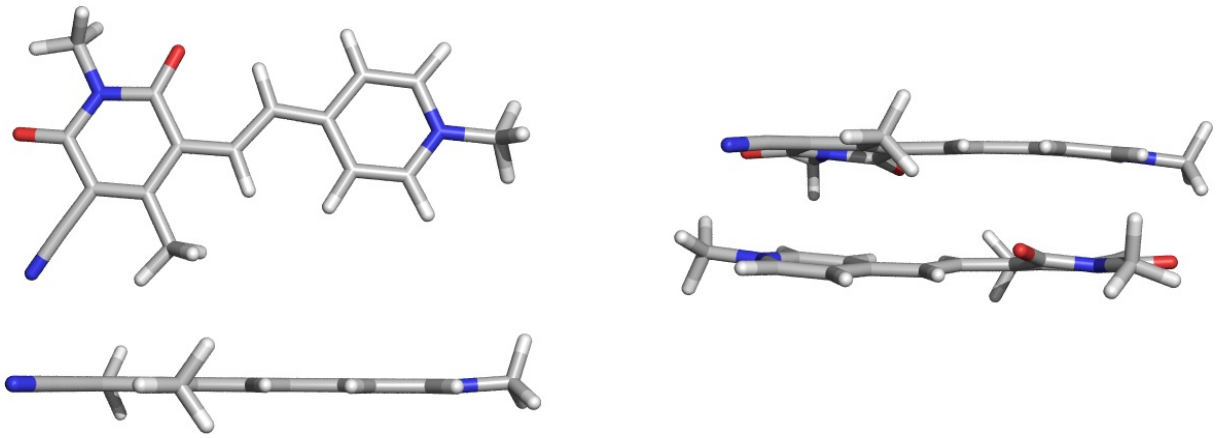


Abbildung 54: MP2-optimierte Struktur von **1a** und $(\mathbf{1a})_2$. Links: Monomer in Seitenansicht und mit Blick auf das π-konjugierte System. Rechts: Das Dimere, bei dem die Subchromophore ihre Planarität weitgehend erhalten haben.

Mögliche Konformationen der Aggregate

Bei der Optimierung der Dimere muss beachtet werden, dass für zwei identische Farbstoffmoleküle eine schier unüberschaubare Zahl von Möglichkeiten gegenseitiger Anordnung denkbar ist. Es sind jedoch diejenigen Aggregate energetisch am günstigsten, bei denen sich die π-Systeme der Subchromophore möglichst nah kommen und damit eine maximale Stabilisierung des Dimers über intermolekulare Wechselwirkungen erreicht werden kann. Für H-Typ Dimere bleiben auf Grundlage dieser Überlegung lediglich zwei Idealanordnungen übrig, von denen die eine C_2- und die andere C_i-Symmetrie besitzt.

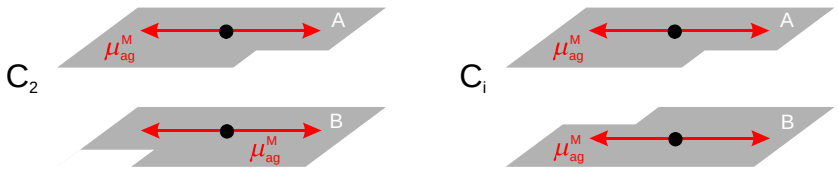


Abbildung 55: Idealanordnungen der Subchromophore zweier H-Typ Aggregate mit C_2- und C_i-Symmetrie.

Da bei beiden H-Dimeren die Übergangsmomente parallel liegen, ist bei gleichem Kontaktabstand auch die exzitonische Kopplung identisch. Das bedeutet, dass beide Konformere bei strikter Einhaltung der Symmetrie in den UV/Vis-Spektren nicht unterschieden werden können.

Um dieser Problemstellung zu begegnen wurden die Dimere von **3a** und **5a** in beiden Symmetrien auf DFT-Niveau optimiert. Nach Korrektur der berechneten Absolutenergien um die skalierte[167] Nullpunktsenergie und den Basissatzsuperpositionsfehler ergibt sich, dass beide C_i-Dimere jeweils um mehr als 20 kJ mol^{-1} energetisch günstiger sind, als die Aggregate mit C_2-Symmetrie.

Tabelle 22: Energetische Begünstigung der C_i-Dimere von **3a** und **5a** gegenüber den entsprechenden C_2-Aggregaten als Ergebnis einer Berechung. Korrekturwerte von BSSE und ZPE siehe Anhang.

	(**3a**)$_2$	(**5a**)$_2$
$E^{\mathrm{Korr}}(C_i) - E^{\mathrm{Korr}}(C_2)$	–25.29 kJ mol^{-1}	–20.34 kJ mol^{-1}

Im Ergebnis der Frequenzrechungen wurden bei beiden Geometrien keine imaginären Schwingungsfrequenzen festgestellt. Die Aggregate mit C_2-Struktur sind daher lokale Minima auf der Hyperfläche, während den C_i-Dimeren das absolute Energieminimum zukommt. Aufgrund des immensen Aufwands konnten die C_2-Strukturen bei den MP2-Optimierungen nicht weiter berücksichtigt werden.

4.4.5 Eigenschaften und Strukturen I: Der elektronische Grundzustand

4.4.5.1 Modellsystem 1a

Vom Grundkörper **1a** sind eine Reihe von Derivaten bekannt, die bereits in der Vergangenheit experimentell untersucht worden.[40] Alle zeichnen sich durch eine mehr oder minder starke Tendenz zur Bildung von H-Typ Aggregaten aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften der Verbindungen **1** und **2** (siehe Kapitel 4.2 und 4.3) als Derivate von **1a** unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht.

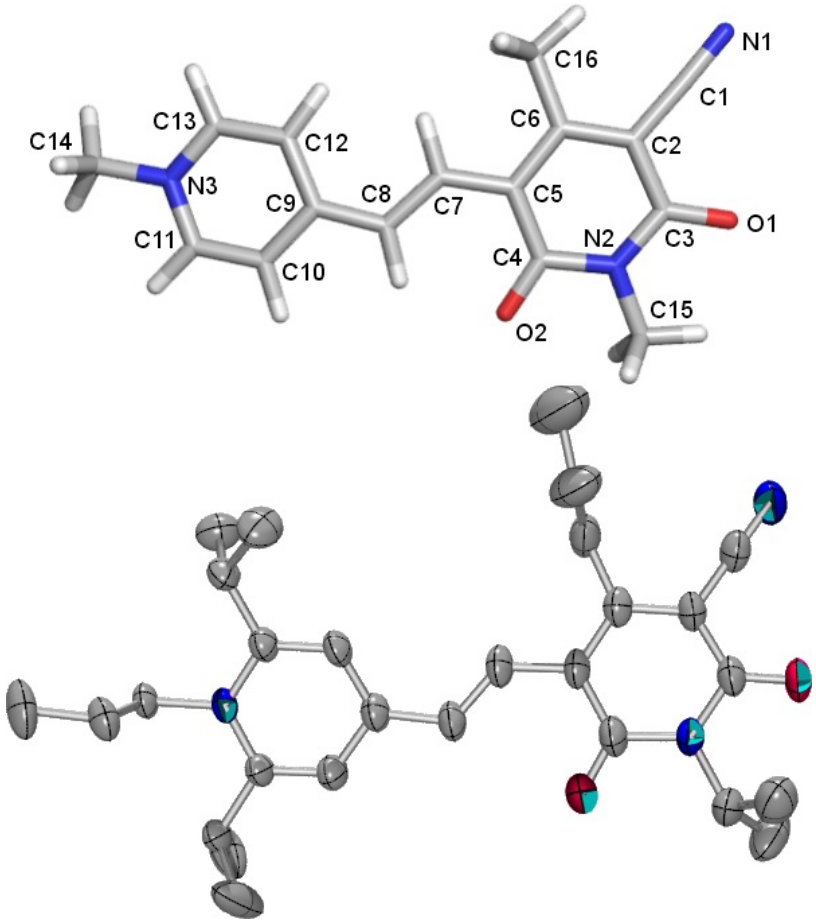


Abbildung 56: Optimierte Struktur von **1a** (oben) und Kristallstruktur[7] eines Derivates von **1a** (unten).

Die MP2-optimierte Struktur des Monomers von **1a** deckt sich gut mit der im Kristall gefundenen Molekülstruktur eines Derivats.[40] Das ausgedehnte π-System wird in beiden Fällen planar gefunden, wie es für einen Merocyanine dieses Typs erwartet wird. Die wichtigsten Strukturparameter aus der Kristallstrukturanalyse und den Rechnungen sind in

[7] Die Kristalle wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Würthner gezüchtet; die Röntgenstrukturanalyse wurde von Prof. T. Debaerdemaeker angefertigt.[40]

Tabelle 23 einander vergleichend gegenübergestellt. Dabei fällt auf, dass sich Abweichungen zwischen Kristall und Gasphasenrechung vor allem im Bereich der konjugierten Brücke bei den Atomen C5 bis C9 finden.

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungsabstände für **1a** als Ergebnis von Geometrieoptimierungen in der Gasphase und Dioxan sowie der Kristallstruktur eines Derivates von **1a**.

Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å		
		MP2 (Gasphase)	MP2 (Dioxan) [a)]	Kristall-Struktur [b)]
Entlang des Chromophorgerüsts				
C1	N1	1.384	1.385	1.383(3)
C1	C2	1.430	1.425	–
C2	C6	1.371	1.385	1.383(4)
C5	C6	1.441	1.419	1.411(4)
C5	C7	1.391	1.420	1.441(4)
C7	C8	1.403	1.377	1.354(4)
C8	C9	1.397	1.427	1.435(4)
C9	C10	1.435	1.419	1.407(4)
C10	C11	1.365	1.375	1.357(4)
C11	N3	1.372	1.360	1.383(3)
C9	C12	1.437	1.420	1.402(4)
C12	C13	1.366	1.375	1.368(4)
C13	N3	1.371	1.360	1.387(3)
Innerhalb des Akzeptors				
C2	C3	1.469	1.451	1.431(4)
C3	N2	1.398	1.396	1.390(4)
C4	N2	1.399	1.403	1.416(4)
C4	C5	1.473	1.456	1.450(4)
C3	O1	1.232	1.243	1.234(3)
C4	O2	1.239	1.247	1.236(4)

[a)] Zur Berechnung wurde für die Permittivität von Dioxan der mikroskopische Wert von $\varepsilon_r = 6.0$ angenommen.[84]
[b)] Standardabweichung in Klammern.

Zur Erklärung dieser Unterschiede kann die stark polarisierend wirkende Umgebung des

Moleküls im Kristall angeführt werden. Denn diese wirkt ähnlich einem Solvens mit hoher Permittivität auf das Push-Pull-System des Chromophors, so dass es mit zunehmender Dielektrizitätskonstante verstärkt zwitterionischen Charakter erhält. Die Gasphasenoptimierung liefert dagegen eine eher polyenartige Struktur und weist somit gegenläufige Abstände bei den Bindungen entlang des konjugierten Systems auf. Zum Beleg wurde der Modellchromophor **1a** neben der Gasphase in acht weitern Lösungsmitteln mit aufsteigender Dielektrizitätskonstante optimiert. Bildet man die Differenz der erhaltenen Bindungsabstände und den betreffenden Gasphasenwerten und trägt sie wie in Abbildung 57 gegen die Permittivität ε_r auf, so kann jede Bindungsverlängerungs- oder Verkürzung in Abhängigkeit der Lösungsmittelumgebung beobachtet werden. Bei Zunahme des Mehrfachbindungscharakters werden dabei Werte kleiner Null gefunden, während eine positive Differenz eine Schwächung der Mehrfachbindung anzeigt. Aus gleich bleibenden Differenzen Δd kann geschlossen werden, dass die betreffende Bindung nicht oder nur schwach von diesem lösungsmittelinduzierten Effekt beeinflusst wird.

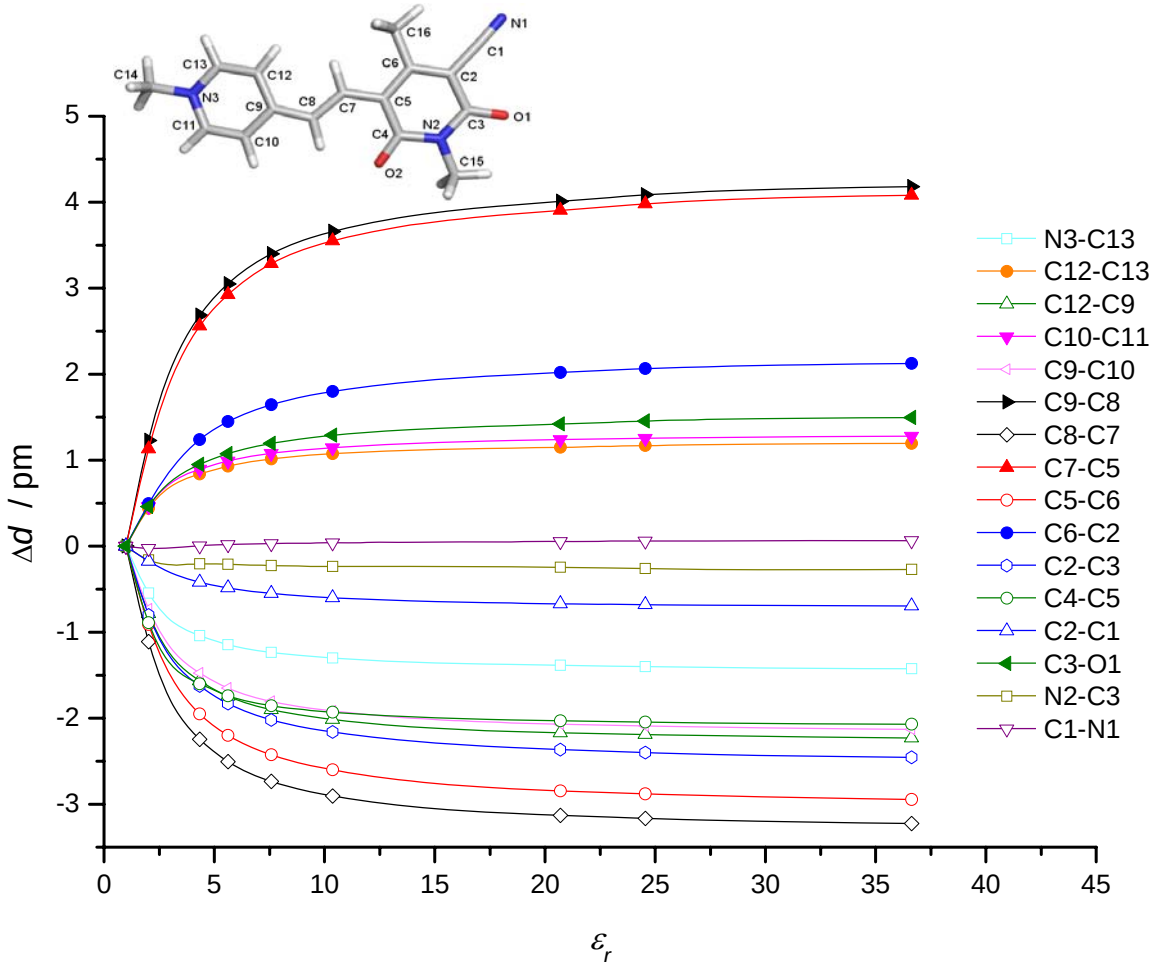


Abbildung 57: Differenz der Bindungslängen zwischen der optimierten Gasphasenstruktur und der Geometrie in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Tabelle 24). $\Delta d = d_{\text{Medium}} - d_{\text{Gasphase}}$. Gefüllte Symbole stehen für Bindungsverlängerungen, ungefüllte für -Verkürzungen.

Besonders starke Veränderungen treten bei den verbrückenden Methineinheiten C8-C9 und C5-C7 als Bindungsverlängerungen und bei C7-C8 als Verkürzung auf, weil sich die Ladung hier nicht wie beim Dihydropyridin-Donor oder am Pyridon-Akzeptor über mehrere Zentren verteilen kann. Trotzdem werden auch bei letzteren Änderungen der Bindungslängen von circa zwei Pikometer beobachtet. Lediglich die Dreifachbindung der Cyanogruppe scheint von den Lösungsmitteleffekten unbeeinflusst. Mit den berechneten Daten lässt sich zeigen, dass bei **1a** bereits in unpolaren Medien und der Gasphase schon deutlich betainartige Beiträge zur Resonanzstruktur beitragen. Alle drei Bindungslängen der Methinkette sind mit ca. 1.40 Å etwa gleich lang und entsprechen so exakt dem Wert einer Eineinhalbfach-Bindung. In stark polaren Lösungsmitteln dominieren zunehmend zwitterionische Anteile, so dass der Übergang von der cyaninartigen Struktur in der Gasphase zur betainartigen Resonanzstruktur von **1a** in den polaren Solventien wie Ethanol (ε_r = 25.55) und Acetonitril (ε_r = 36.64) gänzlich als vollzogen betrachtet werden kann. Die absoluten Bindungslängen sind in Tabelle 23 als Ergebnis der Optimierung im Lösungsmittel Dioxan und der Gasphase sowie im Vergleich mit den RSA-Daten angegeben. Diese entsprechen im Wesentlichen den Erwartungen, wie es aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen an **1** und den dort beobachteten Resonanzparameter von c^2 = 0.6 hervorgeht (siehe Kapitel 4.3). Da sich die Abstandsverkürzungen und -Verlängerungen durch die Bindungslängenalternanz die Waage halten, muss die Summe über alle Bindungsabstände, die im delokalisierten System involviert sind, bei allen optimierten Strukturen gleich sein.

Tabelle 24: Summe der Bindungsabstände des konjugierten Systems von **1a** mit und ohne Einbeziehung von Heteroatomen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Permittivität.

Medium	Permittivität	$\sum_{i} d\,(\mathrm{C}\cdots\mathrm{X})_i$ / Å, X = C, N, O	$\sum_{i} d\,(\mathrm{C}\cdots\mathrm{C})_i$ / Å
Gasphase	1.00	26.360	19.643
Cyclohexan	2.02	26.360	19.644
Diethylether	4.34	26.359	19.645
Dioxan	6.00	26.359	19.643
THF	7.58	26.361	19.643
Dichloroethan	10.36	26.361	19.643
Aceton	20.70	26.362	19.643
Ethanol	24.55	26.363	19.643
Acetonitril	36.64	26.363	19.643

Daraus geht quantitativ die allgemein angenommene und wichtige Erkenntnis hervor, dass ein Merocyanin-Farbstoff durch seine Lösungsmittelumgebung im Ganzen weder elongiert, noch gestaucht werden kann. Beschränkt man die Summe auf die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und normiert diese auf die Anzahl der beteiligten Atome, so erhält man den mittleren Kohlenstoff-Bindungsabstand des Chromophors. Dieser Wert wird bei den Optimierungen in allen neun Medien für **1a** mit 1.403 Å identisch zum Wert aus den Kristalldaten gefunden und liegt exakt zwischen einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel- (1.33 Å) und Einfachbindung (1.54 Å), wie dies für ein perfekte konjugiertes π-System zu erwarten was.

Auch der im Rahmen von EOAM bestimmte und feldkorrigierte Wert des Grundzustandsdipolmoments von $70.1 \cdot 10^{-30}$ C m deckt sich ausgezeichnet mit dem MP2-berechneten Wert in der Gasphase von $69.9 \cdot 10^{-30}$ C m (vergleiche Kapitel 4.3).

Nachdem sich die bisherige Diskussion auf das Monomere bezog, soll im Folgenden auf Dimere eingegangen werden. Für die Aggregate von **1a** konnte bislang keine Kristallstruktur analysiert werden. Dennoch fügt sich die optimierte Struktur sehr gut in das durch die experimentellen Daten aus Kapitel 4.3 geprägte Bild. Dort wurde der Verschiebewinkel θ mit 59.0° mit Hilfe der UV/Vis-Spektren für **1** berechnet. Dieser Wert bestätigt sich auf Basis der quantenmechanischen Rechnungen, bei denen 58.2° gefunden wird. Der Abstand R der beiden Subchromophore ist über die ganze Länge des konjugierten Systems mit 3.25 Å konstant und ist damit einwenig geringer, als die typische Distanz gestapelter π-Systeme (3.4 – 3.5 Å).

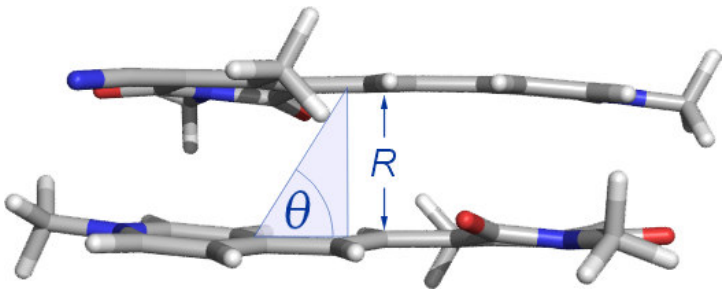


Abbildung 58: Die Struktur des optimierten Dimers von **1a** mit dem intermolekularen Abstand R und dem Verschiebewinkel θ analog Abbildung 8.

Da die optimierte Struktur von $(\mathbf{1a})_2$ entspricht einem D1-Aggregat, es eine Verschiebung um θ, nicht aber eine zusätzliche Verdrehung um α zeigt (siehe Abbildung 43).

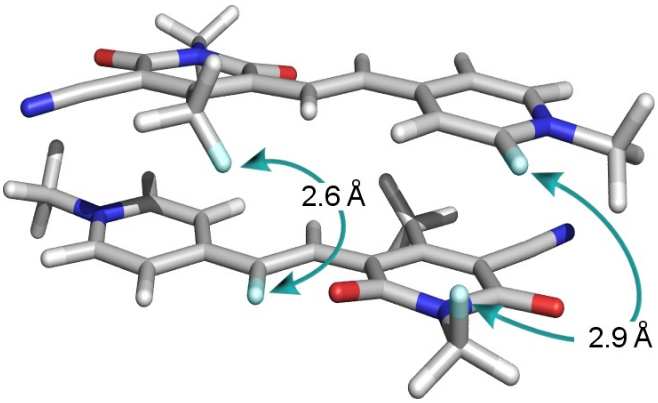


Abbildung 59: MP2-optimierte Struktur des Dimeren von **1a** und Vergleich mit den durch ROESY-NMR-Spektroskopie experimentell ermittelten Abständen der cyanfarben hervorgehobenen Protonen. [40]

Weiterhin stehen die MP2-berechneten und NMR-spektroskopischen Daten für die Dimere von **1a** im Einklang. So stimmen die berechneten Abstände mit 2.63 Å und 2.96 Å sehr gut mit Daten aus Messungen des Kern-Overhauser-Effekts (Nuclear Overhauser Effect, NOE) (2.6 Å und 2.9 Å) überein.

Die planare Struktur des Monomers bleibt im Aggregat nahezu erhalten, wie es für das exzitonisch stark gekoppelte Dimer erwartet wird. Die Wahl der MP2-Methode zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse der Merocyanine bestätigt sich durch die exzellente Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Strukturdaten.

4.4.5.2 Modellsysteme 3a und 4a

Die experimentellen Ergebnisse der beiden Farbstoffe **3** und **4**, deren chromophore Grundkörper in den Typen **3a** und **4a** wiedergegeben werden, sind im den Kapitel 4.2 diskutiert worden. Auch wurde über deren Neigung zur Bildung dipolarer Aggregate in der Literatur berichtet. [40] Bislang sind jedoch noch keine Kristallstrukturdaten dieser offenkettigen Farbstoffe beschrieben worden. Dennoch ist die Kenntnis ihrer Elektronenstruktur von besonderem Interesse, weil sich hier der Einfluss der Kettenverlängerung auf die optischen und dipolaren Eigenschaften manifestiert.

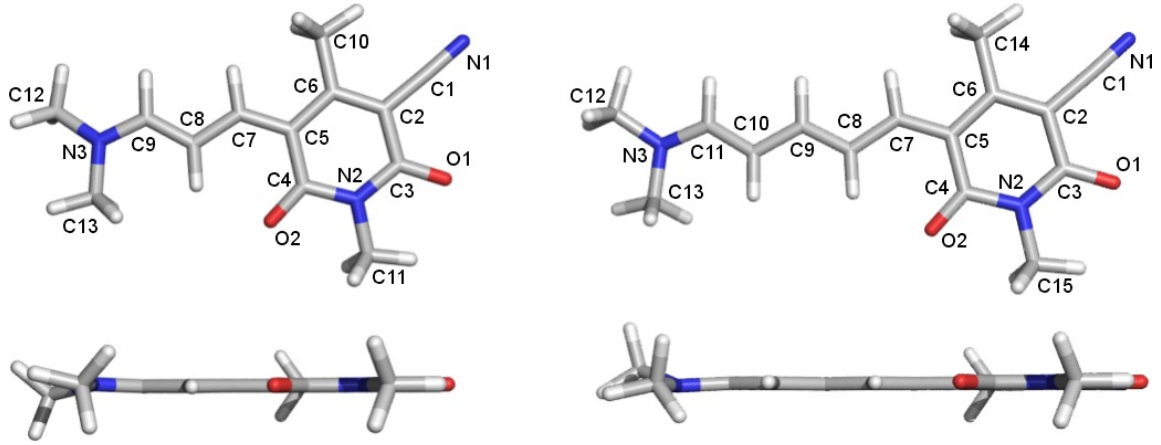


Abbildung 60: Die Strukturen **3a** (links) und **4a** (rechts) als Ergebnis einer MP2-Geometrieoptimierung.

Bei den elektrooptischen Absorptionsmessungen in Dioxan wurde für den Chromophor **3** ein c^2-Parameter von 0.49 und für **4** ein Wert von 0.47 beobachtet (siehe Kapitel 4.2.3). Dieses ausgeprägte, perfekt cyaninartige Verhalten entspricht strukturell einer vollständigen Delokalisation der π-Elektronen zwischen Donor und Akzeptor und ist nur mit einer planaren Topologie des konjugierten Systems und damit des gesamten Moleküls vereinbar. Die MP2-optimierten Geometrien bestätigen die Erwartungen für beide Modellsysteme. Die Summe der Bindungswinkel um die Stickstoffatome N2 beträgt bei **3a** und **4a** exakt 360.0°, während eine geringfügig ausgeprägte Pyramidalisierung am N3 bei **3a** mit 358.7° und bei **4a** mit 357.5° beobachtet wird. Die Bindungsabstände der Methineinheiten, insbesondere im offenkettigen Teil der Moleküle, zeigen die starke Ausprägung der Delokalisation mit einem mittleren C-C-Abstand von 1.402 Å und einer geringen Bindungslängenalternanz an. Beide gefundenen Strukturen weisen in der Gasphase stärker polyenartige Anteile auf, wie es für Farbstoffe mit einem Resonanzparameter kleiner 0.5 erwartet wird. Die Stärke und Ausprägung der Konjugation wird wie zuvor vom Lösungsmittel beeinflusst.

Im direktren Vergleich der Grundzustandsdipolmomente für die beiden Modellchromophore mit den experimentellen Ergebnissen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle 25: Vergleich der experimentellen Grundzustandsdipolmomente von **3** und **4** mit den berechneten Werten für die Modellsysteme **3a** und **4a**.

	μ_g / 10^{-30} C m	
	3 / 3a	**4 / 4a**
Experiment [a)]	45.2	56.3
Rechnung [b)]	47.2	55.8

[a)] EOAM, siehe Kaptitel 4.2.3; [b)] Gasphase.

Tabelle 26: Optimierte Gasphasen-Bindungsabstände der Modellchromophore **3a** (oben) und **4a** (unten).

Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å	Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å
Modellverbindung **3a**					
Entlang des Chromophorgerüsts			Innerhalb des Akzeptors		
C1	N1	1.184	C2	C3	1.472
C1	C2	1.431	C3	N2	1.398
C2	C6	1.368	C4	N2	1.397
C5	C6	1.446	C4	C5	1.476
C5	C7	1.383	C3	O1	1.231
C7	C8	1.413	C4	O2	1.238
C8	C9	1.376			
C9	N3	1.349			
Methyl-Gruppen am Molekül					
N3	C13	1.453	C6	C10	1.505
N3	C12	1.453	N2	C11	1.463
Modellverbindung **4a**					
Entlang des Chromophorgerüsts			Innerhalb des Akzeptors		
C1	N1	1.184	C2	C3	1.474
C1	C2	1.431	C3	N2	1.397
C2	C6	1.367	C4	N2	1.398
C5	C6	1.449	C4	C5	1.481
C5	C7	1.380	C3	O1	1.230
C7	C8	1.420	C4	O2	1.236
C8	C9	1.372			
C9	C10	1.421			
C10	C11	1.370			
C11	N3	1.359			
Methyl-Gruppen am Molekül					
N3	C13	1.450	C6	C14	1.505
N3	C12	1.453	N2	C15	1.463

Bei den Aggregaten dieser offenkettigen Farbstoffe beobachtet man im Ergebnis der MP2-Optimierung, dass die antiparallele Struktur eines H-Typ Dimeren sehr gut erfasst wird. Offensichtlich sind die endständigen Gruppen der unrigidisierten Polymethinketten geringfügig zu den Sauerstoffatomen O1 bzw. O1' des jeweils gegenüberliegenden Subchromophors geneigt. Der Neigungswinkel β beträgt bei $(\mathbf{3a})_2$ 7.12° und bei $(\mathbf{4a})_2$ 7.89°. Diese geringe Abweichung aus der perfekten Planarität wird auch von B3LYP-Geometrieoptimierungen gefunden. Dies belegt, dass dieses Strukturmerkmal nicht auf eine Überbestimmung durch die MP2-Methode zurückgeht, sondern vielmehr durch die ausgeprägte Elektrostatik der betrachteten Merocyanine.

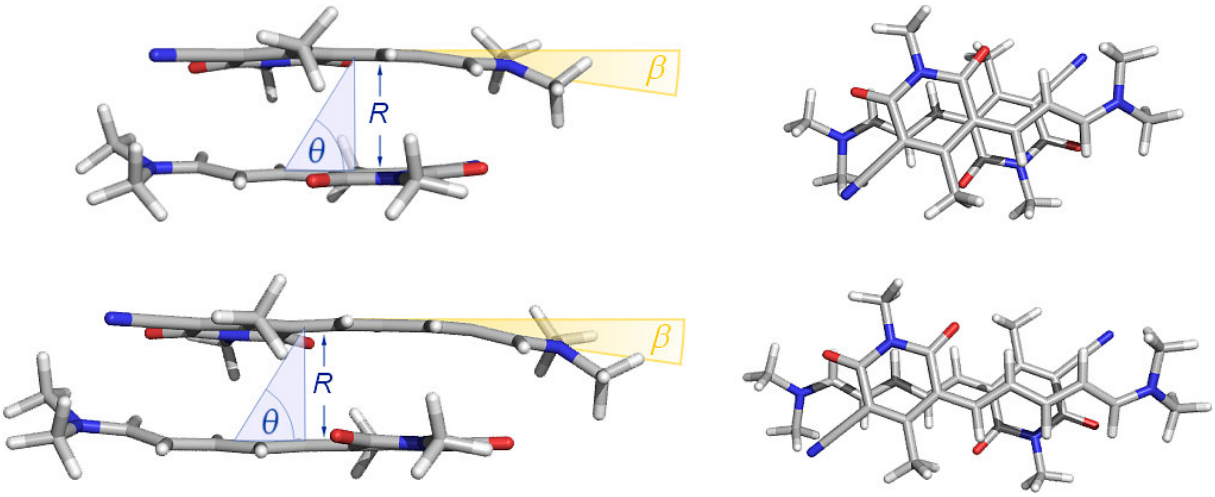


Abbildung 61: Die Dimere von **3a** und **4a** mit den Verschiebungswinkeln θ, der intermolekularen Distanz R und dem Neigewinkel β.

Für die Verbindungen **3** und **4** konnte bei den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Spektren stets ein verbotener Übergang des Dimeren beobachtet, wodurch es möglich wurde den Verschiebungswinkel θ als Strukturparameter aus den experimentellen Daten zu berechnen (vergleiche Kapitel 4.2.6.1). Der Vergleich der experimentellen Winkel mit den berechneten Ergebnissen ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 27: Gegenüberstellung des Verschiebungswinkel θ auf Grundlage experimenteller und berechneter Daten.

Dimere	**3** [a)]	**3a** [b)]	**4** [a)]	**4a** [b)]
θ / °	62.0	61.1	60.1	62.8

[a)] Siehe Kapitel 4.2.6.1 [b)] Auf Grundlage der Gasphasen MP2-Geometrie (siehe Abbildung 61).

Als intermolekularen Abstand *R* der beiden Subchromophore im Dimeren findet man für $(\mathbf{3a})_2$ mit 3.35 Å einen geringfügig größeren Wert als bei $(\mathbf{4a})_2$ mit 3.27 Å, die somit beide im Rahmen der Erwartungen für ausgedehnte π-Systeme liegen.

4.4.5.3 Modellsysteme 5a und 10a

Die für den Einsatz bei photorefraktive Anwendungen konzipierten Merocyanine **5** bis **12** lassen sich dem Hauptstrukturkörper nach den Modellsystemen **5a** und **10a** zuordnen. Lag bei den Experimenten (Kapitel 4.1) der Schwerpunkt auf der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften und der Beobachtung von Unterschieden aufgrund der aufwendigen Substitution von **5** bis **12**, so liegt das Hauptaugenmerk der Berechnungen auf der offensichtlich intrinsischen Eigenschaft des Grundkörpers **5a** zur Ausbildung von Dimeren und dem völligen Ausbleiben der Aggregatbildung bei Derivaten von **10a**. In diesem Abschnitt werden die MP2-optimierten Strukturen der Monomere und Dimere vorgestellt und grundlegende strukturelle Gemeinsamkeiten und Unterschiede vorgestellt.

Die Modellverbindungen **5a** und **10a** sind aus der vorgelegten Reihe die einzigen Chromophorsysteme, die nach MP2-Rechnungen nicht planar sind. Die Bindung zwischen C5 und C7 ist aufgrund der Konjugation keine reine Doppelbindung, so dass die Möglichkeit zu eingeschränkten Rotation besteht. Es liegt daher bei **5a** bzw. **10a** axiale Chiralität vor, wobei die beiden Konformationsisomere entartet sind. Bei den Optimierungen der Dimere von **5a** und **10a** wurden nur die in Abbildung 62 darstellten Konformere verwendet.

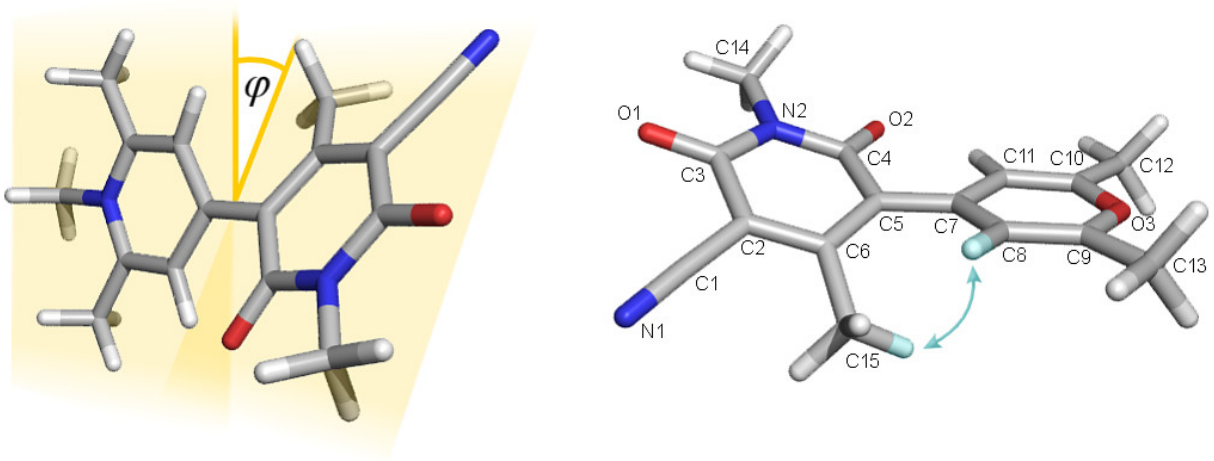


Abbildung 62: Optimierte Strukturen von **5a** (links) mit Definition des Torsionswinkels *φ* und von **10a** (rechts) mit den cyanfarben hervorgehobenen Protonen zur Illustration der Abstoßung. Die Nummerierung ist bei **5a** zur Wahrung der Übersichtlichkeit weggelassen worden. Sie ist jedoch zu **10a** analog, wobei O3 durch N3 ersetzt wird und C16 am N3 hinzukommt.

Der Torsionswinkel φ zwischen den Ebenen von Donor und Akzeptor kann als Diederwinkel C4-C5-C7-C11 definiert und für **5a** mit ±26.4° sowie **10a** mit ±18.9° angegeben werden. Alle Berechnungen sind im Folgenden auf die in Abbildung 62 dargestellten Konformere bezogen.

Tabelle 28: Optimierte Bindungsabstände der Modellchromophore **5a** und **10a** für die Gasphase.

Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å		Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å	
Entlang des Chromophorgerüsts				Innerhalb des Akzeptors			
		5a	**10a**			**5a**	**10a**
N1	C1	1.185	1.184	C2	C3	1.460	1.469
C1	C2	1.428	1.429	C3	N2	1.401	1.398
C2	C6	1.377	1.370	C4	N2	1.399	1.399
C5	C6	1.432	1.447	C4	C5	1.467	1.480
C5	C7	1.419	1.400	C3	O1	1.234	1.231
C7	C8	1.425	1.441	C4	O2	1.245	1.238
C8	C9	1.375	1.358	Methyl-Gruppen			
N3	C9	1.378	1.365	N3	C16	1.466	1.463
C7	C10	1.425	1.439	N2	C14	1.462	1.490
C10	C11	1.376	1.359	C9	C13	1.501	1.489
X [a)]	C11	1.380	1.368	C11	C12	1.501	1.512

[a)] **5a**: X = N3; **10a**: X = O3.

Führt man für **5a** und **10a** eine NBO-Analyse durch, um zu klären, ob sich im Zuge der Torsion eine intramolekulare C–H···O Wechselwirkung zwischen dem Proton am C11 und O2 ausbildet, so findet man, dass beide einsamen Elektronenpaare jedoch hauptsächlich im delokalisierten System involviert sind. Explizit wird für die Modellsubstanz **5a** eine gesamte Wechselwirkungsenergie beider Elektronenpaare des O2 mit dem π^* MO (C4-C5) und dem π^* MO (C4-N2) von zusammen 300.5 kJ mol^{-1} berechnet, während 18.9 kJ mol^{-1} auf eine Stabilisierung durch C–H···O Hyperkonjugation zurückzuführen sind. Die für **10a** durchgeführte Analyse kommt mit 307.3 kJ mol^{-1} für die konstruktiven Wechselwirkungen der Lonepair mit den π^*-Bindungen und 24.1 kJ · mol^{-1} für den C–H···O Kontakt qualitativ zum selben Ergebnis. Dies erscheint jedoch vor dem Hintergrund der erheblich ausgeprägten

Push-Pull-Eigenschaften dieser Systeme verständlich, zeigt aber auch, dass sich die tordierte Konformation in nicht unerheblichem Maße durch intramolekulare Wechselwirkungen stabilisiert.

Bei verdrillten Systemen ist das Dipolmoment infolge der Ladungsseparation durch den gehinderten Ladungsaustausch oft deutlich größer als erwartet. Tabelle 29 stellt die gemessenen Werte aus Kapitel 4.1.3 den berechneten Ergebnissen gegenüber, wobei für **5**/**5a** und **10**/**10a** eine sehr gute Übereinstimmung gefunden wird.

Tabelle 29: Vergleich der experimentellen Grundzustandsdipolmomente der Farbstoffe **5** und **10** mit den berechneten Werten für die Modellsysteme **5a** und **10a**.

	μ_g / 10^{-30} C m	
	5 / **5a**	**10** / **10a**
Experiment [a)]	54.3	31.0
Rechnung [b)]	56.1	33.8

[a)] EOAM, siehe Kaptitel 4.1.3; [b)] MP2-Optimierung in der Gasphase.

Obwohl bei allen Experimenten bei **10** bis **12** im untersuchten Konzentrationsbereich in Dioxan keine Dimerisierung nachgewiesen werden konnte, wurde ein hypothetisches (**10a**)$_2$ ebenso wie das analoge Dimere (**5a**)$_2$ optimiert und dient zum Vergleich der beiden Spezies.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 63, aus dem hervorgeht, dass das Dimere von **10a** mit 3.51 Å eine deutlich größere intermolekulare Distanz im Vergleich zum Dimeren von **5a** mit 3.25 Å aufweist. Der Torsionswinkel φ zwischen Donor und Akzeptor geht durch die Dimerisierung bei (**5a**)$_2$ auf 13.00° zurück. Gleichzeitig verlängert sich die Brücke von C5-C7 von 1.419 Å auf 1.444 Å. Bei (**10a**)$_2$ ist dagegen sogar eine Zunahme der Verdrehung im Dimeren auf 21.60° zu beobachten. Die verbrückende Bindung zwischen Donor und Akzeptoreinheit dehnt sich dabei von 1.400 Å auf 1.418 Å. Im Vergleich zu den Aggregaten von **1a** bis **4a** sind die beiden Subchromophore im Dimeren von **5a** mit einen Winkel θ von 87° nahezu parallel angeordnet. Diesem longitudinalen Offset ist eine transversale Verschiebung in Y-Richtung mit einem Winkel von 18.9° überlagert (Abbildung 63 oben rechts). Aufgrund dessen müsste die Verdrehung der Untereinheiten um einen Winkel α (siehe Abbildung 8) sterisch zumindest stark gehindert bzw. je nach Substituent ganz unterbunden sein. Zusammen mit der fast ideale Anordnung der Subchromophore als H-Aggregat ist dieser Befund für (**5a**)$_2$ konsistent mit dem Ausbleiben des verbotenen Dimerübergangs bei den konzentrationsabhängigen UV/Vis-Experimenten von **5** bis **9**.

Im Gegensatz dazu kann den Ergebnissen der optimierten Struktur von (**10a**)$_2$ eine longitudinale Verschiebung von 50.3° entnommen werden, wodurch diese Dimere nach den Berechnungen als J-Typ Aggregate zu bezeichnen sind (siehe Kapitel 2.3 und Abbildung 9).

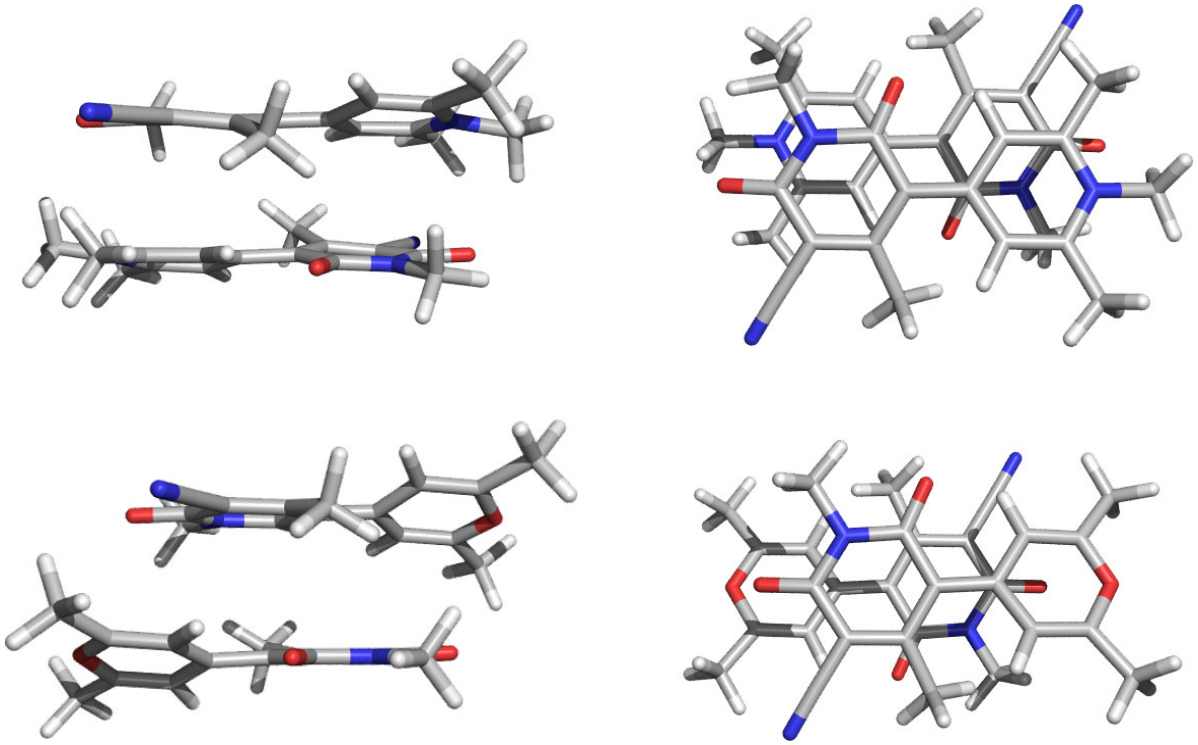


Abbildung 63: Die MP2-optimierten Strukturen der Dimere von **5a** und **10a**. Letzteres Aggregat konnte im Experiment nicht nachgewiesen werden.

4.4.5.4 Modellsystem 13a (ATOP)

Der anwendungstechnisch wichtigste Vertreter dieser Substanzklasse ist das Merocyanin ATOP, dessen mit **13a** gegeben ist.[21, 34, 35, 40, 45, 56] Bei den Experimenten zur Charakterisierung dieses Farbstoffes und seiner Derivate zeigte jedoch eine auch hier die intrinsische Neigung zur Bildung von Dimeren des H-Typs. Allerdings ist die Aggregationskonstante des **13a** analogen ATOP-Farbstoffen[35] ist mit $K_D = 73.0$ L mol^{-1} im Vergleich zu den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen deutlich geringer.

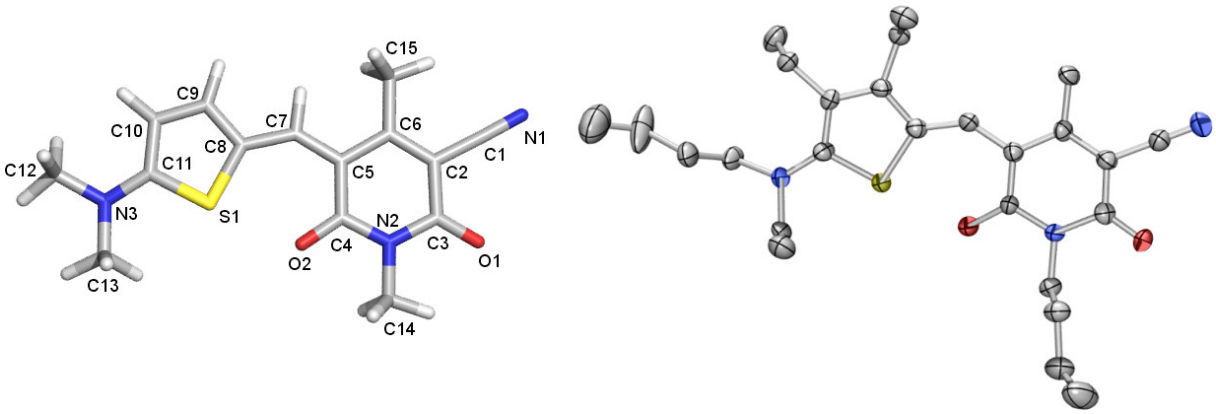


Abbildung 64: MP2-optimierte Referenzstruktur von **13a** (links) und die Molekülstruktur von ATOP-2 im Kristall.[40]

Die Geometriedaten der aus Ethanol/Hexan-Lösung gewonnenen Kristalle für den Grundkörper von **13a** decken sich in wichtigen Eckdaten nahezu perfekt mit den MP2-Geometrien in der Gasphase[8]. Für die stark gedehnte Bindung C5-C7-C8 beobachtet man im Einkristall von ATOP-2 einen Winkel von 137°, während die MP2-Optimierung 136.91° liefert. Der Abstand zwischen S1 und O2 wird durch die RSA mit 2.56 Å bestimmt und bei der Rechnung mit 2.60Å gefunden. Auch die Diederwinkel C10-C11-N3-C12 und C10-C11-N3-C13 sind mit 19.4° und 9.4° in guter Übereinstimmung mit den berechneten Diederwinkeln, die 17.4° und 12.3° betragen. Die Struktur von **13a** ist nach der Geometrie-Optimierungen für ATOP-2 Monomere vollkommen planar. Aus den Kristalldaten geht dagegen ein nahezu planares π-System mit einem Verdrehungswinkel von 7° zwischen den Ebenen des Thiophen- und Pyridon-Rings hervor. Diese kleine, jedoch signifikante Verdrehung kann auf Packungseffekte im Kristall des mit *n*-Butylgruppen substituierten ATOP-Farbstoffs zurückgeführt werden[40] und wurde auch bei den Kristalldaten von ATOP-10 (siehe Abbildung 51) beobachtet.[34]

---

[8] Die sehr gute Übereinstimmung der Kristalldaten mit den Gasphasengeometrien ist, wie in den Beispielen zuvor, darauf zurückzuführen, dass die Lösungsmittelumgebung lediglich das Ausmaß beeinflusst, wie stark die polyenartige bzw. die betainartige an der Resonanzstruktur beteiligt ist. Im Einzelnen bedeutet dies, dass in unpolaren Medien der Beitrag der polyenartige Struktur zur Gesamtstruktur dominiert, während in polaren Umgebungen die Tendenz zum Zwitterion verstärkt wird. Der Einfluss des Lösungsmittels wirkt sich in alternierender Weise verkürzend bzw. verlängernd auf die am konjugierten System beteiligten Bindungen aus. Die Gesamtausdehnung des π-Systems mit den gemittelten Bindungsabständen bleiben ebenso wie die Bindungswinkel und Diederwinkel davon unbetroffen und können auch zwischen Strukturen aus verschiedenen Medien zum Vergleich herangezogen werden.

Insbesondere wichtig ist auch die Frage, in wie weit eine Rotation um die C7-C8 oder die C5-C7 Bindung möglich ist (siehe Abbildung 65, ① und ②) und ob der Farbstoff in Lösung in einem Konformeren-Gleichgewicht vorliegen könnte. Aus jeweils zwei unabhängig voneinander cis/trans isomerisierbaren Bindungen ergeben sich vier denkbare Konformere, aus denen acht verschiedene Dimere entstehen können. Dies würde sich zum einen auf die Ergebnisse der EOAM[35] für die Monomeren auswirken und zum anderen eine Behandlung auf quantenmechanischen Niveau ungleich erschweren.

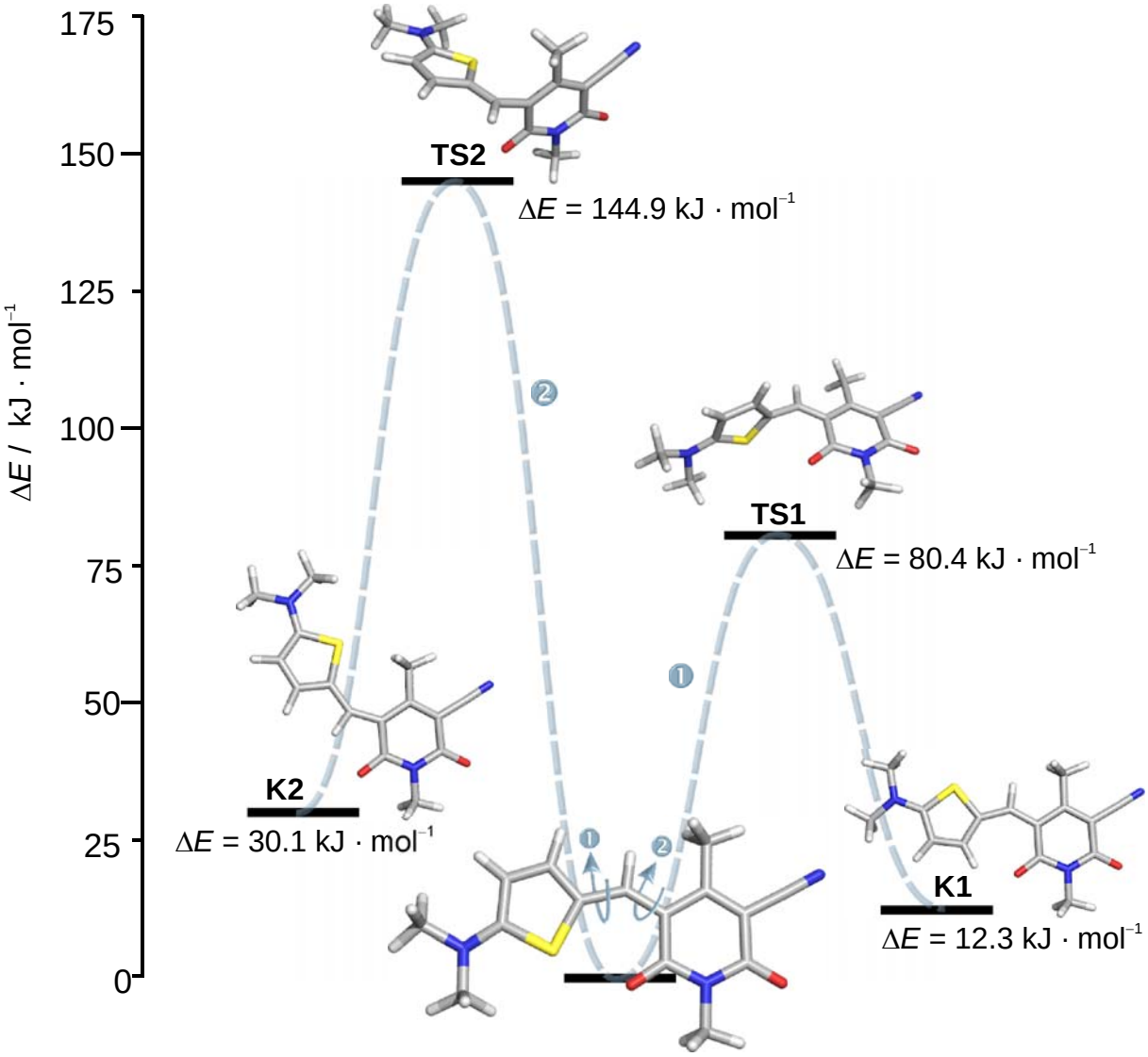


Abbildung 65: B3LYP/6-31G(d,p)-optimierte Strukturen von **13a** als energetische Referenz, den beiden durch die Rotation ① und ② entstehenden Konformerem **K1** und **K2** und den Übergangsstrukturen **TS1** und **TS2**. Die Differenzen ΔE stellen den energetischen Unterschied jedes Zustands zur Referenzenergie dar. Die gestrichelte Kurve deutet die Rotationsbarriere an.

Würthner et. al. beobachteten bei NMR-Experimenten an ATOP-Derivaten starke Kern-Overhauser-Effekte zwischen den Protonen am C15 und dem Methinproton am C7, welches

im Einklang mit den in Kristallen gefundenen Konformation steht und das hauptsächliche Auftreten der Struktur **13a** abzeigt.[34] Dennoch konnte bei temperaturabhängigen ^{1}H-NMR Experimenten durch Linienverbreiterung eine 2%ige Beteiligung einer zweiten Spezies nachgewiesen werden, die durch Rotation um die C7-C8 Bindung entsteht. Für diese beiden Konformere wurde eine energetische Barriere von 60 kJ mol^{-1} bei der Koaleszenztemperatur von 255 K berechnet.

Zur Bestätigung der NMR-Experimente wurden die Geometrien für die durch Rotation um die Bindungen ① und ② ineinander überführbaren Konformere **K1** und **K2** sowie die entsprechenden Übergangszustände **TS1** und **TS2** mit der DFT/B3LYP Methode optimiert und in Abbildung 65 in Form von Energiedifferenzen dargestellt.

Bei der Rotation um die Bindung ① bzw. ② wird das π-konjugierte System von **13a** unterbrochen, so dass deren Bindungsordnung im Übergangszustand **TS1** bzw. **TS2** von formal eineinhalb ($C \doteq C$) auf eins ($C - C$) zurückgeht. Der Verlust der Konjugation stellt den energetischen Hauptbeitrag für die berechneten Rotationsbarrieren von 80.4 kJ · mol^{-1} bei ① und 144.9 kJ mol^{-1} bei ② dar. Weiterhin zeigt sich, dass die beiden Konformere **K1** und **K2** um 12.3 kJ mol^{-1} und 30.1 kJ mol^{-1} energetisch ungünstiger im Vergleich zur Referenzkonfiguration von **13a** sind. Es berechet nach Boltzmann ein prozentualer Anteil von etwa einem Prozent für **K1**, während das Konformere **K2** auf Grundlage der Gasphasen-Rechnungen im Gleichgewicht nicht vorkommen sollte.

Die experimentellen und berechneten Befunde zeigen an, dass die Struktur der ATOP-Farbstoffe im Wesentlichen durch das chromophore System von **13a** beschriebenen werden kann. Daher werden die denkbaren Konformere im Rahmen der weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

Die Summation über alle Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen, muss bei den Ergebnissen der Geometrieoptimierungen und der Kristallstruktur im Rahmen des Fehlers denselben Wert ergeben. Durch Normierung auf die Anzahl der beteiligen Kohlenstoffatome ergibt sich der mittlere C-C Bindungsabstand des konjugierten Systems. Auch dieser muss bei allen physikalisch sinnvollen Strukturen unabhängig vom Medium oder der Strukturanalysemethode identisch sein. Für die Modellsubstanz **13a** und die Kristallstrukturdaten von ATOP kommen diese beiden Daten zu sehr guter Übereinstimmung. Nicht zuletzt als Folge davon ist das Grundszustandsdipolmomente der optimierten Struktur und die Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen am ATOP Farbstoff mit $47.0 \cdot 10^{-30}$ C m und $47.9 \cdot 10^{-30}$ C m nahezu gleich.

Tabelle 30: Summe über alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände und die mittlere Bindungslänge des konjugierten Systems auf Grundlage von Geometrieoptimierungen in der Gasphase und der Kristallstruktur in Angström.

	MP2 (Gasphase)	Kristallstruktur
$\sum_i d(\mathrm{C}\cdots\mathrm{C})_i$	14.034	14.051
$\frac{1}{i}\sum_i d(\mathrm{C}\cdots\mathrm{C})_i$	1.403	1.405

Tabelle 31: Bindungsabstände der MP2-optimierten Struktur von **13a** in der Gasphase sowie ausgewählte Kristallstrukturdaten von ATOP.[40]

Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å		Atom 1	Atom 2	Bindungsabstand / Å	
		Rechnung	Kristall [a)]			Rechnung	Kristall [a)]
Entlang des Chromophorgerüsts				Innerhalb des Akzeptors			
C1	N1	1.184	–	C2	C3	1.473	1.447(5)
C1	C2	1.431	–	C3	N2	1.399	1.395(5)
C2	C6	1.368	1.368(6)	C4	N2	1.392	1.400(5)
C5	C6	1.450	1.416(5)	C4	C5	1.468	1.448(5)
C5	C7	1.381	1.423(5)	C3	O1	1.230	1.226(5)
C7	C8	1.419	1.370(6)	C4	O2	1.239	1.229(4)
C8	C9	1.403	1.447(5)				
C9	C10	1.392	1.371(5)				
C10	C11	1.399	1.434(5)	Methyl-Gruppen am Molekül			
C11	N3	1.371	1.340(5)	N3	C13	1.455	–
				N3	C12	1.455	–
Innerhalb des Thiophen-Rings				N2	C14	1.463	–
S1	C11	1.740	1.728(4)	C6	C15	1.505	–
S1	C8	1.750	1.749(4)				

[a)] Standardabweichung in runden Klammern.

Die durch Optimierung des Dimeren von **13a** erhaltene Struktur steht ebenso wie die des Monomers in sehr gutem Einklang mit den Kristalldaten. Man findet ein zentrosymmetrisches Dimer, bei dem sich der Thiophen-Donor und der Pyridon-Akzeptor exakt gegenüberstehen. Der intermolekulare Abstand *R* beträgt nach der RSA 3.40 Å und steht damit in perfekter Deckung mit den 3.397 Å der MP2-Optimierung. Ebenso wird keine Verschiebung der Subchromophore gegeneinander gefunden. Dieser Befund wird durch das Ausbleiben des verbotenen Dimerübergangs bei den UV/Vis-Spektren bestätigt.[35] Im Ergebnis bestätigt die gefundene Struktur alle Erwartung für ein Merocyanin-Aggregat des H-Typs und lässt keinen Zweifel an den optimierten Strukturparametern.

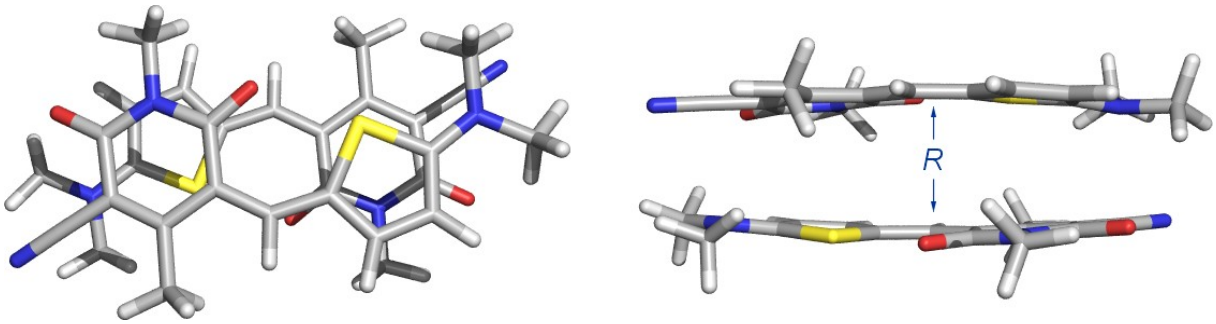


Abbildung 66: MP2-optimierte Struktur des Dimeren von **13a** mit dem intermolekularen Abstand *R*.

4.4.5.5 Polarisationseffekte bei Farbstoff-Aggregaten

Vergleicht man die optimierten Geometriedaten der freien Monomere und der Dimere von **1a** bis **13a**, so kann man eine Verstärkung der Konjugation der Push-Pull π-Systeme bei den Subchromophoren des Aggregats beobachtet werden. Dieser Effekt kann als gegenseitige Polarisation der monomeren Untereinheiten im Dimeren interpretiert werden. Auch wenn das Aggregat nach außen hin unpolar ist, lässt sich diese Veränderung anhand der zum Teil drastischen Vergrößerung des Dipolmoments seiner Subchromophore sehr gut beobachten. Dazu entfernt man aus der optimierten Struktur eines Dimeren eine komplette Untereinheit und führt auf Grundlage dessen eine Single-Point Rechnung durch. Im Ergebnis der Berechung (Tabelle 32) findet man bei allen untersuchen Modellverbindungen erhebliche Vergrößerungen des Dipolmoments von bis zu $10 \cdot 10^{-30}$ C m.

Tabelle 32: Dipolmoment μ_g^M der isolierten Monomere und der in Subchromophore getrennten Dimere $\mu_g^{M|M}$ in der Gasphase sowie die Dipoldifferenz durch Bildung des Aggregats $\Delta_D\mu_g^M$ in 10^{-30} C m.

Modellsystem	**1a**	**5a**	**4a**	**3a**	**13a**	**10a**
μ_g^M	69.9	56.1	55.8	47.0	47.2	33.8
$\mu_g^{M\|M}$	79.6	66.6	64.1	54.7	52.4	40.6
$\Delta_D\mu_g^M = \mu_g^{M\|M} - \mu_g^M$	9.7	10.5	8.3	7.7	4.4	6.8

Für ein isoliertes Molekül des Chromophores **1a** ist demnach die strukturelle Veränderung durch Bildung eines dipolaren Aggregats vergleichbar mit der Einbringung eines Monomeren von der Gasphase in ein Solvens mit der Dielektrizitätszahl von 7. Die Erhöhung des Dipolmoments der Subchromophore bewirkt eine deutliche Verstärkung der intermolekularen Dipolwechselwirkungen, welches bei den geringen Abständen von unter 3.5 Å einen beträchtlichen Zugewinn an energetischer Stabilisierung bedingt.

4.4.6 Eigenschaften und Strukturen II: Der elektronische Anregungszustand

Im vorherigen Kapitel wurden die *ab initio* optimierten Strukturen der Monomere und Dimere der fünf Modellsysteme **1a** bis **13a** vorgestellt. Dabei gelang es, die optimierten Geometrien und Ladungsverteilungen mit den spektroskopischen Befunden und den Kristallstrukturen in Einklang zu bringen. Die Qualität der quantenchemischen Berechnungen auf MP2-Niveau scheint somit ausreichend, um die Strukturen mit den dazugehörigen Energien für den elektronischen Grundzustand korrekt wiedergeben zu können. Im Hinblick auf die Anwendung der Merocyanine ist es jedoch von besonderem Interesse, auch den elektronischen Anregungszustand zu verstehen. Zur experimentellen Charakterisierung dient hauptsächlich die UV/Vis-Spektroskopie, mit der die spektrale Lage und die Intensität eines Charge-Transfer-Übergangs bestimmt werden kann und die elektrooptische Absorptionsspektroskopie, mit deren Hilfe die Dipolmomente des Grund- und Anregungszustands, Polarisierbarkeiten und Übergangsmomentrichtungen bestimmt werden können.[126]

Mit Hilfe der CIS-Methode (Single Excitation Configuration Interaction) ist es möglich, neben den genannten experimentell zugänglichen Eigenschaften auch die Struktur des relaxierten Anregungszustands *ab initio* zu berechnen. Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse für die Monomere und Dimere der Modellverbindungen vor und vergleicht sie mit den Messungen aus den Kapiteln 4.1 bis 4.3.

Das elektrische Übergangsdipolmoment, als nicht observable Größe, existiert nur in der Zeit der Absorption des Energiequants, d.h. für eine Zeitdauer von 10^{-14} s. Bei der vertikalen Anregung bleibt daher die Grundzustandsgeometrie des Moleküls unverändert erhalten. Weiterhin kann nach Liptay der Einfluss der Lösungsmittelumgebung auf das Übergangsdipolmoment vernachlässigt werden.[77] Zur Berechnung der Übergangsmomente kann daher die in der Gasphase optimierte MP2-Grundzustandsgeometrie als Grundlage für die Single-Point CIS-Rechnung verwendet werden. Die folgenden Abbildungen bestätigten die bei der Auswertung der EOAM gemachte Annahme, dass das Übergangsdipolmoment für den CT-Übergang sowie das Grund- und Anregungszustandsdipolmoment bei den Farbstoffen parallel sind.

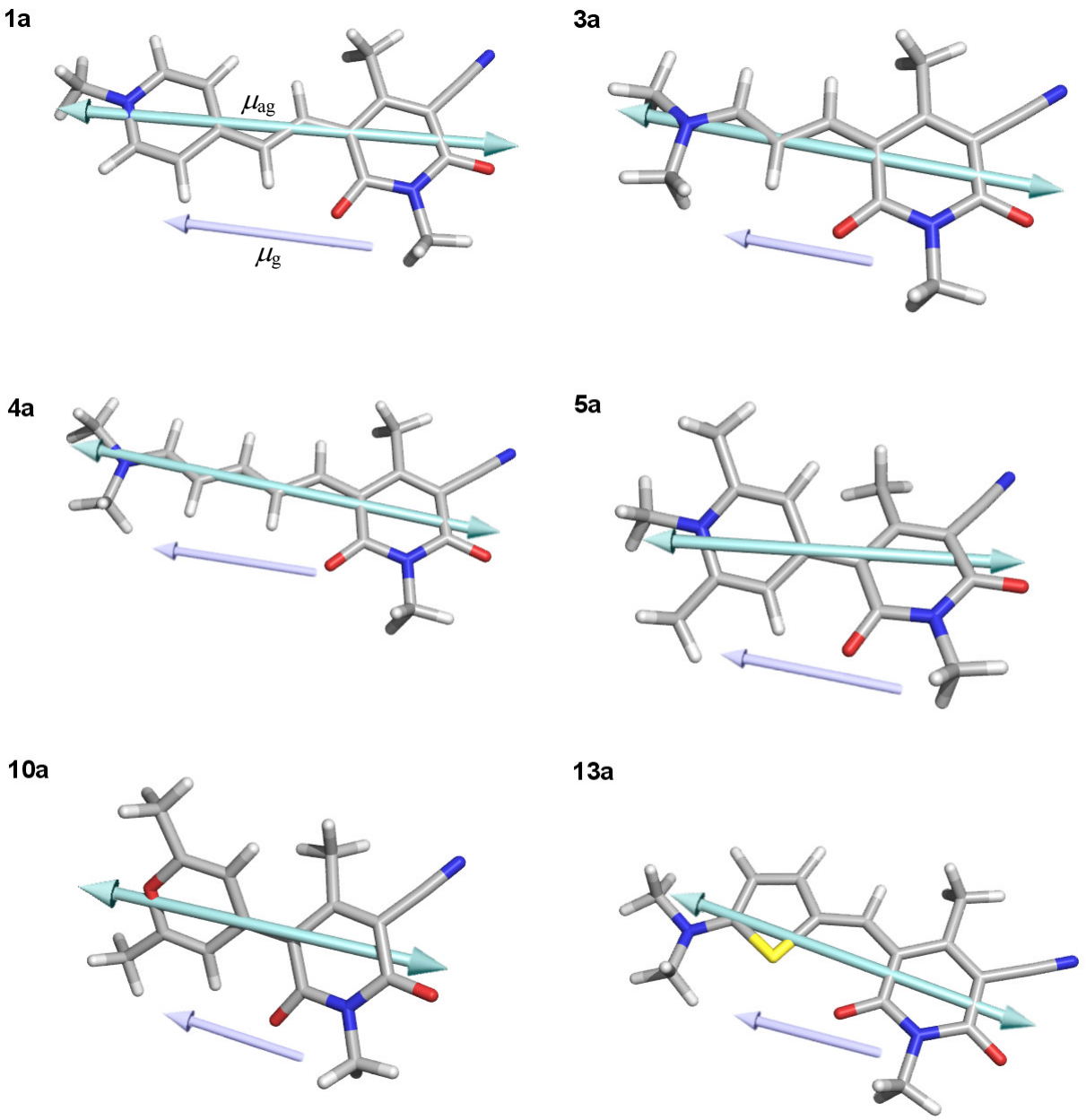


Abbildung 67: MP2-optimierte Gasphasenstrukturen von **1a** bis **13a** mit den cyanfarbenen Doppelpfeilen zur Darstellung des Übergangsdipolmoments μ_{ag} für den HOMO-LUMO Übergang sowie das Grundzustandsdipolmoment μ_g als blaue Vektoren in willkürlichen Einheiten.

Neben dem Franck-Condon-Anregungszustand kann mit der CIS-Methode auch eine Geometrieoptimierung für die relaxierte Struktur des Anregungszustands (S_1) berechnet werden. Dabei findet man in erster Näherung die Geometrie des Grundzustands wieder. Bei genauer Betrachtung der Bindungsabstände fällt jedoch eine wichtige Eigenschaft der Merocyanine ins Auge: Chromophore, die einen Resonanzparameter größer als 0.5 aufweisen, verlieren durch die Anregung einen Teil ihres zwitterionischen Charakters und das Dipolmoment im angeregten Zustand nimmt ab. Andererseits beobachtet man bei

Verbindungen unterhalb des Cyaninlimits eine Zunahme des betainartigen Beitrags zur Resonanzstruktur und damit eine Vergrößerung des Dipolmoments.

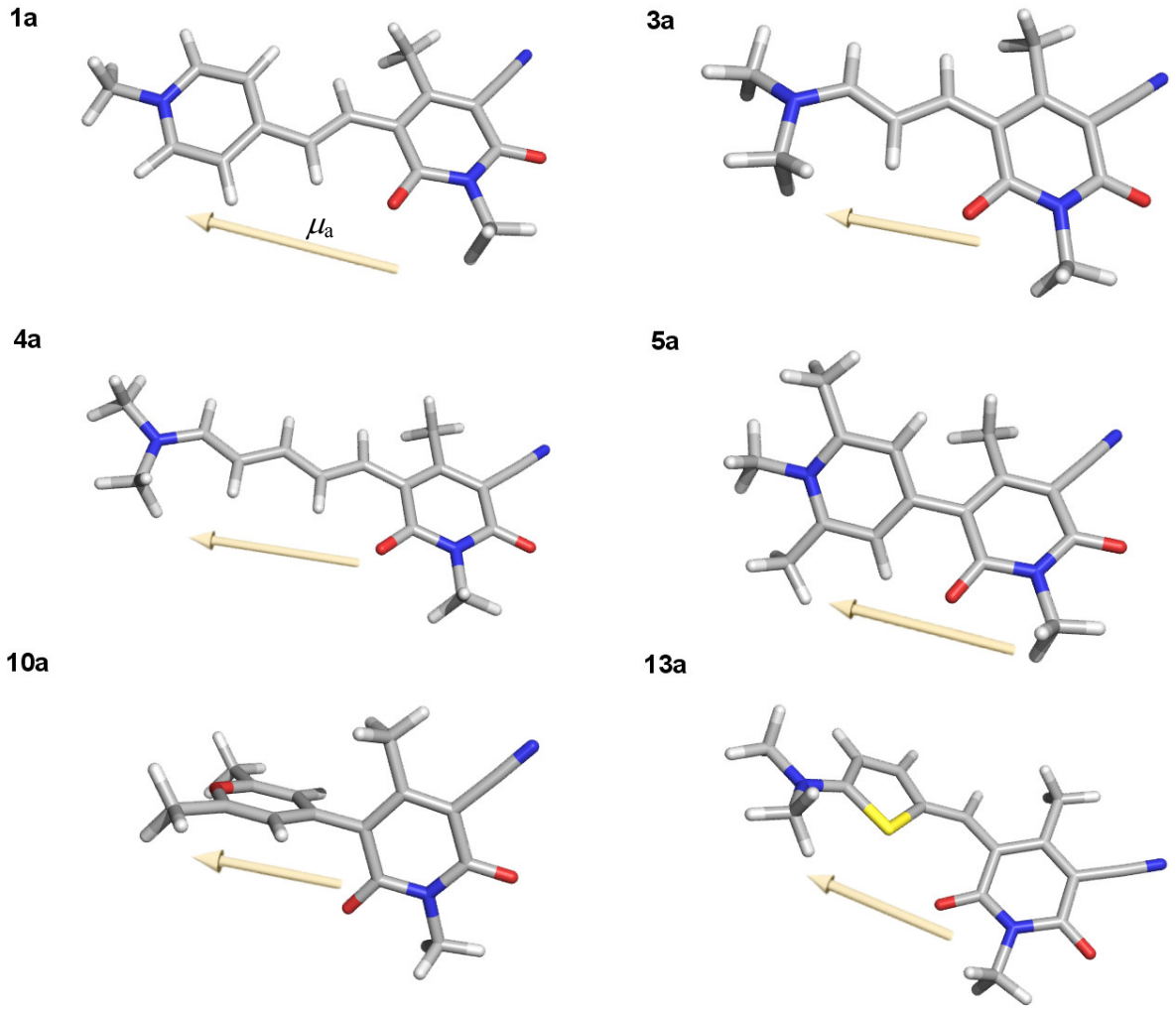


Abbildung 68: CIS/6-31G(d,p)-optimierte Gasphasenstrukturen des ersten Anregungszustands mit den gelb eingezeichneten Dipolmomenten μ_a (willkürliche Einheiten).

Dieser Effekt wirkt sich auf das gesamte chromophore System aus und bewirkt, dass es zu einer alternierenden Änderung der Bindungslängen kommt. Dabei sind größere Akzeptor- und Donorgruppen (wie dem Pyridon- oder dem Dihydropyridin-Ring) durch die Beteiligung von Heteroatomen von dieser Ladungsumverteilung weniger stark betroffen als eine Polymethinkette. Am Beispiel des Modellsystems **13a** mit einem Resonanzparameter kleiner 0.5 und der Verbindung **1a** mit c^2 größer 0.5 soll dieser Effekt anhand der verbrückenden Methineinheiten durch die folgenden Tabelle belegt werden. Wie zu erkennen ist, wird **13a** im relaxierten Anregungszustand betainartiger und **1a** polyenartiger.

Tabelle 33 Bindungslängen einiger Methineinheiten im elektronischen Grund- d(C-C) und Anregungszustand d(C-C)* sowie deren Differenz $\Delta d = d - d^*$ in Å.

13a		d(C-C)	d(C-C)*	Δd	**1a**		d(C-C)	d(C-C)*	Δd
C1	N1	1.184	1.139	0.05	C1	N1	1.184	1.136	–0.05
C1	C2	1.431	1.432	0.00	C1	C2	1.430	1.439	0.01
C2	C6	1.368	1.374	–0.01	C2	C6	1.371	1.349	–0.02
C5	C6	1.450	1.422	0.03	C5	C6	1.441	1.456	0.01
C5	C7	1.381	1.422	–0.04	C5	C7	1.391	1.372	–0.02
C7	C8	1.419	1.391	0.03	C7	C8	1.403	1.426	0.02
C8	C9	1.403	1.411	–0.01	C8	C9	1.397	1.381	–0.02
C9	C10	1.392	1.381	0.01	C9	C10	1.435	1.409	–0.03
C10	C11	1.399	1.400	0.00	C10	C11	1.365	1.411	0.05
C11	N3	1.371	1.343	0.03	C11	N3	1.372	1.330	–0.04
					C9	C12	1.437	1.394	–0.04
					C12	C13	1.366	1.428	0.06
					C13	N3	1.371	1.344	–0.03

Je weiter ein Farbstoff vom Cyaninlimit entfernt ist, desto stärker sind die Auswirkungen auf die Struktur. Als Folge davon verschieben sich die Potentialhyperflächen der Spezies in Grund- und Anregungszustand stark gegeneinander. Dieser Effekt[96] ist gleichzeitig der Grund für die Verbreiterung der Absorptions- im Vergleich zur Fluoreszenz-Bande bei polyenartigen Farbstoffen mit $c^2 < 0.5$ bzw. der Verschärfung bei betainartigen Chromophoren mit $c^2 > 0.5$ (siehe auch Kapitel 4.1.4 und 4.2.4)

Durch die CIS-Rechnung werden die Beträge der Übergangsdipolmomente erhalten. Subtrahiert man ferner das Dipolmoment der berechneten Struktur im Anregungszustand vom Grundzustandsdipolmoment, so erhält man die durch optische Anregung stimulierte Dipoldifferenz und es lässt sich der c^2 – Parameter nach Gleichung (2.8) berechnen. In Tabelle 34 sind die Ergebnisse der *ab initio* Berechungen an den Modellsubstanzen **1a** bis **13a** vergleichend neben den UV- und EOA-Daten der entsprechenden Derivate **1** bis **13**

dargestellt. Dabei findet eine gute Übereinstimmung zwischen den quantenchemisch berechneten Eigenschaften für die Gasphase und den feldkorrigierten Ergebnissen der EOAM. Wie die Beispiele belegen, lässt sich insbesondere der Resonanzparameter sehr gut vorhersagen. Es eröffnet sich die Möglichkeit, dass man neue Substanzen mit Hilfe dieser Methode bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften schon vor ihrer Herstellung im Labor optimieren und damit gezielter in das Synthesekonzept einfügen kann.

Tabelle 34: Vergleich der experimentellen (Exp.) und berechneten (Th.) Dipolmomente des elektronischen Grund- und Anregungszustands, die Dipoldifferenz und das Übergangsdipolmoment in Einheiten von 10^{-30} C m sowie der Resonanzparameter c^2.

Monomer /	μ_g		μ_a		$\Delta\mu$		μ_{ag}		c^2	
Modellverb.	Exp.[a)]	Th.[b)]	Exp.[a)]	Th.[c)]	Exp.[a)]	Th.[b,c)]	Exp.[d)]	Th.[c)]	Exp.[e)]	Th.[e)]
1 / 1a	70.1	69.9	52.4	48.4	–17.7	–21.5	45.5	44.1	0.60	0.62
3 / 3a	45.2	47.2	46.6	49.8	1.41	2.60	31.0	37.9	0.49	0.48
4 / 4a	56.3	55.8	61.2	57.7	4.93	1.92	39.3	39.8	0.47	0.49
5 / 5a	54.3	56.1	37.5	40.1	–16.8	–16.0	23.1	31.9	0.67	0.62
10 / 10a	31.7	33.8	34.3	35.3	2.60	1.50	27.0	30.1	0.48	0.49
13 / 13a	47.9	47.0	53.9	54.5	6.02	7.50	31.9	37.9	0.44	0.45

[a)] Elektrooptische Absorptionsmessung; [b)] MP2-Rechnung (Gasphase); [c)] CIS-Rechnung (Gasphase); [d)] UV/Vis-Spektroskopie; [e)] mit Gleichung (2.8).

Aufgrund des immensen Ressourcenbedarfs der CIS-Methode gelingt die Optimierung der Dimere im Anregungszustand nicht. Dennoch sind die Übergangsmomente der Aggregate durch CIS-Single-Point-Rechnungen unter Verwendung der optimierten Gasphasenstrukturen des Grundzustands zugänglich. Nach Exzitonen-Modell[69] sind prinzipiell zwei angeregte Zustände bei Dimeren vom H-Typ in die Betrachtung einzubeziehen, wovon jedoch der $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang verboten und die $S_0 \rightarrow S_2$ Anregung erlaubt ist. Die Beträge der Übergangsdipolmomente für den erlaubten Übergang der Modelldimere sind die in Tabelle 35 angegebenen. Für den verbotenen exzitonischen Übergang wird bei allen sechs perfekten H-Dimeren eine Oszillatorstärke von exakt 0.000 berechnet.

Tabelle 35: Experimentelle und berechnete Absorptionswellenzahlen für die Monomere (M), den erlaubten (D) und verbotenen Dimerübergang sowie die Übergangsdipolmomente für die erlaubte Dimeranregung.

	$\tilde{\nu}^{ag}_{M, Th.}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}^{ag}_{M, Exp.}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}^{ag}_{D, Th.}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}^{ag}_{D, Exp.}$ / cm^{-1}	$\mu^{ag}_{D, Th.}$ / 10^{-30} C m	$\mu^{ag}_{D, Exp.}$ / 10^{-30} C m	$\tilde{\nu}^{ag}_{D2, Th.}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}^{ag}_{D2, Exp.}$ / cm^{-1}
1 / 1a	28583	17589	32093	20328	57.3	61.5	26541	16798
3 / 3a	34037	21617	35199	23329	59.5	65.9	31340	20830
4 / 4a	28235	17698	29548	19516	52.8	49.9	25570	16681
5 / 5a	33492	21070	35542	23010	32.3	28.2	33106	– [b)]
10 / 10a	34012	21204	35127	– [a)]	40.6	– [a)]	31825	– [b)]
13 / 13a	30300	18692	31571	19881	49.9	52.5	26511	– [b)]

[a)] Dimer in Lösung nicht nachweisbar; [b)] verbotener Übergang nicht beobachtet.

Die Absorptionswellenzahlen der Monomere und beider Übergänge der Aggregate werden im Rahmen von Single-Point-Rechungen nicht korrekt berechnet. Auch durch Einbeziehung eines Lösungsmittels kann keine Verbesserung der theoretischen UV/Vis-Spektren erzielt werden, obwohl die Reaktionsfeldeinflüsse auf die Niveaus des angeregten Zustands methodisch durchaus erfassbar sind.[168] Bezieht man sich jedoch nur auf die Gasphasen-Übergangswellenzahlen aus Tabelle 35, so kann eine systematische Abweichung zwischen der Ergebnisse beobachtet werden, die einer Skalierung der berechneten UV-Maxima mit (0.637 ± 0.02) entspricht. Dies erlaubt zumindest eine Abschätzung für die Absorptionsspektren auf Grundlage der CIS-Daten. Es sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass Berechungen an Systemen dieser Größe technisch erst seit sehr kurzer Zeit möglich sind. Daher konnte in der Literatur kein entsprechender empirischer oder methodisch begründbarer Faktor für die Anpassung der berechneten UV-Spektren gefunden werden.

4.4.7 Konzept zur Vorhersage der Aggregationstendenz der Merocyanine

In den letzten beiden Kapiteln lag der Fokus auf der Beschreibung der optimierten Strukturen der Monomere und Dimere der Modellverbindungen. Ferner wurden die berechneten Eigenschaften mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und die Übertragbarkeit der Resultate diskutiert. In diesem Kapitel wird nun unter zu Hilfenahme der experimentell bestimmten Aggregationskonstanten bzw. der Standard-Dimerisierungsenergien eine Vorhersagemöglichkeit für die Dimerisierungsneigung der Merocyanine vorgestellt.

Eine detaillierte Betrachtung der Thermodynamik einer chemischen Reaktion kann mit dem verwendeten Programmpaket[88] nur im Rahmen von Frequenzrechnungen erfolgen. Diese sind trotz des Einsatzes von Supercomputern aufgrund technischer Beschränkungen schon für die Monomere auf MP2-Niveau nicht mehr durchführbar. Daher muss auf die Verwendung von Energie-Differenzen anstelle von Enthalpien bzw. Gibbs'schen freien Energien ausgewichen werden. Praktisch bedeutet diese Beschränkung, dass die berechneten Werte weder um die Nullpunktsenergie, noch um die energetischen Beiträge der einzelnen Freiheitsgrade korrigiert sind. Da die Korrekturen auf die Energie stets positiv sind, findet man im Ergebnis meist eine Überbestimmung der Dimerisierungsneigung. Wie sich jedoch gezeigt hat, sind Einflüsse im Bereich von unter 5 $kJ\,mol^{-1}$, wodurch sich diese Vorgehensweise im Hinblick auf eine solide Vorhersagemethode durchaus rechtfertigen lässt. Dennoch ist es unerlässlich die Energie im Falle von Aggregation und Assoziation, insbesondere unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken, um den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) korrigiert werden.[169] Der Ursprung dieses Fehlers liegt in der Möglichkeit, dass unbenutzte Basisfunktionen eines Subchromophors zur Beschreibung des jeweils zweiten Farbstoffmoleküls im Aggregat benutzt werden können und so zu einer Energieerniedrigung dieser Untereinheit vergleichen mit einer alleinigen Berechung führt. Bei Aggregaten aus gleichartigen Molekülen ist diese Beeinflussung für beide Untereinheiten gleich groß. Es erfolgt daher auch keine Kompensation, sondern eine Verdoppelung des Fehlers. Zur Korrektur wird die von Boys und Bernardi eingeführte Counterpoise-Methode[147, 170, 171] verwendet. Der Betrag der energetischen Korrektur ist stets positiv und wird im Rahmen einer Single-Point Rechnung auf Grundlage der Gasphasen-MP2-Geometrie ermittelt. Die Energien der Dimere in dieser Arbeit sind BSSE-korrigiert (Absolutwerte siehe Anhang). Die Bestimmung des Lösungsmittelseinflusses auf die Energie für die Monomere und Dimere gelingt mit Hilfe von Single-Point Rechungen im entsprechenden Medium. Alle Rechnungen erfolgten, ebenso wie die Messungen, unter Standardbedingungen.

Die Dimerisierungsenergie wird als Energiedifferenz $\Delta_D E_{Solv}$ zwischen dem Dimeren (D) und zweier Monomere (M) entsprechend der Gleichgewichtsreaktion $2\,M \xrightleftharpoons{K_D} D$ für eine beliebige Lösungsmittelumgebung (Solv) wie folgt dargestellt:

$$\Delta_D E_{Solv} = E^{D}_{Solv} - 2E^{M}_{Solv} \tag{4.8}$$

Vergleicht man die experimentellen freien Standard-Dimerisierungsenergien (siehe Kapitel 4.1 und 4.3) mit den berechneten Energiedifferenzen für das Lösungsmittel Dioxan, so stellt man eine weitgehende Übereinstimmung fest. Diese ist um einiges besser, als es nach der genannten Vorgehensweise für die vorliegenden Systeme erwartet wird. Für Farbstoffe mit nachweislicher Dimerisierungsneigung in Dioxan werden deutlich negative Energiedifferenzen gefunden. Besonders interessant erscheint dabei der Wert von +5.84 kJ mol^{-1} für das Modelldimer von **10a**. Für die Dioxan-Umgebung folgt daraus, dass die Energie der Produkte höher als die der Edukte ist, woraus ein Ausbleiben der Bildung von Aggregaten vorhergesagt werden kann. Dieser Schlussfolgerung ist konsistent mit den UV/Vis-Messungen an den drei Derivaten **10**, **11** und **12**. Lediglich die Dimerisierung von **1a** wird von der Berechung anscheinend stark überschätzt. Bei Vergleichen dieser Art muss jedoch bedacht werden, dass bei den Berechungen hauptsächlich die am π-System beteiligten Atome optimiert und Seitengruppeneinflüsse nicht berücksichtigt werden. Weiterhin werden die Lösungsmittel vom Solvatationsmodell als dipolar angenommen, welches bei quadrupolaren Umgebungen zu Fehlern führen kann.

Tabelle 36: Berechnete Energiedifferenzen $\Delta_D E$ zwischen Monomer und Dimer im Vergleich zu den experimentell ermittelten Standard-Dimerisierungsenergien $\Delta_D G°$.

System	$\Delta_D E$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_D G°$ / kJ mol^{-1}
1 / 1a	– 41.82	– 28.72
3 / 3a	– 14.77	– 15.02
4 / 4a	– 16.95	– 16.99
5 / 5a	– 20.90	– 20.29
10 / 10a	+ 5.84	– [a)]
13 / 13a	– 11.93	– 10.63

[a)] Dimer in Dioxan nicht nachweisbar.

Um auszuschließen, dass es sich bei den sehr guten Ergebnissen dieser Berechnung um Artefakte handelt, wurden die Energiedifferenzen für die sechs Modellsysteme neben der Gasphase und Dioxan noch in sechs weiteren Lösungsmitteln berechnet. Die Auswahl der Solventien wird zum einen so getroffen, dass sich im betrachteten Bereich möglichst äquidistante Punkte ergeben, lehnt aber sich zum anderen an eine sehr umfangreiche Messreihe von Würthner et. al. an[40], um eine vergleichbare Datenbasis zu erhalten.

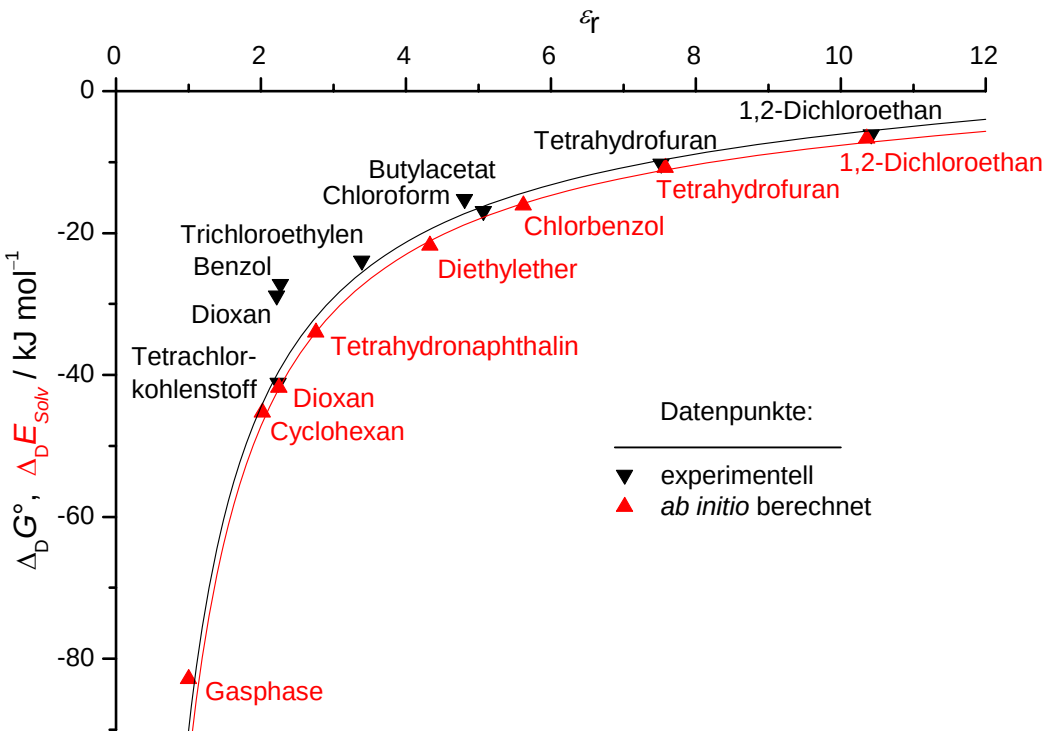


Abbildung 69: Experimentell bestimmte freie Standard-Dimerisierungsenergien $\Delta_D G°$ (▼) für **1** und berechnete Energiedifferenzen $\Delta_D E_{Solv}$ (▲) für **1a** in den entsprechenden Lösungsmitteln sowie den durch nicht-linearen Regression erhaltenen Anpassungen.

In dieser Veröffentlichung wurden die freien Standard-Dimerisierungsenergien für **1** in den in Abbildung 69 angegebenen Lösungsmitteln bestimmt und ein Modell zur Erfassung der Gibbs'schen Dimerisierungsenergie aufgestellt:

$$\Delta_D G° = \frac{2N_A}{4\pi\varepsilon_0 a^3}\left(\frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{9\varepsilon_r}\right)(\mu_g^M)^2 - \frac{N_A}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\left(\frac{1}{\varepsilon_r}\right)(\mu_g^M)^2 (1 - 3\cos^2\theta)\sin^3\theta \qquad (4.9)$$

Dieses Modell beruht im Wesentlichen auf der Betrachtung der Elektrostatik der Farbstoffmoleküle und besteht aus zwei Hauptbeiträgen. Der Erste beschreibt dabei die Wechselwirkung des Dipolmoments im Grundzustand mit dem Reaktionsfeld und die daraus resultierende Energieerniedrigung der Monomere im Vergleich zu dem dipolmomentfreien Dimer. Die Standardtheorie der Solvatochromie[172, 173] behandelt diese Beiträge durch Approximation des Lösungsmittels als dielektrisches Kontinuum mit dem gelösten Molekül als Punktdipol in Mitten eines von der Solvensumgebung geschaffenen Hohlraums mit dem Radius a auf Basis der Kirkwood-Onsager[174-176] Funktion. Der zweite Beitrag behandelt die Wechselwirkung der beiden dipolaren Monomere durch die aus der Elektrostatik bekannten Gleichungen in einem gegebenen Medium mit der Permittivität ε_r. Für die hierin vorkommenden Strukturparameter R und θ vergleiche Abbildung 8.

Im Gleichgewicht wird das Monomer durch den ersten Beitrag stabilisiert, während die Zunahme des Dimeren direkt mit dem zweiten Summanden korreliert ist. Die nicht-lineare Regression der experimentellen Daten liefert eine bemerkenswert gute Übereinstimmung. Sie ist in der Tat um einiges besser, als die Korrelation mit in der Literatur sonst bekannten Modelle wie z.B. dem der Reichardt eingeführten ET_{30}-Skala.[172] Bei der Anpassung der experimentellen Werte in [40] wurde Dioxan und Benzol nicht mit einbezogen, da beide Lösungsmittel quadrupolar sind und sich daher nicht mit dem zugrunde gelegten Modell beschreiben lassen. Ebenso wurde gefolgert, dass die Regression offensichtlich unbeeinflusst von den spezifischen Eigenschaften der Lösungsmittel ist. So findet man keine Auffälligkeiten im Kurvenverlauf bei Solventien, die ausgeprägte Dispersionseigenschaften besitzen, oder zu Wasserstoffbrücken neigen.

Beim Vergleich der experimentellen und *ab initio* berechneten Ergebnisse für **1** / **1a** in den verschiedenen Lösungsmitteln fällt zunächst einmal auf, dass die gefundenen Energiedifferenzen und Gibbs'schen-Dimerierungsenergien angesichts der beiden völlig unterschiedlichen Methoden nahezu perfekt übereinstimmen. Zur nicht-linearen Regression der berechneten Energiedifferenzen nach Gleichung (4.9) werden die optimierten Strukturparameter aus 4.4.5.1 verwendet und auch hier findet man eine ausgezeichnete Deckung der beiden Anpassungen. Die Beschreibung der Aggregationseigenschaften gelingt für einen gegebenen Modellchromophor in den unterschiedlichen Lösungsmittelumgebungen offensichtlich ebenso, wie für die unterschiedlichen Farbstoffe in Dioxan (siehe Tabelle 36). Die im Experiment beobachteten Abweichungen vom Modell im Falle des Dioxans sind bei den *ab initio* Ergebnissen nicht zu verzeichnen. Dieser Effekt kann aber auch durch das bei der Berechung verwendete CPCM Modell gar nicht erfasst werden, da es sich schließlich um

ein Kontinuumsmodell handelt, welches keine Möglichkeit zur Implementation spezifischer Wechselwirkungen mit der ersten Lösungsmittelsphäre bietet. Im vorliegenden Fall findet man daher für Dioxan den Wert für $\Delta_D E$, wie er den Erwartungen bei der Behandlung von Dioxan als dipolares Solvens mit der makroskopischen Permittivität von 2.203 entspricht. Die Abweichung von **1** / **1a** in Tabelle 36 sind also mehr als Bestätigung der Methode und weniger Diskrepanz zu sehen. Spezifische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken vermögen in Experiment und Rechnung keinen signifikanten Einfluss auszuüben und es lässt sich folgern, dass starke H-Brücken, wie oft bei THF zu beobachten, eine untergeordnete Rolle spielen. Auch bei Solventien, bei denen starke Dispersionskräfte (z.B. für 1,2-Dichloroethan) erwartet werden, zeigt sich keine Abweichung vom vorgegeben Trend. Als wichtiges Zwischenergebnis für das Verständnis der Dimerisierung der Merocyanine kann also festgehalten werden, dass nur das durch die Lösungsmittelumgebung aufgebaute Reaktionsfeld[77, 94, 177] solches einen beeinflussenden Parameter darstellt. Lösungsmitteladdukte mögen zwar auftreten, führen nicht zur Abweichungen dieser grundsätzlichen Beobachtung.

Führt man die lösungsmittelabhängigen Berechnungen für die Monomere und Dimere aller sechs Modellchromophore durch und trägt die Energiedifferenzen $\Delta_D E_{Solv}$ analog zu Abbildung 69 auf, so findet man für alle Systeme den vorhergesagten Trend.

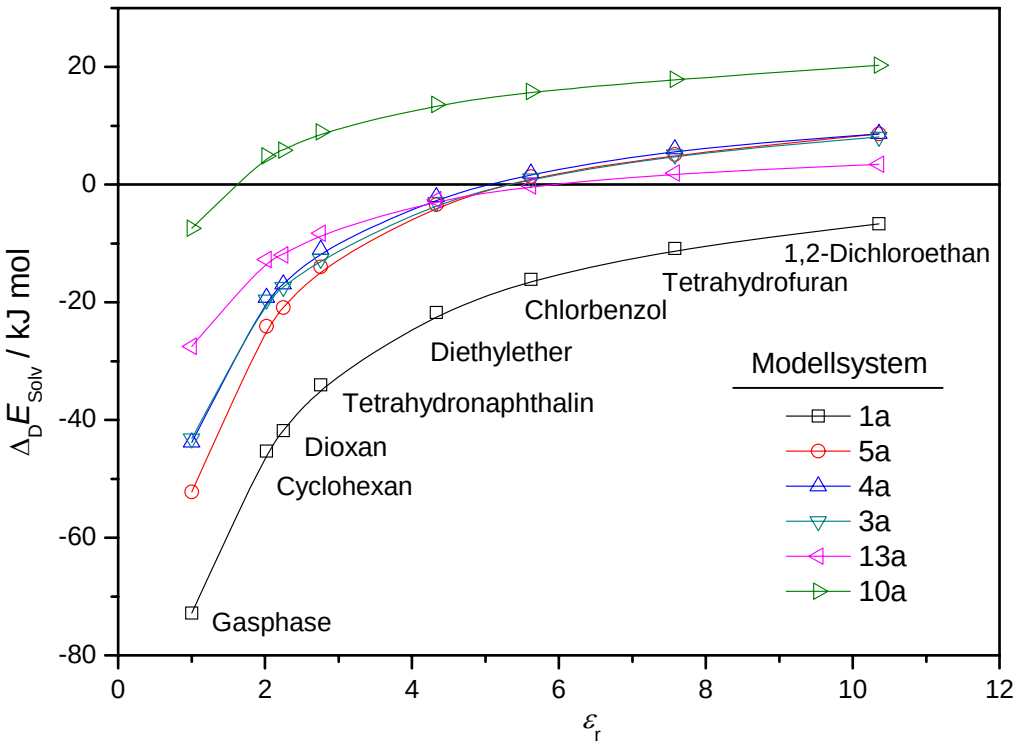


Abbildung 70: Berechnete Energiedifferenzen $\Delta_D E_{Solv}$ gemäß Gleichung (4.8) für die angegeben Lösungsmittel.

Da die Ergebnisse der Berechungen als reine Energien im entsprechenden Medium erhalten werden und der Zusammenhang mit dem Reaktionsfeld offensichtlich erscheint, ist es möglich deren Abhängigkeit voneinander genauer zu analysieren.

Die Energie des Monomers kann nach dem von Liptay eingeführten Reaktionsfeldmodell[77] in einer beliebigen Lösungsmittelumgebung wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_{\mathrm{Solv}}^{\mathrm{M}} = E_{\mathrm{Gas}}^{\mathrm{M}} - \tfrac{1}{2} f^{\mathrm{R}} (\mu_{\mathrm{g}}^{\mathrm{M}})^2 \tag{4.10}$$

Dieser Formulierung liegt eine Taylor-Entwicklung zugrunde, die zur Vernachlässigung der statischen und höheren Polarisierbarkeiten nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Neben dem bereits bekannten Dipolmoment der Monomere im Grundzustand $\mu_{\mathrm{g}}^{\mathrm{M}}$ ist insbesondere auf den so genannten Reaktionsfeldfaktor f^{R} zu verweisen. Er beschreibt im Wesentlichen das Modell eines kugelförmigen Lösungsmittelhohlraums mit dem Radius a sowie die Abhängigkeit von der Permittivität ε_{r} des Solvens.

$$f^{\mathrm{R}} = \frac{2}{4\pi\varepsilon_0\, a^3} \cdot \frac{(\varepsilon_{\mathrm{r}} - 1)}{(2\varepsilon_{\mathrm{r}} + 1)} \tag{4.11}$$

Grundsätzlich korrigiert der zweite Summand in (4.10) die Energie der Gasphase um den lösungsmittel-induzierten Beitrag, wodurch die Energie im Medium berechenbar wird. Formuliert man den gleichen Ansatz für das Dimere, so ergibt sich analog zu (4.10)

$$E_{\mathrm{Solv}}^{\mathrm{D}} = E_{\mathrm{Gas}}^{\mathrm{D}} - \underbrace{\tfrac{1}{2} f^{\mathrm{R}} (\mu^{\mathrm{D}})^2}_{=0} \tag{4.12}$$

Angesichts der Zentrosymmetrie der H-Typ Dimeren ergibt sich für dieses ein Dipolmoment von Null, wodurch der komplette zweite Summand in Gleichung (4.12) wegfällt. Für die UV-Spektroskopie an Dimeren dieser Art bedeutet diese Gleichung aber auch, dass keine Solvatochromie der Aggregate zu beobachten ist, da die Energie von Grund- und angeregtem Zustand in der Gasphase und im Solvens jeweils identisch sind. Bildet man die Differenz der Energie der Dimere und zweier Monomere, gemäß Gleichung (4.8), so findet man einen Zusammenhang, mit dessen Hilfe man bei Kenntnis der Gasphasenenergien die Energiedifferenzen in beliebigen Medien berechnen kann.

$$\Delta_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{Solv}} = \Delta_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{Gas}} - \tfrac{1}{2} f^{\mathrm{R}} (\mu^{\mathrm{M}})^2 \tag{4.13}$$

Durch Einsetzen von (4.11) in (4.13) ergibt sich schließlich ein Ausdruck, der als lineare Gleichung interpretiert werden kann.

$$\Delta_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{Solv}} = \underbrace{\Delta_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{Gas}}}_{A} - \underbrace{\frac{(\mu^{\mathrm{M}})^2}{4\pi\varepsilon_0 a^3}}_{B} \cdot \underbrace{\frac{(\varepsilon_{\mathrm{r}} - 1)}{(2\varepsilon_{\mathrm{r}} + 1)}}_{x} \qquad (4.14)$$

$$Y = A - B \cdot x$$

Der Achsenabschnitt ist dabei direkt die Differenz der Gasphasenenergien, während die Steigung als Änderung des Dipolmoments vom Monomer nach dem Lösungsmittelhohlraum zu interpretieren ist. Trägt man Energiedifferenzen $\Delta_{\mathrm{D}}E_{\mathrm{Solv}}$ gegen $(\varepsilon_{\mathrm{r}}-1) / (2\varepsilon_{\mathrm{r}}+1)$ statt gegen ε_{r} auf, so findet man den durch Gleichung (4.14) vorhergesagten linearen Zusammenhang. Mittels linearer Ausgleichsrechnung lassen sich Steigung und Achsenabschnitt bestimmen und man erhält eine nahezu perfekte Anpassung der Datenpunkte. Weiterhin bestätigt sich die im Rahmen des Modells gemachte Näherung zur Vernachlässigung der Polarisierbarkeiten.

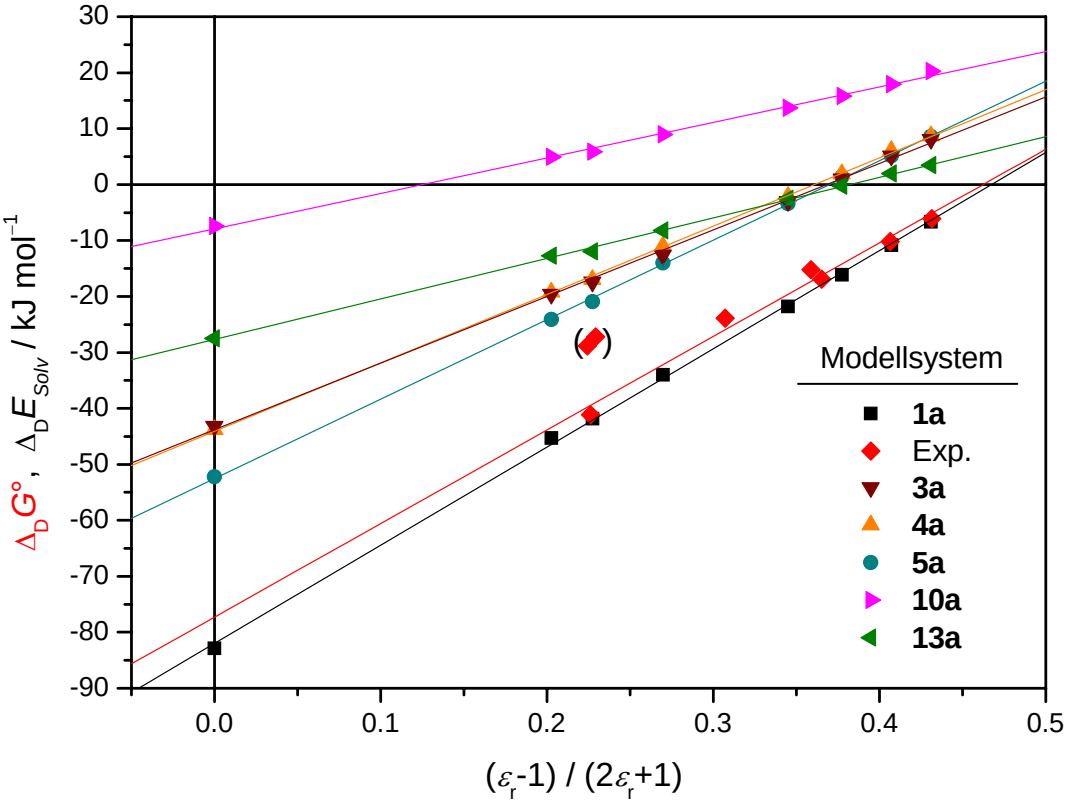


Abbildung 71: Berechnete Energiedifferenzen $\Delta_{\mathrm{D}}E_{\mathrm{Solv}}$ gemäß Gleichung (4.8) für die Modellsysteme **1a** bis **13a** sowie experimentelle $\Delta_{\mathrm{D}}G°$ Werte[40] für **1** mit den durch linearen Regression nach Gleichung (4.14) erhaltenen Anpassungen. Die beiden Werte in der Klammer stellen die Messungen in Dioxan und Benzol dar. Sie wurden aus vorgenannten Gründen nicht in die Ausgleichsrechnung mit einbezogen.

Obwohl Gleichung (4.14) prinzipiell nur für reine Energiedifferenzen gilt, wurden bei Abbildung 71 die experimentellen $\Delta_D G°$-Werte hinzugezogen, um zu prüfen, ob auch die freie Standard-Dimerisierungsenergie dem zugrunde gelegten Trend folgt. In der Tat beobachtet man auch dort eine lineare Abhängigkeit (vergleiche Abbildung 4 in [42]).

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die experimentell ermittelten freien Standard-Dimerisierungsenergien $\Delta_D G°$ sehr gut mit den berechneten Energiedifferenzen $\Delta_D E_{Solv}$ übereinstimmen. Daraus ergibt sich eine computer-gestützte Methode, die eine sehr präzise Aussage darüber zulässt, ob ein auf sein chromophores Grundgerüst reduzierter Push-Pull Farbstoff in Lösung intrinsisch zur Bildung von Aggregaten neigt, oder nicht.

Im Detail hat sich gezeigt, dass die Aggregation eines hochpolaren Farbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln nur vom Reaktionsfeld und damit im Wesentlichen vom Grundzustands-Dipolmoment des Monomers und der Permittivität des Solvens abhängig ist.[40] Für diese Abhängigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit ein einfaches Modell hergeleitet und durch die *ab initio* gewonnenen Ergebnisse belegt. Damit ist es möglich, die Aggregationsneigung in einer Solvensumgebung mit beliebiger Dielektrizitätskonstante abzuschätzen. Aufgrund des linearen Zusammenhangs genügt es im einfachsten Fall, mit Hilfe der optimierten Molekülstrukturen von Monomer und Dimer die Energiedifferenz $\Delta_D E_{Gas}$ der Gasphase und $\Delta_D E_{Solv}$ in mindestens einem weiteren Lösungsmittel mit möglichst hoher Permittivität zu berechnen.

Wie bei allen Vorhersagesystemen sei auch hier darauf verwiesen, dass es nicht nur auf die absoluten Werte, sondern hauptsächlich auf die Analyse von Tendenzen ankommt. Auch wenn man der vorgestellten Methode einen Fehler von 10 bis 15% unterstellt, reicht die Vorhersagekraft auf die Aggregationsneigung bei allen sechs vorgestellten Chromophoren vollkommen aus. Bei der Optimierung neuer Farbstoffe für elektrooptische und photorefraktive Experimente könnten mit der vorgestellten Methode frühzeitig wertvolle Information über deren Aggregationsneigung erhalten werden, was letztlich eine erhebliche Zeit und Kostenersparnis bedeuten kann.

4.4.8 Weitere Einflussgrößen auf die Dimerbildung

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Neigung von Push-Pull-Chromophoren zur Bildung dipolarer Aggregate mittels *ab initio* Rechungen vorhergesagt werden kann, und das nicht nur für die Gasphase, sondern in beliebigen Solvensumgebungen. Es stellte sich dabei heraus, dass die Aggregationsneigung mit steigernder Lösungsmittelpolarität abnimmt, aber grundsätzlich proportional zu dem Quadrat des Grundzustandsdipolmoments des Chromophors ist (vgl. auch Gleichung (4.14)). Für eine gegebene Verbindung ist damit die Aggregation in Lösung sehr gut beschreibbar (siehe Abbildung 71). Interessanterweise funktioniert das einfache elektrostatische Modell der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch für Farbstoffe mit unterschiedlichen π-Systemen recht gut, wie es durch die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen (siehe Abbildung 72) sowie durch Messungen an weiteren Farbstoffen bestätigt werden kann.[40, 56]

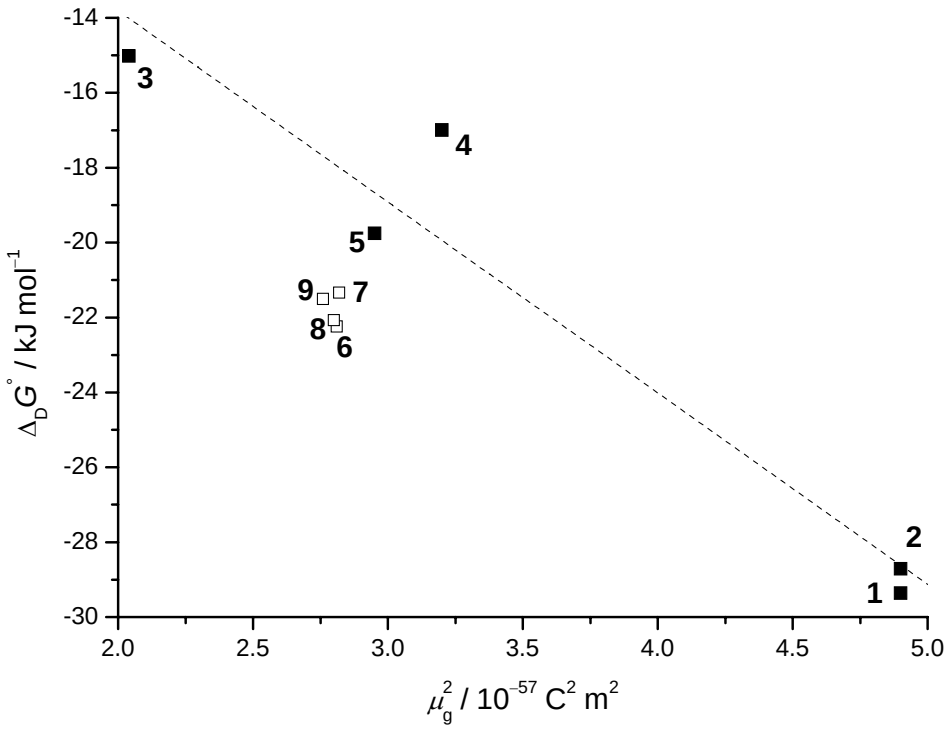


Abbildung 72: Freie Standard-Dimerisierungsenergie $\Delta_D G°$-Werte für die Verbindungen **1** bis **9** (siehe Kapitel 4.1 bis 4.3) im Lösungsmittel Dioxan gegen das Quadrat des Grundzustandsdipolmoments der Monomere. Die gestrichelt eingezeichnete Ausgleichsgerade deutet den Trend auf Grundlage von elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an. Die Daten von den Verbindungen **6** bis **9** wurden nicht in die Regression mit einbezogen. Die Abweichung geht bei diesen Chromophoren vermutlich auf lokale elektrostatische Wechselwirkungen der polaren Estersubstituenten zurück.

Durch Auftragung der experimentell bestimmten Standard-Dimerisierungsenergien $\Delta_D G°$ gegen das Quadrat des Dipolmoments der Monomere findet man den linearen Verlauf, wie er

durch Gleichung 4.9 beschrieben wird. Dieser Trend weist darauf hin, dass die Aggregation hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen und London-Kräfte zwischen den hochpolaren und polarisierbaren Subchromophoren vermittelt wird. Die dabei zu beobachteten Abweichungen lassen sich einerseits durch die vereinfachte Annahme der Farbstoffmoleküle als Punktdipole begründen, andererseits kommt jedoch der Struktur und Anordnung der monomeren Untereinheiten eine ganz entscheidende Rolle bei der Bildung von Aggregaten zu.

Im folgenden Abschnitt werden daher zunächst strukturelle Einflüsse auf die Aggregationstendenz unter Verwendung der klassischen Wechselwirkungsmodelle für die Dipol-Dipol- und Dispersionskräfte diskutiert. Im zweiten Teil werden dann topologische Aspekte auf Grundlage der *ab initio* berechneten Strukturen aufgezeigt.

Dipol-Dipol- und Dispersionswechselwirkung

Betrachtet wird zunächst die elektrostatische Anziehung mit den Modellparametern, wie sie durch die folgende Abbildung wiedergegeben werden:

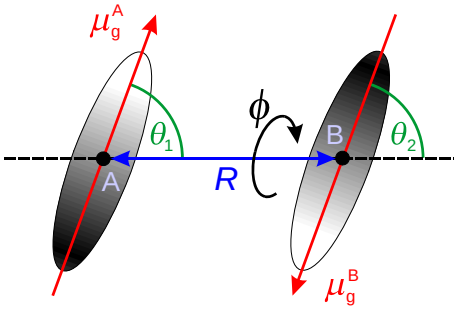


Abbildung 73: Modell zur allgemeinen Beschreibung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Grauschattierung deutet den dipolaren Charakter an.

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie $W(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ dient der folgende Ausdruck den beiden Dipolmomenten μ_g^A und μ_g^B sowie der Permittivität des umgebenden Mediums ε_r.

$$W(R,\theta_1,\theta_2,\phi) = -\frac{\mu_g^A \mu_g^B}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R^3}\left(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi\right) \tag{4.15}$$

Diese generelle Gleichung aus der Elektrostatik kann im Fall von Homoaggregation vereinfacht werden, da die Dipolmomente μ_g^A und μ_g^B identisch sind. Für J-Typ[57-60] Dimere mit einer Kopf-Schwarz-Anordnung ergibt sich Gleichung (4.15) zu:

$$W(R,0,0,\phi) = -2\frac{\left(\mu_{\mathrm{g}}^{\mathrm{A}}\right)^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R^3} \tag{4.16}$$

Die Wechselwirkungsenergie ist bei gegebenem Abstand dabei doppelt so groß, wie bei Aggregaten vom H-Typ, deren Energie als spezielle Form von Gleichung (4.15) folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$W(R,90,90,180) = -\frac{\left(\mu_{\mathrm{g}}^{\mathrm{A}}\right)^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r R^3} \tag{4.17}$$

Jedoch können sich insbesondere lang gestreckte, planare Subchromophore, in einem H-Aggregat deutlich nähern kommen, als bei den entsprechenden Kopf-Schwanz Dimeren. Da der Kontaktabstand kubisch-reziprok in die Gleichungen eingeht, steigt die Wechselwirkungsenergie stark mit abnehmender intermolekularer Distanz. Können sich zwei Chromophore frei und ungehindert nähern, so sind die H-Typ Aggregate in Lösung die dominante Spezies. In Zahlen ausgedrückt bedeutet das, exemplarisch für den Modellchromophor **1a**, dass die Dipol-Dipol-Attraktion im H-Aggregat mit 3.25 Å Van-der-Waals Kontaktabstand etwa 40 Mal größer als beim vergleichbaren J-Dimer mit 14 Å intermolekularem Abstand ist.

Die neben den elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftretenden Dispersionskräfte zwischen den Subchromophoren können für zwei identische Moleküle wie folgt beschrieben werden:

$$W(R) = -\frac{3}{4}\frac{\alpha_0^2 \mathrm{h}\nu}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}\frac{1}{R^6} = -\frac{3}{4}\frac{\alpha_0^2 I}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}\frac{1}{R^6} \tag{4.18}$$

Hierin geht die Energie der elektromagnetischen Strahlung als Produkt aus dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der eingestrahlten Frequenz ν bzw. des Ionisierungspotentials I sowie die Polarisierbarkeit α_0 ein. Der Abstandsabhängigkeit wird durch die inverse sechste Potenz der intermolekularen Distanz R beschrieben.

Nach den Gleichungen (4.17) und (4.18) kann also die starke Abstandsabhängigkeit der angeführten Wechselwirkungen für Abweichungen von der linearen Beziehung (siehe [40] und Abbildung 72) angeführt werden. Die Aggregation sollte sich demnach durch sterisch aufwendige Substituenten weitgehend unterbinden lassen, wenn diese in der Lage sind den

Abstand der beteiligten π-Systeme zu vergrößern und damit die gegenseitige Anziehung der Subchromophore abzuschwächen. Für Farbstoff **1** würde die Vergrößerung des Kontaktabstands von 3.25 Å auf 4.50 Å einen Rückgang der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf etwa ein Drittel bedeuten, während die London-Kräfte auf weniger als 15% zurückgehen würden. Bei der Optimierung der Derivate des IDOP-Farbstoffs[35, 36, 45] wurde diese Eigenschaft bereits erfolgreich ausgenutzt, so dass trotz großem Grundzustandsdipolmoment von $42 \cdot 10^{-30}$ C m keine Dimerisierung beobachtet wurde.[35]

Neben dem Kontaktabstand ist aber auch die Anordnung der Subchromophore im Aggregat von großer Bedeutung. Bei Abweichungen von der idealen Geometrie eines H-Dimers können die winkelabhängigen Anteile der Bestimmungsgleichungen (4.15) und (4.18) sehr klein werden, wodurch die attraktiven Wechselwirkungen stark abnehmen. Nicht ideale Dimer-Geometrien können durch sterisch aufwendige Substituenten hervorgerufen werden, oder auf strukturelle Besonderheiten der π-Systeme der Monomere zurückzuführen sein. So ist die Wechselwirkung bei den ATOP-Derivaten durch die „bananenförmig“ gebogene Struktur des Pus-Pull-Systems deutlich geringer, als es aufgrund des Dipolmoments erwartet wird.[40]

Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen, die aufgrund des Dipolmoments der Chromophore selbst zu erwarten sind, können auch polare Substituenten zur Verstärkung der Aggregation beitragen. Ein anschauliches Beispiel dafür sind die Farbstoffe **5** bis **9**. Während sich Verbindung **5** mit seinen beiden rein aliphatischen Seitengruppen sehr gut in linearen Trend fügt, sind die Dimerisierungskonstanten der estersubstituierten Derivate **6** bis **9** im Vergleich zu **5** mehr als doppelt so groß (Abbildung 72). Insbesondere stark verzweigte Seitengruppen können sich sehr nahe kommen und mir ihren eigenen Gruppendipolmomenten untereinander wechselwirken.

Partialladungen und elektrostatisches Potential

Die Beschreibung der Aggregation der Merocyanine durch intermolekulare Wechselwirkungen führt in den meisten Fällen zu eindeutigen und überzeugenden Ergebnissen. Das Bild vom makroskopischen Punktdipol könnte sich jedoch durch Einbeziehung der topologischen Ladungsverteilung durchaus verfeinern lassen. Da die Strukturdaten der Modellfarbstoffe **1a** bis **13a** und ihrer Dimere durch die Geometrieoptimierungen vorliegen, bietet es sich an, eine Analyse der Partialladungen und des elektrostatischen Potentials durchzuführen.

Partialladungen sind zwar keine observablen Größen, können jedoch aus der quantenmechanischen Wellenfunktion abgeleitet werden. Zur Ableitung gibt es verschiedene Methoden, deren einfachste die Mulliken[178] Populationsanalyse ist. Wegen ihrer starken Abhängigkeit vom Basissatz werden die Ergebnisse der Mullikenanalyse hier nicht verwendet. Die Grundidee wurde später von Weinhold und Mitarbeitern mit dem Konzept der natürlichen Orbitale zusammengeführt und ausgebaut. Die im Folgenden angegeben Partialladungen sind mittels NBO-Analyse[150-152, 179] berechnet worden.

Betrachtet wird zunächst das Chromophorsystem **1**, für das nach den UV/Vis-Experimenten und den Berechungen die größte Aggregationstendenz gefunden wurde. Diese stark dipolare Verbindung besitzt einen Resonanzwert von $c^2 = 0.6$ in Dioxan. Daher erwartet man atomare Ladungen, die den vorwiegend betainartigen Charakter des Farbstoffs widerspiegeln. Die mit Hilfe der NBO-Analyse gefundenen Partialladungen bestätigten diese Vorhersage sehr gut und erweitern das klassische Bild der Valenzschreibweise um einige zusätzliche Aspekte.

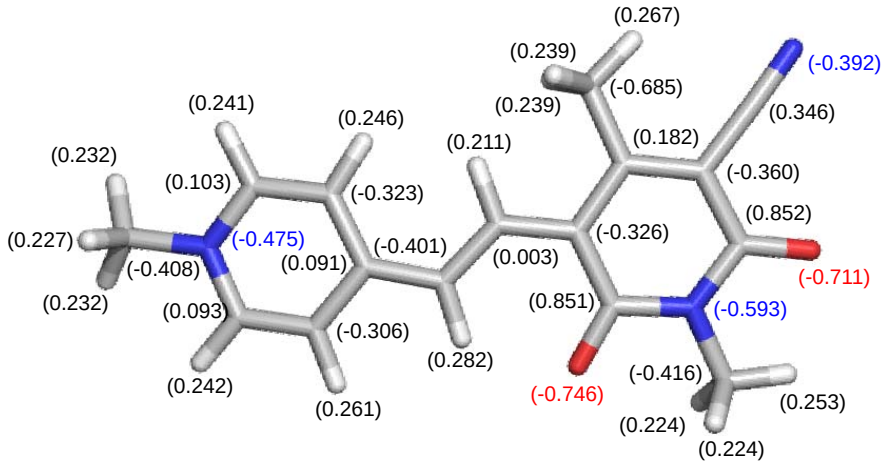


Abbildung 74: Partialladungen des Chromophores **1a** als Ergebnis einer NBO-Analyse im Lösungsmittel Dioxan (CPCM//MP2).

Im Rahmen der Entwicklung und Optimierung der elektrooptischen Eigenschaften interessiert man sich vor allem für die Push-Pull Eigenschaften der Farbstoffe, die letztlich extrem große Dipolmomente aufweisen. Für ein zwitterionisches Molekül wie **1a** reicht es daher aus, die Valenzstrichformeln (**I**) bis (**IV**) zur Beschreibung des Resonanzzustandes anzuführen, um die Ladungstrennung zu verdeutlichen.

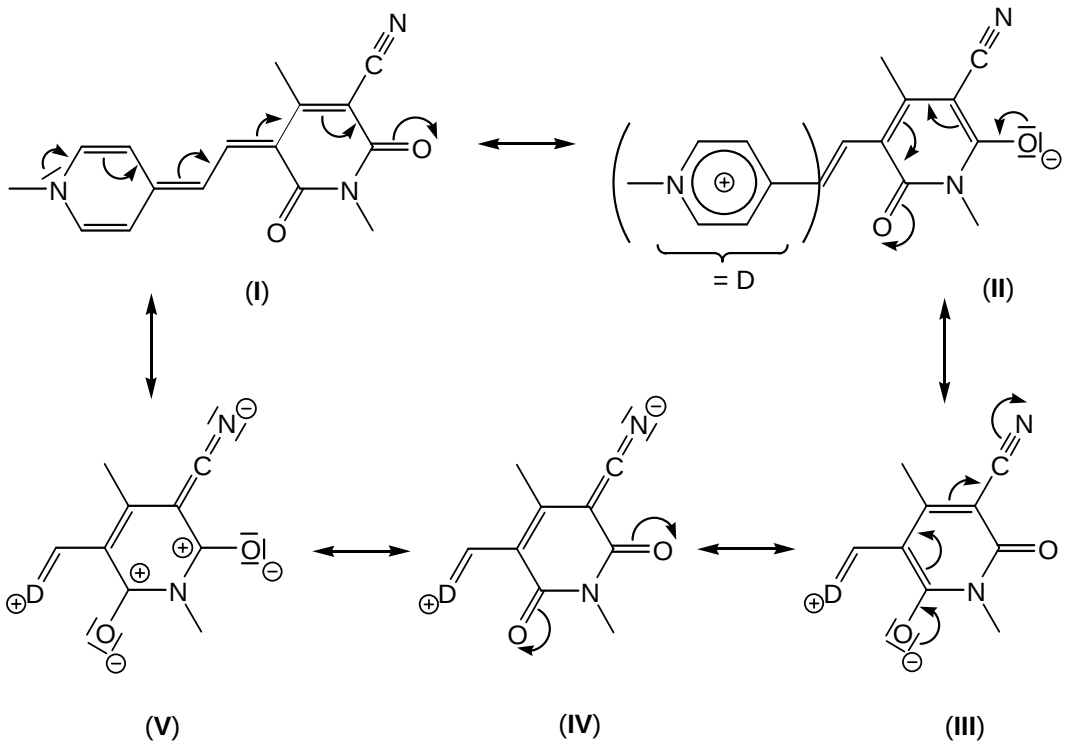


Abbildung 75: Auswahl möglicher mesomerer Grenzformen von **1a** zur Verdeutlichung des betainartigen Charakters.

Es finden sich bei (**I**) bis (**IV**) stets eine positive und eine negative Ladung im gesamten Molekül, wodurch der zwitterionische Charakter ausgedrückt werden kann. Bei Betrachtung der Partialladungen in Abbildung 71 stellt man jedoch fest, dass die beiden Carbonyl-Gruppen des Pyridon-Akzeptors ihren dipolaren Charakter trotz der Einbettung in das delokalisierte System beibehalten haben. Ebenso ist das Kohlenstoffatom der dem Cyano-Substituenten benachbarten Methyl-Gruppe über die Erwartung hinaus negativiert. Gleiches gilt für den Methyl-Kohlenstoff am Stickstoff des Dihydropyridin-Rings. Infolge dessen weisen die Methyl-Protonen stark positive Partialladungen auf, wie sie sonst nur bei sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen auftreten. Die Resonanzschreibweise gemäß (**V**) würde nach den Ergebnissen der Partialladungsanalyse den tatsächlichen Verhältnissen in **1a** am nächsten kommen. Diese topologischen Besonderheiten in Form von Subdipolen sind in den klassischen (elektrostatischen) Modellen nicht implementiert und können daher nicht erfasst werden.

Neben den Partialladungen kann auch das elektrostatische Potential analysiert werden. Betrachtet wird zunächst Abbildung 76, bei der die Skalierung bewusst so gewählt wird, dass sie alle Potentialwerte grob entweder nach positiv oder negativ rastert und nur ein schmales

Fenster von ± 5 · 10^{-3} a.u. für Neutralwerte verbleibt. Das Ergebnis zeigt das Bild, wie es der klassischen Modellvorstellung eines zigarrenförmigen dipolaren Farbstoffmoleküls entspricht.

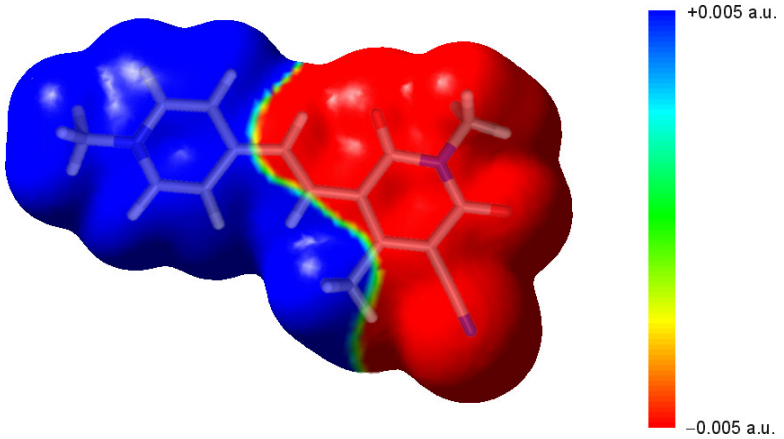


Abbildung 76: Elektrostatisches Potential (a.u.) von **1a**, abgetragen auf der Isofläche der Gesamtelektronendichte zum Wert von 4 · 10^{-2}.

Auf diese Weise lässt sich dass Konzept des Push-Pull-Systems sehr schön illustrieren, dennoch täuscht die zu enge Wahl der Skalierung über die aus den Partialladungen erhaltenen Informationen hinweg. Spreizt man die Skala nach den tatsächlichen Quellen und Senken des Potentials, so ergibt sich die folgende Darstellung des ESP vom Farbstoff **1a**. Es wurde ebenso wie die vorherige Darstellung aus der MP2-Wellenfunktion berechnet, jedoch anders skaliert und zusätzlich auf fünf verschiedene Isoflächen der Gesamtelektronendichte abgetragen. Aufgrund der Delokalisation sind entlang des π-Systems kaum Potentialextrema festzustellen. Dennoch fallen die Zentren der positiven und negativen Ladung, wie sie auch durch die Partialladungen aus der NBO-Analyse vorhergesagt werden, stark ins Gewicht.

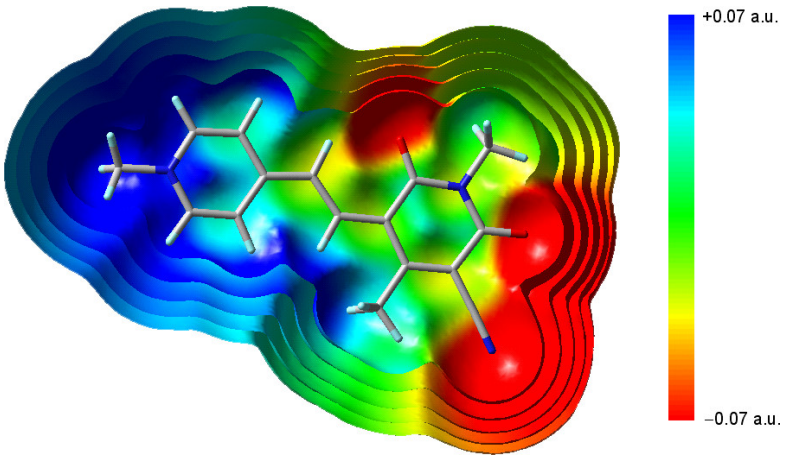


Abbildung 77: Elektrostatisches Potential von **1a** als Schnittbild, abgetragen auf den Isoflächen der Gesamtelektronendichte zu den Werten 4 · 10^{-2}, 4 · 10^{-3}, 4 · 10^{-4}, 4 · 10^{-5} und 4 · 10^{-6}.

Man erkennt deutlich die enorme Reichweite des ESP in den Raum hinein. An verschiedenen Stellen, wie den im Pyridon-Ring eingebetteten Carbonyl-Gruppen und dem endständigen Cyanosubstituent, sind die Potentialwerte sehr hoch und über viele Pikometer konstant. Die Vorzeichenwechsel, wie er aus Abbildung 76 als grüne Linie hervorgeht, ist auch in Abbildung 77 deutlich zu verzeichnen. Mit Hilfe des elektrostatischen Potentials lässt sich ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen der Topologie des Moleküls und den Ladungsschwerpunkten, aber auch zu Bereichen von unerwartet hohen Potentialwerten herstellen. Diese Besonderheiten scheinen im Detail einen starken Einfluss auf die Aggregationstendenz auszuüben.

Durch Analyse der elektrostatischen Potentiale der verbleibenden fünf Modellchromophore kommt man zum gleichen Ergebnis. Ordnet man sie nach der Ausprägung der Potentialunterschiede, so findet man mit **1a** > **5a** > **4a** > **3a** > **13a** > **10a** die gleiche Abfolge, wie sie sich durch Betrachtung der freien Dimerisierungsenergien ergibt. Auch die einfache Einteilung nach dem Grundzustandsdipolmoment gemäß **1a** > **4a** ≈ **5a** > **3a** ≈ **13a** > **10a** zeigt prinzipiell den gleichen Trend auf und belegt die Verfeinerung der Betrachtungsweise durch Einbeziehung von lokalen Wechselwirkungen.

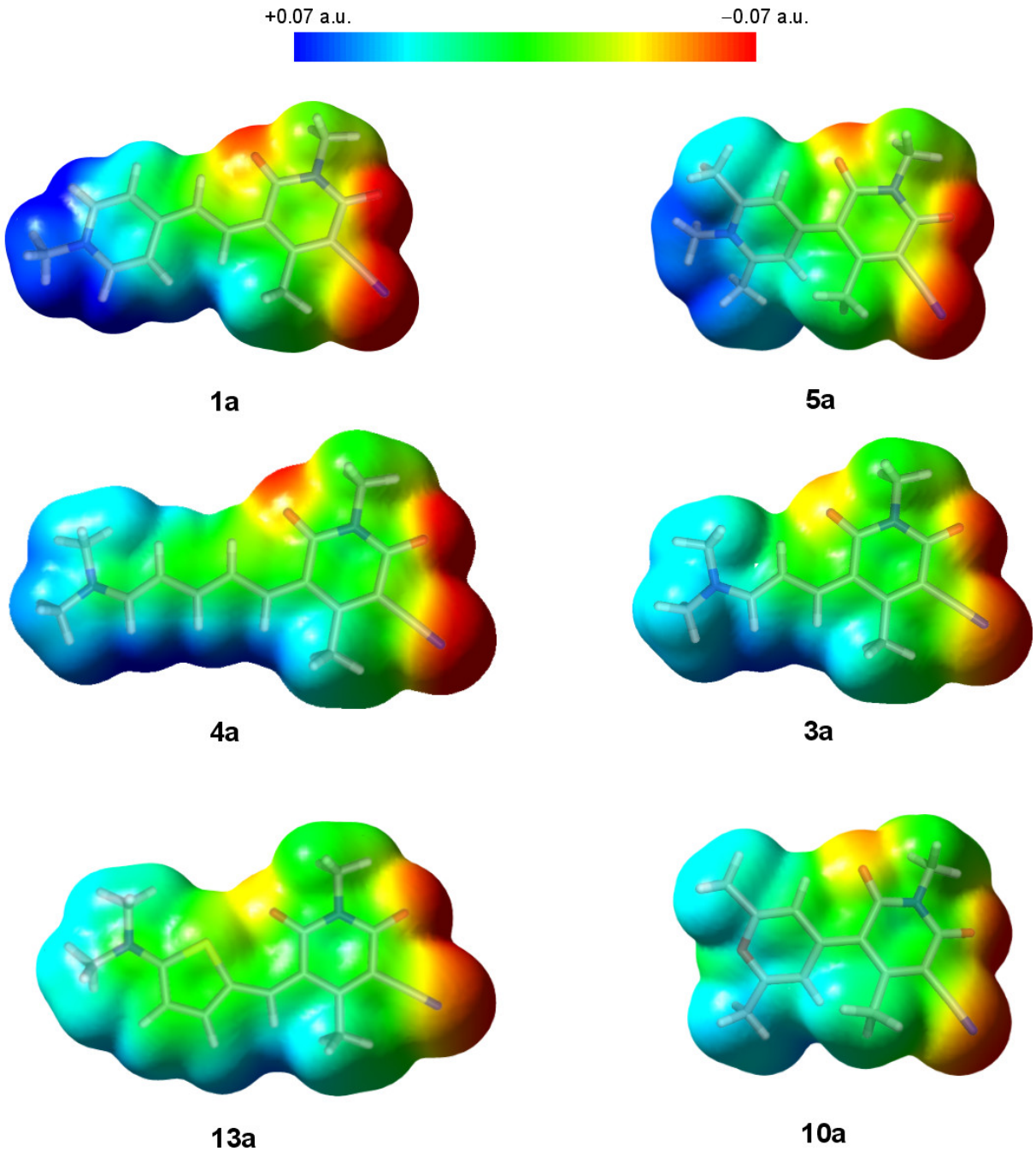


Abbildung 78: Elektrostatische Potentiale der Modellchromophore **1a** bis **13a** abgetragen auf den Isoflächen der Gesamtelektronendichte zum Wert von $4 \cdot 10^{-2}$. Für die Skalierung wurden die Potentialwerte von **1a** zugrunde gelegt. Alle anderen Darstellungen werden damit relativ zu **1a** erfasst.

Geht man nun einen Schritt weiter und betrachtet das elektrostatische Potential des Aggregats von **1a** zunächst in einer Skalierung, die durch die Extremwerte des Potentials vorgegeben wird, so lässt sich erkennen, dass im Dimeren als Gesamtteilchen die Ladungen weitgehend ausgeglichen sind. Es herrscht kein signifikantes Potentialgefälle, welches sich mit der Vorstellung eines unpolaren Dimers mit dem Gesamtdipolmoment von Null deckt. Geht man jedoch zu der engen Skalierung von $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ a.u. über, so lässt sich erkennen, dass die

Potentialsenken und -Quellen der beiden Subchromophore wechselseitig und ineinander greifend angeordnet sind. Dadurch ergibt sich eine Art Verzahnung der beiden Untereinheiten, die besonders deutlich bei Betrachtung des Verlaufes des Vorzeichenwechsels als scharfe grüne Linie in Abbildung 79 hervortritt.

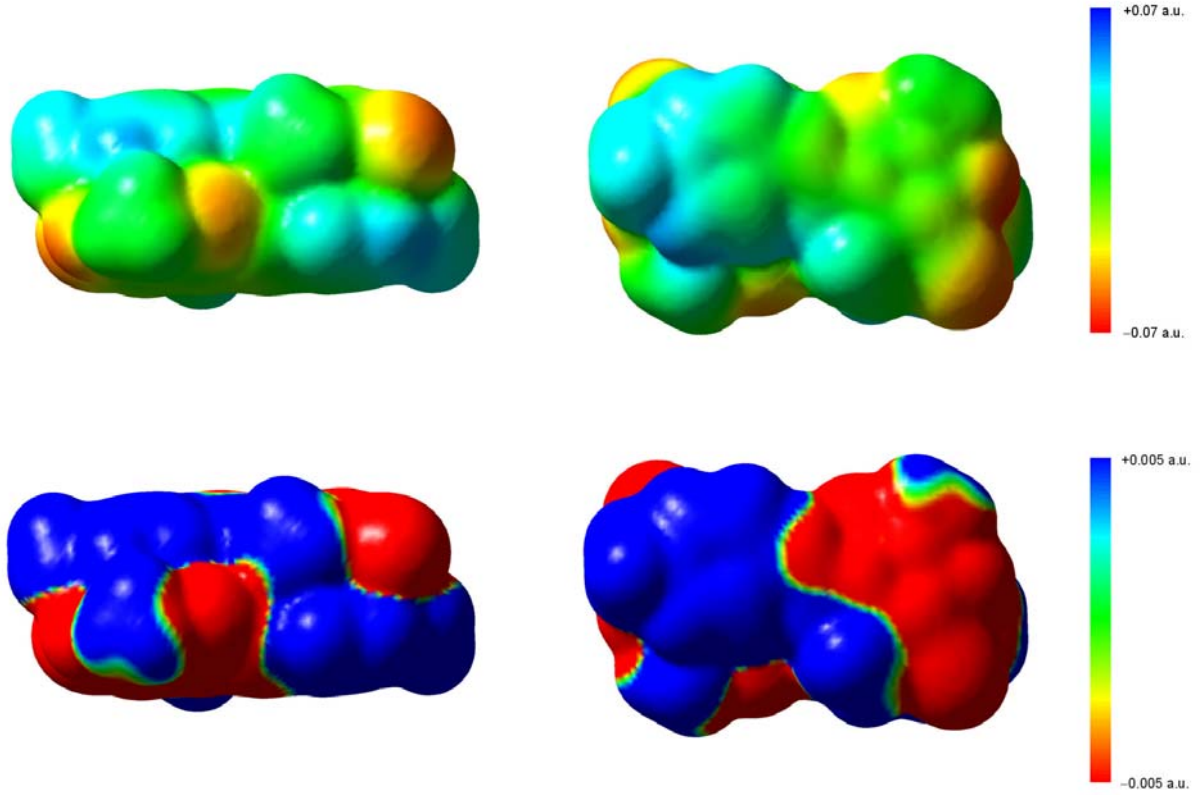


Abbildung 79: Elektrostatisches Potential des Dimeren von **1a** auf der Isofläche der Gesamtelektronendichte zum Wert von $4 \cdot 10^{-2}$ in der Skalierung $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ a.u. zur Hervorhebung des Vorzeichenwechsels (unten) und in den Grenzen des minimalen und maximalen Potentials von $\pm 7 \cdot 10^{-2}$ a.u. als symmetrische Skalierung (oben). Die ESP-Darstellungen aller anderen Dimere befinden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

Berechnet man das elektrostatische Potential für verschiedene Kontaktabstände, so kann die Bildung eines Aggregats aus zwei Monomeren am Beispiel von **1a**, wie in Abbildung 80 illustriert werden[9]. Die intermolekulare Distanz wurde dabei von 8.0 Å bis auf den MP2-optimierten Wert des Dimers $(\mathbf{1a})_2$ von 3.25 Å reduziert. Durch die sukzessive Annäherung verringern sich die ausgeprägten Potentialextrema der Subchromophore und es findet der erwartete Ladungsausgleich zum dipolfreien Dimer statt.

[9] Die Darstellung als lineare Verringerung des Kontaktabstands stellt nur eine von vielen denkbaren Möglichkeiten der gegenseitigen Annäherung dar.

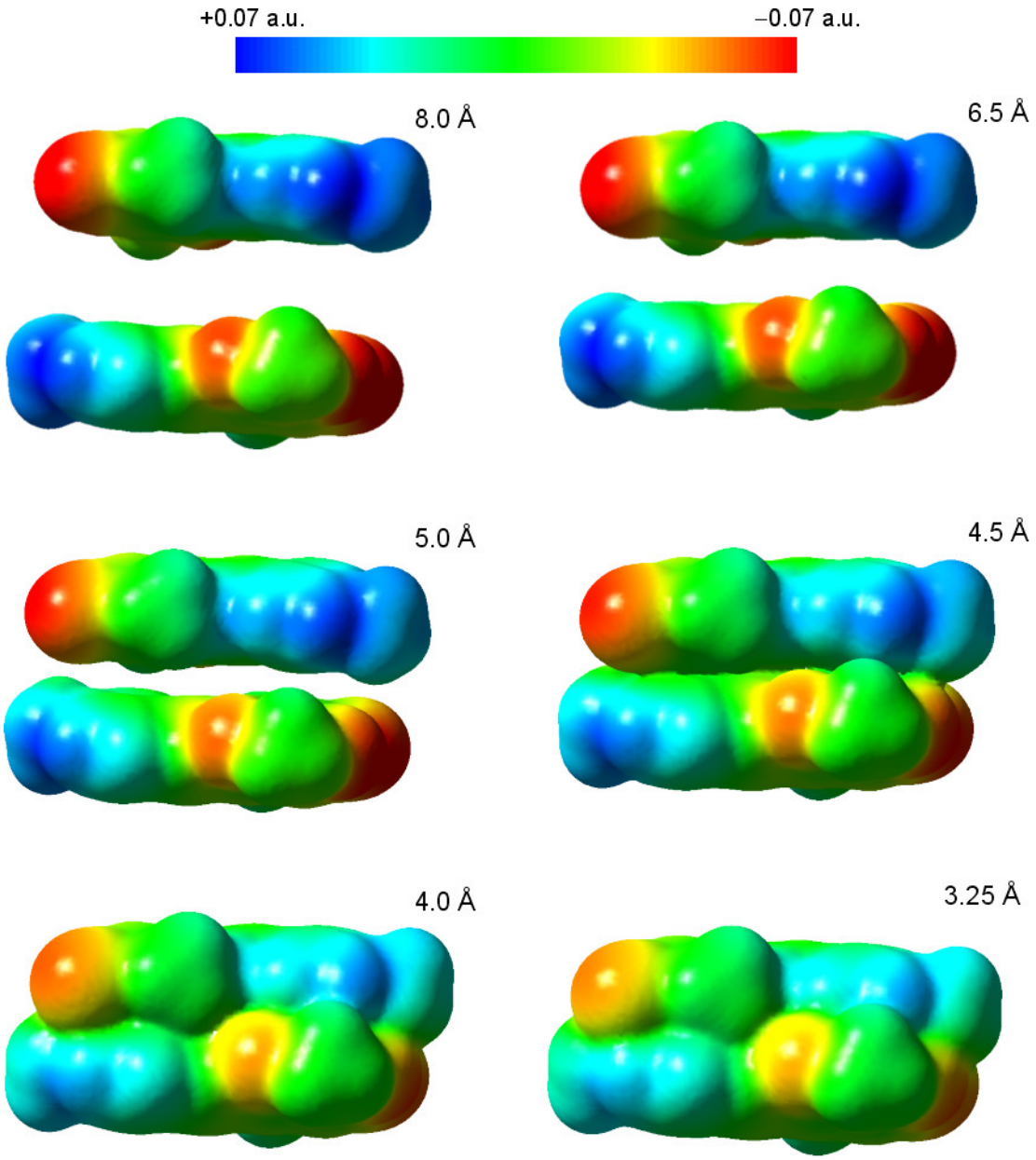


Abbildung 80: Elektrostatisches Potential des Dimers von **1a** dargestellt auf der Isofläche der MP2-Elektronendichte zum Wert von $4 \cdot 10^{-2}$ a.u. für die angegeben intermolekularen Abstände.

Wasserstoffbrückenähnliche C-H···O Kontakte

Bei der Betrachtung der elektrostatischen Potentiale treten die Carbonyl-Sauerstoffatome des Pyridon-Akzeptors sowie die peripheren Protonen besonders markant hervor. Diese Wasserstoffkerne sind durch das angrenzende π-System an vergleichsweise polaren Bindungen beteiligt und befinden sich an exponierten Stellen des Moleküls. Daraus ergibt sich ein starkes Feld, welches in der Lage ist benachbarte Moleküle in ihrer Orientierung zu

beeinflussen. Dies gilt für Lösungsmittelmoleküle, aber auch für größere Teilchen, die ebenfalls polare Bindungen in Form von C=O, –OH, $–NH_2$ und viele andere tragen. Diese stark richtungsabhängige Art der Dipol-Dipol Wechselwirkung wird im Allgemeinen als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet.

Die klassischen Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ X–H···Y (wobei X und Y zumeist N oder O) sind sehr gut untersucht und man verbindet mit ihnen die Arbeiten von Baker und Hubbard[180], Jeffrey und Saenger[181] sowie Scheiner.[182] Sie spielen eine Schlüsselrolle in der Biochemie bei der Struktur und Funktion von Proteinen, einschließlich der Proteinfaltung, lokalen Strukturen, Protein-Ligand-Erkennung, enzymatischer Aktivität, Protein Hydratation und Protein-Molekular-Dynamik. Daneben haben Steiner und Desiraju[183] eine ganze Reihe weitaus schwächerer Wechselwirkungen entdeckt, denen aber ebenfalls eine entscheidende Rolle bei der Stabilität und Struktur von Proteinen zukommt. Diese lassen sich hauptsächlich in vier Gruppen einteilen: N–H···π[184], O–H···π[184], C–H···O[185] und C–H···π.[186, 187] Für die Definition der Wasserstoffbrücken sind in der Literatur viele unterschiedliche Kriterien verbreitet, weshalb zur Zeit noch keine einheitliche Meinung existiert, ob man diese schwachen Wechselwirkungen nun den klassischen Wasserstoffbrücken zuordnen kann, oder nicht.[188-191] In dieser Arbeit wird daher der weitgehend etablierte Ausdruck „C–H···O Kontakt“ verwendet. Eine sehr restriktive Definition der Wasserstoffbrückenbindung stammt von Popelier[192, 193], die sowohl auf der Topologie und den Elektronendichten als auch auf einem Satz von integralen atomaren Eigenschaften basiert. Die meisten Kriterien können jedoch nicht oder nur sehr schlecht durch Experimente belegt werden, wodurch sich diese Definition in der Praxis nicht durchsetzen konnte.

Eine Analyse der C–H···O und C–H···π Kontakte auf *ab initio* Niveau wurde bereits von Hobza[194] durchgeführt und kürzlich durch eine sehr detaillierte Betrachtung dieser schwachen Wechselwirkung zwischen zwei Ameisensäuremolekülen ergänzt.[195] Demnach gilt es zu beachten, dass die Auswirkungen eines C–H···O Kontakts zweier Moleküle auf deren Energie, Bindungslängen und Elektronendichten ein bis zwei Größenordnungen unter den typischen Änderungen bei chemischen Reaktionen ausfallen. Daher sind die schwachen Kontakte sehr schwer im Experiment zu detektieren und werden infolge dessen oft von anderen Effekten überdeckt. Typische Rotverschiebungen der C–H Streckschwingungen liegen im Bereich von wenigen Zehn Wellenzahlen, während Bindungslängenänderungen im Sub-Pikometerbereich stattfinden.[195]

Bei Betrachtung der optimierten Strukturen der Dimere von **1a** bis **13a** kann man zwei verschiedene Arten von C–H···O Kontakten unterscheiden. Erstens zwischen einem Carbonyl-

Sauerstoffatom und einem Proton, das an einen sp^3-hybridisierten Kohlenstoff gebunden ist, wie etwa im Fall von $(\mathbf{1a})_2$ zwischen dem Methyl-Proton am C14 und O1' sowie auf der Gegenseite zwischen dem Proton am C16' und O1 (siehe Abbildung 56) . Die zweite C–H···O Variante ist analog, lediglich ist in diesem Fall das Proton an ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffzentrum gebunden, wie es bei beispielsweise bei $(\mathbf{3a})_2$ zwischen Wasserstoffkern am C9 und dem Carbonyl-Sauerstoff O1' sowie C9'–H und O1 zu beobachten ist (vgl. Abbildung 61). Die zweite Art ist noch weitgehend undokumentiert, wird aber in jüngerer Literatur verstärkt diskutiert.[196, 197] In manchen Aggregaten treten beide Typen gemischt auf, so dass durch Dimerisierung vier Kontaktstellen entstehen.

Auch wenn der energetische Betrag eines einzelnen C–H···O Kontakts im Mittel weniger als 4 kJ mol^{-1} beträgt[198], können sich beim Auftreten mehrerer dieser Wechselwirkungen durchaus beachtliche Stabilisierungsanteile aufsummieren. Weiterhin ist zu beachten, dass sich bei den hier betrachteten Merocyaninen die C–H···O Donoren genau im extrem elektronenreichen Akzeptor des übergeordneten Push-Pull-Systems befinden, während die C–H···O Akzeptoren am Rande des π-Elektronen-Donors lokalisiert sind. Die C–H···O Donor- und Akzeptoreigenschaften werden infolge dessen verstärkt. Betrachtet man beispielsweise den Modellchromophor **1a** mit einem Dipolmoment von $70 \cdot 10^{-30}$ C m und einem c^2-Parameter von 0.60 (Dioxan) in der Resonanzstruktur (V) von Abbildung 75, so wird deutlich, das der zwitterionische Charakter gute Voraussetzungen für C–H···O Kontakte schafft. Dieser Verstärkung steht jedoch die Abweichung von der linearen Anordnung der beteiligten Atome der Wasserstoffbrücke entgegen. Dennoch genügt bei jedem der auch in Lösung nachweisbaren Aggregate mindestens ein C–H···O Kontakt den Geometriekriterien, wie sie von Steiner und Desiraju[183] definiert worden sind (siehe Tabelle 37). Danach muss der H···O Abstand weniger als 2.5 Å betragen, während die C···O Distanz auf Werte unter 3.9 Å beschränkt ist. Abweichungen von der linearen Anordnung sind bis zu einem C–H···O Winkel von 90.0° möglich. Lediglich beim Dimer von **10a**, bei dem in Dioxan-Lösung keine Aggregationstendenz nachweisbar war, konnte auch keine den Kriterien entsprechende C–H···O Wasserstoffbrücke gefunden werden.

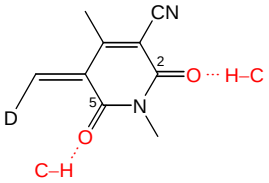
Tabelle 37: Bindungsdetails der C–H···O Kontakte bei den Modell-Aggregaten **1a** bis **13a** auf Grundlage der MP2-optimierten Gasphasenstrukturen.[10]

Dimer	(**1a**)$_2$	(**3a**)$_2$	(**4a**)$_2$	(**5a**)$_2$	(**10a**)$_2$	(**13a**)$_2$
2-Position						
H···O / Å	2.2	2.6	2.5	2.3	– [a)]	2.4
C···O / Å	3.1	2.9	2.9	3.2	– [a)]	3.3
∠C–H···O /°	135.0	95.4	100.2	145.0	– [a)]	133.1
5-Position						
H···O / Å	– [a)]	2.5	2.5	2.4	– [a)]	– [a)]
C···O / Å	– [a)]	3.4	3.5	3.3	– [a)]	– [a)]
∠C–H···O /°	– [a)]	138.5	155.9	132.9	– [a)]	– [a)]

[a)] Kein C–H···O Kontakt gemäß den Kriterien[183] beobachtet möglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei den untersuchten Farbstoffen eine von der Topologie geprägte Vielzahl von lokalen Einzel-Interaktionen an der Dimerbildung beteiligt ist. Diese Effekte verliehen dem Aggregat zusätzliche Stabilität und vermögen in der Summe mit den Wechselwirkungen auf Grundlage des Gesamtdipolmoments und der London-Kräfte ein Dimer vom H-Typ zu stabilisieren. Da sich die Effekte gegenseitig bedingen und verstärken könnte man die Dimerisierung der Merocyanine in Form von H-Typ Aggregaten als *nicht-kovalente synergetische Bindung* zweier molekularer Chromophore bezeichnen.

10



Die Modellchromophore **1a** bis **13a** tragen den Pyridon-Akzeptor, der prinzipiell zwei Kontakte ermöglicht. So kann zwischen Kontakten der endständigen Carbonyl-Gruppe in 2-Position und der in 5-Position unterschieden werden.

5. Schlussbetrachtung

In dieser Arbeit wurden die physikalischen Eigenschaften von ausgeprägt dipolaren Merocyaninen mit Blick auf deren Aggregationstendenz sowohl durch Anwendung unterschiedlicher experimenteller Techniken als auch durch quantenchemische Rechnungen untersucht.

Zunächst wurde ein Anpassungs-Algorithmus entworfen und in einem Computer-Programm umgesetzt, mit dessen Hilfe die Aggregationskonstante bestimmt werden kann und eine sehr präzise spektrale Trennung in reine Monomer- und Dimerbeiträge zur gesamten Absorptionsbande möglich ist. Die Kenntnis der Einzelbanden ist bei der Analyse der optischen und vor allem auch der elektrooptischen Spektren von größter Bedeutung, um keine Beimischungen der jeweils anderen Spezies und damit unpräzise Ergebnisse zu erhalten.

Mit dieser Methode wurden die acht neuen Merocyanine **5** bis **12** untersucht, die sich insbesondere dadurch auszeichnen, dass sie zwischen Donor- und Akzeptorheterozyclus keine zusätzlichen Methineinheiten als konjugierte Brücke besitzen. Die Verkürzung der Konjugationslänge bedingt eine Verschiebung der Absorptionswellenlänge zum blauen Spektralbereich, welche für bestimmte photorefraktive Anwendungen vorteilhaft ist.
Die Analyse der konzentrations- und temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen hat jedoch gezeigt, dass auch die Farbstoffe **5** bis **9** zur Bildung von Dimeren vom H-Typ neigen. Die Aggregationskonstante K_D ist mit Werten zwischen 3000 und 8000 L mol^{-1} um etwa eine Größenordnung geringer als die der analogen Chromophore **1** und **2** mit zwei verbrückenden Methineinheiten zwischen Donor und Akzeptor. Der Einfluss der verschiedenen peripheren Substituenten auf die Aggregationsneigung ist nach den vorliegenden Ergebnissen als eher gering zu bezeichnen, obwohl diese selbst sterisch aufwendig sind und stark polare Gruppen tragen.
Für alle fünf untersuchten Chromophore wurden bei der Auswertung der elektrooptischen Absorptionsmessungen (EOAM) unter Beachtung der Dimerisierung nahezu identische Ergebnisse berechnet, die als durchaus typisch für stark betainartige Verbindungen bezeichnet werden können. Gleiches gilt für die stationären und dynamischen Fluoreszenzmessungen, bei denen für die gesamte Reihe geschlossene Ergebnisse im Hinblick auf Spiegelbildsymmetrie, spektrale Bandbreite und Fluoreszenzlebensdauer erzielt werden konnten. Für die Farbstoffe **5** bis **9** kann abschließend festgestellt werden, dass sie aufgrund ihrer Aggregationsneigung

ohne weitere Optimierung weder für photorefraktive noch für elektrooptische geeignet sind. Würde es gelingen, die Aggregation zu unterdrücken, so hätten diese Chromophore sehr gute Voraussetzungen für einen Einsatz im Bereich der nichtlinear-optischen Anwendungen.
Die Verbindungen **10** bis **12** tragen den schwächeren Pyran-Donor anstelle der substituierten Dihydropyridine in **5** bis **9**. Bei allen Experimenten konnte keinerlei Tendenz zur Bildung von Dimeren festgestellt werden. Die Ergebnisse der EOAM lassen mit c^2-Werten von fast 0.5 auf eine ideale, cyaninartige Resonanzstruktur schließen. Diese einfach gebauten, gut löslichen Farbstoffe bringen somit sehr gute Voraussetzungen für die Anwendung in photorefraktiven Materialen mit.

Neben **5** bis **12** wurden noch 50 weitere Farbstoffe mittels UV/Vis-Spektroskopie auf deren Neigung zur Bildung von dipolaren Aggregaten untersucht. Außer den bereits bekannten aggregierenden Merocyaninen **1** bis **4** konnten dabei keine weiteren Substanzen gefunden werden, die H-Typ Dimere in den optischen Spektren zeigen.

Für die Farbstoffe **1** und **2** gelang es, die Abhängigkeit der Dimerisierungskonstante von einem externen elektrischen Feld aufbauend auf unserer Kurzmitteilung[38] zu verifizieren und frei von Diskrepanzen anhand für zwei Farbstoffe nachzuweisen. Es ist demnach möglich ein vorliegendes Aggregationsgleichgewicht in Lösung durch Anlegen eines E-Feldes der Größenordung von 10^6 V m^{-1} zugunsten des Monomers zu verschieben. Bei der Polung von nichtlinear-optischen und photorefraktiven Polymermaterialien können jedoch deutlich größere Feldstärken mit Spitzenwerten bis zu 10^8 V m^{-1} angelegt werden. Damit sollte dort eine Beeinflussung des Aggregationsgleichgewichts von einigen 10% möglich sein.
Der für die Aggregationskonstante der Farbstoffe **3** und **4** in Dioxanlösung bestimmte Wert beträgt nur etwa ein Promille der Dimerisierungskonstante von **1** und **2**, so dass eine feldabhängige Auswertung aufgrund zu schwacher Signale nicht möglich ist. Dennoch gelang die Charakterisierung dieser beiden Merocyanine durch Auswertung von Teilbanden des EOA-Spektrums.

Bei den Farbstoffen **1** bis **4** konnte durch Anpassungen der UV/Vis-Spektren sowohl der erlaubte, als auch der verbotene Übergang nachgewiesen werden und damit die exzitonische Aufspaltung der Dimeren berechnet werden. Diese wertvolle Information wurde dazu genutzt, einige Strukturparameter der Aggregate unter Verwendung der von Kasha[1] gegebenen Modelle zu berechnen. Die Auswertung für einen Van-der-Waals Kontaktabstand von unter

4.0 Å hat ergeben, dass die erlaubte Dimerabsorption auf ein Aggregat zurückzuführen ist, bei dem die Subchromophore um einen Winkel θ von etwa 60° gegeneinander verschoben sind (siehe Abbildung 8). Ist die Verschiebung zusätzlich durch eine Torsion der Untereinheiten überlagert, so wird das Übergangsverbot gelockert und die zweite Dimerabsorption teilweise erlaubt. Den Berechungen zufolge bleibt der Verschiebewinkel θ beim tordierten Dimer nahezu erhalten, wogegen der Winkel α zwischen 10 und 20° betragen kann. Der Drehwinkel ist nach den vorliegenden Daten von der Rigidität der π-Systeme, aber nicht von der Aggregationskonstante abhängig.

Neben dem Absorptionsverhalten wurden auch die Fluoreszenzeigenschaften der Merocyanine **1** bis **4** untersucht. Dabei konnte das in der Literatur bisher erst für einem Farbstoff[108] belegte Phänomen der Dimer-Emission für die Verbindungen **1** bis **3** nachgewiesen werden. Da aus den spektralen Zerlegungen die genaue Lage der einzelnen Banden exakt bekannt war, gelang es die Konzentrations- und Anregungsbedingungen gezielt zu optimieren und die Emissionsspektren der Monomere und Dimere ohne Überlagerungen separat aufzunehmen. Im Ergebnis findet man bei den Fluoreszenzspektren der Monomere ein für Merocyanine weitgehend typisches Verhalten[96] bezüglich Stokes-Verschiebung und Spiegelbildsymmetrie der Absorptions- und Emissionsbanden. Einen besonders interessanten Aspekt stellt die gezielte Anregung der erlauben und verbotenen Bande dar, wobei man stets das gleiche Fluoreszenzspektrum erhält. Unter Einbeziehung der Vorüberlegungen zur Struktur der Dimere wurde aus diesem Befund geschlossen, dass die Relaxation unabhängig von der Anregungswellenlänge immer bei einem Dimer mit gegeneinander verschobenen und tordierten Untereinheiten als fluoreszierender Spezies endet. Für Aggregate mit diesen Strukturmerkmalen verschwindet das Dipolübergangsmoment für die Fluoreszenz nicht und die Emission stellt einen erlaubten Übergang dar. Auch die Ergebnisse der phasenfluorometrischen Messungen bestätigen diese bereits von Kasha[1] angedeutete Möglichkeit zur Relaxation, durch die signifikante Vergrößerung der Fluoreszenzlebensdauern der Dimere im Vergleich zu den Monomeren infolge der strukturellen Umwandlungsprozesse im Anregungszustand. Zugleich belegen die dynamisch korrelierten Messungen auch, dass es sich tatsächlich um Fluoreszenz und nicht um Phosphoreszenz handelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es für das Zustandekommen von Dimer-Fluoreszenz einerseits wichtig ist, dass das Übergangsverbot gelockert werden kann, aber andererseits die konkurrierenden strahlungslosen Prozesse nicht dominieren. Nur wenn beide

Voraussetzungen erfüllt sind, ist dieses seltene Phänomen wie bei den Farbstoffen **1** bis **3** zu beobachten.

Parallel zu den Experimenten wurden *ab initio* Rechnungen durchgeführt. Vor allem bei der Optimierung der Dimere zeigte sich, dass nur unter Verwendung der MP2-Methode eine überzeugende Darstellung der Bindungsverhältnisse möglich ist, da sie durch Erfassung der Elektronen-Korrelation die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Subchromophoren beschreiben kann. Neben der Gasphase wurden die Berechnungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt um eine den Experimenten äquivalente Datenbasis zu schaffen. Dabei konnte erstmals die Abhängigkeit der Bindungslängenalternanz von der Permittivität des Solvens für das ausgedehnte π-System des Merocyanins **1a** explizit auf MP2-Niveau gezeigt werden. Neben dem elektronischen Grundzustand wurden auch quantenmechanische Untersuchen für den Anregungszustand durchgeführt. Die dabei erzielten Ergebnisse decken sich bis hin zum Resonanzparameter c^2 sehr gut mit den feldkorrigierten physikalischen Eigenschaften, die mit Hilfe von EOAM gewonnen wurden. Für die Absorptionsmaxima der Monomere und Dimere beobachtet man jedoch eine systematische Diskrepanz.

Aus den berechneten Energien wurde erfolgreich versucht eine Vorhersage der Aggregationstendenz für einen gegeben Farbstoff zu treffen. Es hat sich für die unterschiedlichen Modellsysteme bestätigt, dass die experimentell ermittelten freien Standard-Dimerisierungsenergien $\Delta_D G°$ und die berechneten Energiedifferenzen $\Delta_D E_{Solv}$ zu sehr guter Übereinstimmung kommen. Es konnte auf Grundlage dieser Datenbasis ein einfaches Modell zur Beschreibung der Aggregation eines gegebenen Farbstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln hergeleitet werden. Nach diesem Modell ist die Dimerisierungsenergie nur vom Reaktionsfeld und damit im Wesentlichen vom Grundzustands-Dipolmoment des Monomers und der Permittivität des Solvens abhängig. Dieses Konzept stellt insbesondere bei der Optimierung neuartiger Chromophore ein probates Mittel dar, um die Aggregationsneigung in einer Solvensumgebung mit beliebiger Dielektrizitätskonstante bereits vor der Synthese der Verbindung abzuschätzen.

Der Erfolg auf Basis des doch recht groben Modells der dipolaren Aggregation[40, 56] motivierte eine weitergehende Verfeinerung im Hinblick auf die Triebkräfte der Aggregation im letzten Kapitel dieser Arbeit. Dazu wurde zunächst das elektrostatische Potential von Monomeren und Dimeren analysiert. Als Ergebnis daraus steht fest, dass die klassischen

Ansätze aus der Elektrostatik dann problematisch werden, wenn die Molekülstruktur neben dem Push-Pull-Chromophor noch weitere Strukturelemente trägt, welche durch elektrostatische und Dispersionswechselwirkung sowie unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken.

Im Hinblick auf die intermolekulare Dimerisierung von H-Typ wurden mit dieser Arbeit entscheidende Fortschritte erzielt und neue Aspekte aufgezeigt, die direkt in die Syntheseplanung neuer Farbstoffe mit einfließen können. Für zukünftige quantenchemische Berechungen wäre sicherlich die Verwendung größerer Basissätze mit diffusen Funktionen von Vorteil. Weiterhin würde die Möglichkeit zur Durchführung von Frequenzrechnungen auf MP2-Niveau zum einen die thermodynamischen Einflüsse erfassen und zum anderen eine noch bessere Vorhersage der Dimerbildung gestatten.

6. Literaturverzeichnis

[1] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
[2] J. F. Heanue, M. C. Bashaw, L. Hesselink, *Science* **1994**, *265*, 749.
[3] D. Psaltis, F. Mok, *Sci. Amer.* **1995**, *273*, 70.
[4] D. Gabor, *Nature* **1948**, *151*, 777.
[5] R. J. Collier, C. B. Burckhardt, L. H. Lin, *Optical holography*, Academic Press, New York, **1971**.
[6] F. S. Chen, *Journal of Applied Physics* **1967**, *38*, 3418.
[7] N. V. Kukhtarev, **1977**.
[8] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **1979**, *22*, 961.
[9] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii, *Ferroelectrics* **1979**, *22*, 949.
[10] N. V. Kukhtarev, V. V. Markov, S. G. Odulov, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **1980**, *50*, 1905.
[11] W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev. 1994* **1994**, *94*, 127.
[12] Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, M. K. Casstevens, *AdV. Mater.* **1996**, *8*, 111.
[13] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 585.
[14] K. Meerholz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 981.
[15] K. Sutter, P. Günter, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, *7*, 2274.
[16] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *Phys. Rev.Lett.* **1991**, *66*, 1846.
[17] K. Meerholz, B. L. V. Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Nature* **1994**, *371*, 497.
[18] O. Zobel, M. Eckl, P. Strohriegl, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 911.
[19] A. M. Cox, D. Blackburn, D. P. West, T. A. King, F. A. Wade, D. A. Leigh, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2801.
[20] K. Meerholz, R. Bittner, Y. D. Nardin, C. Bräuchle, E. Hendrickx, B. L. Volodin, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1043.
[21] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew.Chem.* **1997**, *109*, 2933.
[22] K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, R. Wortmann, F. Würthner, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 4.
[23] F. Würthner, C. Legrand, E. Mecher, K. Meerholz, R. Wortmann, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 252.
[24] K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 1803.
[25] M. Döbler, C. Weder, P. Neuenschwander, U. W. Suter, S. Follonier, C. Bosshard, P. Günter, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6184.
[26] S. Schloter, U. Hofmann, K. Hoechstetter, G. Bäuml, D. Haarer, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 2560.
[27] M. S. Bratcher, M. S. DeClue, A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, B. R. Smith, W. E. Moerner, J. S. Siegel, *J. Am Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9680.

[28] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, D. M. Burland, *Science* **1996**, *274*, 1182.
[29] M. Grasruck, A. Schreiber, U. Hofmann, S. Zilker, A. Leopold, S. Schloter, C. Hohle, P. Strohriegl, D. Haarer, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 16543.
[30] C. Hohle, U. Hofmann, S. Schloter, M. Thelakkat, P. Strohriegl, D. Haarer, S. J. Zilker, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2205.
[31] G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3358.
[32] G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, M. R. Wasielewski, *Science* **1996**, *270*, 1794.
[33] I. C. Khoo, H. Li, Y. Liang, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 1723.
[34] F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2810.
[35] M. Redi-Abshiro, Dissersation, Technische Universität Kaiserslautern **2003**.
[36] R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, U. Rösch, S. Yao, F. Würthner, *Proc. SPIE* **2002**, *4802*, 1.
[37] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **1994**, *11*, 320.
[38] R. Wortmann, U. Rösch, M. Redi-Abshiro, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed. 42* **2003**, 2080.
[39] M. Dörr, R. Zentel, R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, J. Wichern, S. Zippel, B. P, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1454.
[40] F. Würthner, S. Yao, T. Debaerdemaeker, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9431.
[41] R. Hagen, O. Zobel, O. Sahr, M. Biber, M. Eckl, P. Strohriegel, C.-D. Eisenbach, D. Haarer, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 3162.
[42] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1978.
[43] F. Würthner, S. Yao, U. Beginn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3247.
[44] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moyan, P. M. Lundquist, R. G. DeVole, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10637.
[45] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 17.
[46] S. Beckmann, K.-H. Etzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mat.* **1999**, *11*, 536.
[47] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
[48] M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, M. Blanchard-Desce, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 531.
[49] S. R. Marder, L.-T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Sjindhoij, *Science* **1994**, *263*, 511.
[50] C. B. Gorman, S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci* **1993**, *90*, 11297.
[51] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103.
[52] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703.
[53] M. Maslak, A. Chopra, C. R. Moylan, R. Wortmann, S. Lebus, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1471.
[54] S. Dähne, *Chimica* **1991**, *45*, 288.
[55] S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Bredas, B. M.Pierce, *Science* **1994**, *338*, 511.
[56] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054.
[57] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 563.
[58] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009.

[59] E. E. Jelley, *Nature* **1937**, *139*, 631.
[60] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 212.
[61] G. Scheibe, L. Kandler, *Naturwissenschaften* **1938**, *24/25*, 412.
[62] G. Scheibe, (Ed.: W. Foerst), VCH, Weinheim, **1966**, p. 109.
[63] J. Franck, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 861.
[64] J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17.
[65] J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 1276.
[66] R. Peierls, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1932**, *13*, 905.
[67] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721.
[68] E. G. McRae, M. Kasha, *Physical Processes in Radition Biology*, Academic Press, New York, **1964**.
[69] M. Kasha, *Radiation Res.* **1963**, *20*, 55.
[70] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York, **1962**.
[71] K. K. Rohatgi-Muskerjee, *Indian J. Chem. Sect. A.* **1992**, *31*, 500.
[72] K. Patil, R. Pawar, P. Pandurang-Talap, *PCCP* **2000**, *2*, 4313.
[73] W. T. Simpson, D. L. Peterson, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 588.
[74] D.S.McClure, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 59.
[75] R. Coffman, D. S. McClure, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 48.
[76] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing*, 2 ed., Cambridge University Press, **1992**.
[77] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 195.
[78] R. Wortmann, S. Lebus, H. Reis, A. Grabowska, K. Kownacki, S. Jarosz243, *Chem. Phys.* **1999**, *295*.
[79] A. Einstein, *Physik. Z.* **1917**, *18*, 121.
[80] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814.
[81] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2. ed., Kluwer Academic/Plenum, New York, **1999**.
[82] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1990**.
[83] W. Baumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 231.
[84] W. Baumann, *Determination of dipole moments in ground and excited states, Vol. 3b*, Wiley, New York, **1989**.
[85] R. Böhm, Dissertation, Universität Mainz **1981**.
[86] R. Matschiner, Dissersation, Technische Universität Kaiserslautern **2000**.
[87] K. D. Loosen, Diplomarbeit, Universität Mainz **1975**.
[88] *Gaussian 03*, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. M. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. L. G. Liu, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2004**.
[89] *Borland Delphi Professional*, Version 5.0 (Kompilierung 5.62), Inprise Corporation **1999**.

[90] F. Würthner, S. Yao, R. Wortmann, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, *83*, 186.
[91] P. Muskerjee, A. K. Ghosh, *J. Am Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6419.
[92] R.Wortmann, M. Redi-Abshiro, U.Rösch, S. Yao, F. Würthner, *Proc. SPIE* **2002**, *4802*, 1.
[93] W. Liptay, *Naturforsch.* **1960**, *15*, 1072.
[94] W. Liptay, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 177.
[95] W. Liptay, R. Wortmann, H. Schaffrin, O. Burkhard, W. Reitinger, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1988**, *120*, 429.
[96] U. Rösch, Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern **2001**.
[97] R. Wortmann, A. Gebhard, S. Yao, *unveröffentliche Ergebnisse*.
[98] R. Steiger, R. Kitzing, P. J. Junod, *Photogr. Sci.* **1973**, *21*, 107.
[99] D. L. Smith, *Photogr. Sci.* **1974**, *18*, 309.
[100] J. E. Maskasky, *Langmuir* **1991**, *7*, 407.
[101] S. Kirstein, H. Möhwald, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 408.
[102] D. Bernik, E. Tymczyszyn, M. E. Daraio, R. M. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1999**, *70*, 40–48.
[103] N. M. Speirs, W. J. Ebenezer, A. C. Jones, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *76*, 247–251.
[104] M. E. Daraio, E. S. Román, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2601–2614.
[105] S. Fitzgerald, C. Farren, C. F. Stanley, A. Beeby, M. R. Bryce, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 581–587.
[106] D. G. Whitten, K. Liang, M. S. Farahat, J. Perlstein, K.-Y. Law, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 830.
[107] D. G. Whitten, H. Chen, M. S. Farahat, K.-Y. Law, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2584.
[108] D. G. Whitten, R. J. Lachicotte, T. L. Penner, J. Perlstein, *J. Am Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8146.
[109] C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I. H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krämer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12950.
[110] G. Scheibe, E. Daltrozzo, O. Wörz, *Z. phys. Chem.* **1968**, *7*, 64.
[111] T. Förster, K. Kasper, *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 976.
[112] T. V. Ivanova, G. A. Svesnikov, *Optics and Spectroscopy* **1962**, *12*, 325.
[113] E. Döller, T. Förster, *Z. Phys. Chem.* **1962**, *31*, 274.
[114] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Nature* **1962**, *194*, 442.
[115] J. Michl, V. Bonacic-Koutecky, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York, **1990**.
[116] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker, T. Rehm, *Z. Naturforsch. A* **1982**, *37*, 1369.
[117] F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 597.
[118] E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. London* **1936**, *157A*, 70.
[119] L. D. Maeyer, *Methods Enzymol.* **1969**, *16*, 80.
[120] E. M. Eyring, P. Hemmes, *Tech. Chem. (N. Y.)* **1986**, *6*, 219.
[121] G. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4021.
[122] R. Dragsten, W. W. Webb, *Biochemistry* **1978**, *17*, 5228.
[123] W. Liptay, T. Rehm, D. Wehning, L. Schanne, W. Baumann, W. Lang, *Z. Naturforsch. A* **1982**, *37*, 1427.
[124] R. Wortmann, U. Rösch, M. Redi-Abshiro, F. Würthner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2126.
[125] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9730.
[126] W. Liptay, *Excited States* **1974**, *1*, 129.
[127] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.

[128] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
[129] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275.
[130] M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122.
[131] S. Saebo, J. Almlof, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83.
[132] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1979**, *13*, 325.
[133] N. C. Handy, H. F. S. III, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5031.
[134] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864.
[135] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
[136] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1989**.
[137] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, *B45*, 13244.
[138] A. Ricca, C. W. B. Jr., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9003.
[139] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
[140] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
[141] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
[142] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206.
[143] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976.
[144] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2193.
[145] G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
[146] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
[147] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
[148] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
[149] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41.
[150] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
[151] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
[152] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
[153] M. Head-Gordon, D. Maurice, M. Oumi, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 114.
[154] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 21.
[155] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135.
[156] M.Cossi, G.Scalmani, N.Rega, V.Barone, *J. Comput. Chem* **2003**, *24*, 669.
[157] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
[158] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
[159] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
[160] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
[161] M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
[162] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.
[163] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253.
[164] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 404.
[165] B. Mennucci, J.Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151.
[166] E. Silla, I. Tunon, J. L. Pascual-Ahuir, *J. Comp. Chem.* **1994**, *15*, 1127.
[167] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
[168] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5631.
[169] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *24*, 105.
[170] A. Meunier, B. Levy, G. Berthier, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *29*, 49.
[171] H. B. Jansen, P. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *40*, 3.
[172] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Vol. 2*, VCH, Weinheim, **1990**.

[173] W. Baumann, *Vol. 3B* (Eds.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**.
[174] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
[175] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 911.
[176] O. Tapia, O. Goscinski, *Mol. Physics* **1975**, *29*, 1653.
[177] W. Liptay, *Z. Naturforsch. A* **1965**, *20*, 1441.
[178] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
[179] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1736.
[180] E. N. Baker, R. E. Hubbard, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1984**, *44*, 97.
[181] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, New York, **1991**.
[182] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, **1997**.
[183] G. S. Desiraju, T., *The Weak Hydrogen bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
[184] T. Steiner, G. Koellner, *J. Mol. Biol.* **2001**, *305*, 535.
[185] M. S. Weiss, *Trends Biochem. Sci.* **2001**, *26*, 521.
[186] M. Brandl, M. S. Weiss, A. Jabs, J. Sühnel, R. Hilgenfeld, *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357.
[187] T. Steiner, M. Tamm, A. Grzegorzewski, M. Schulte, N. Veldman, A. M. M. Schreurs, J. A. Kanters, J. Kroon, J. van der Maas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *2*, 2441.
[188] Z. S. Derewenda, L. Lee, U. Derewenda, *J. Mol. Biol.* **1995**, *252*, 248.
[189] T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallog. Sect. D.* **1993**, *49*, 592.
[190] Z. S. Derewenda, U. Derewenda, P. Kobos, *J. Mol. Biol.* **1994**, *241*, 83.
[191] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, **1993**, *22*, 397.
[192] U. Kock, P. L. A. Popelier, *J. Phys Chem.* **1995**, *99*, 9747.
[193] P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1873.
[194] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
[195] P. Hobza, J. Chocholousova, V. Spirko, *PCCP* **2004**, *6*, 37.
[196] Y. In, H. Ohishi, T. Ishida, Y. Igarashi, *Chem. Comm.* **2003**, *14*, 1692.
[197] K. Oku, H. Watanabe, M. Kubota, S. Fukuda, M. Kurimoto, Y. Tsujisaka, M. Komori, Y. Inoue, M. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12739.
[198] H.-C. Chang, J.-C. Jiang, S. H. Lin, N.-H. Weng, M.-C. Chao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3215.

7. Anhang

7.1 Spektren zu Kapitel 4.1

7.1.1 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren

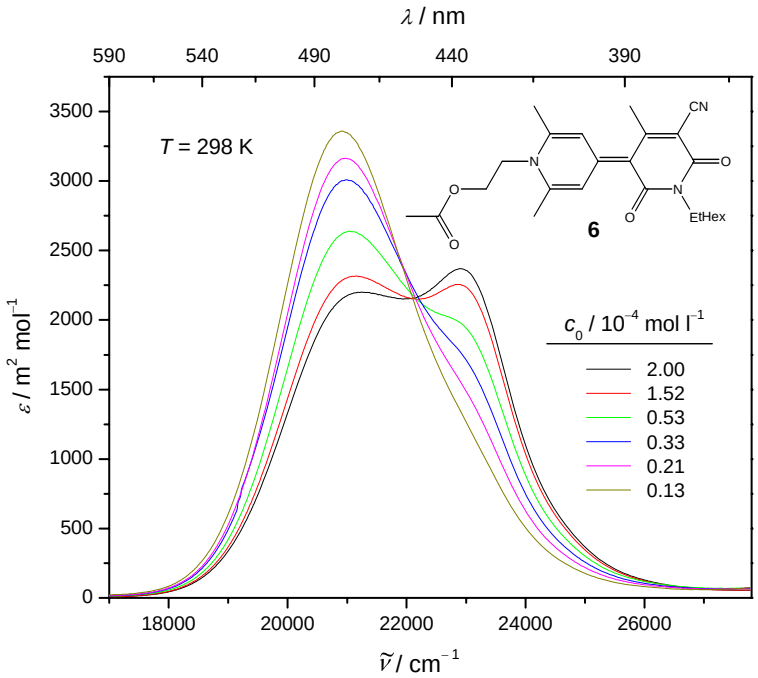


Abbildung 81: Absorptionsspektren von **6** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

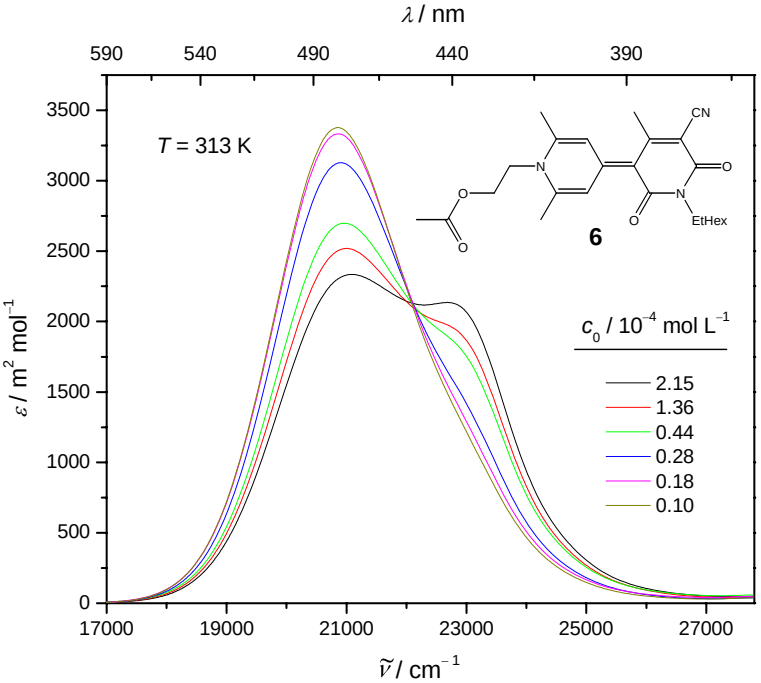


Abbildung 82: Absorptionsspektren von **6** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

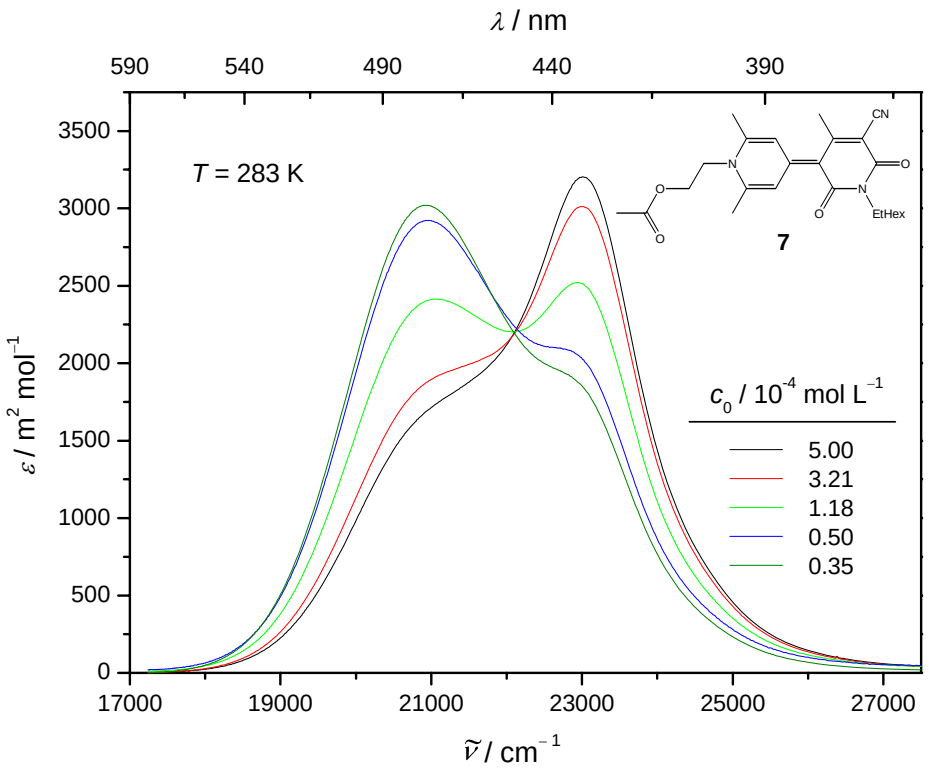


Abbildung 83: Absorptionsspektren von **7** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

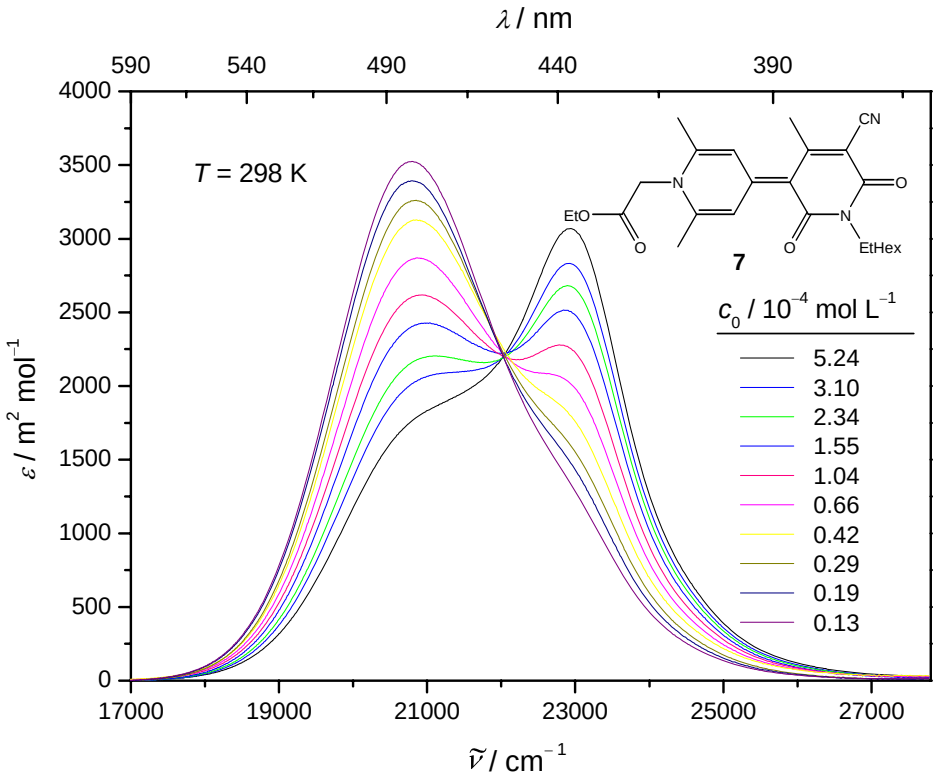


Abbildung 84: Absorptionsspektren von **7** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

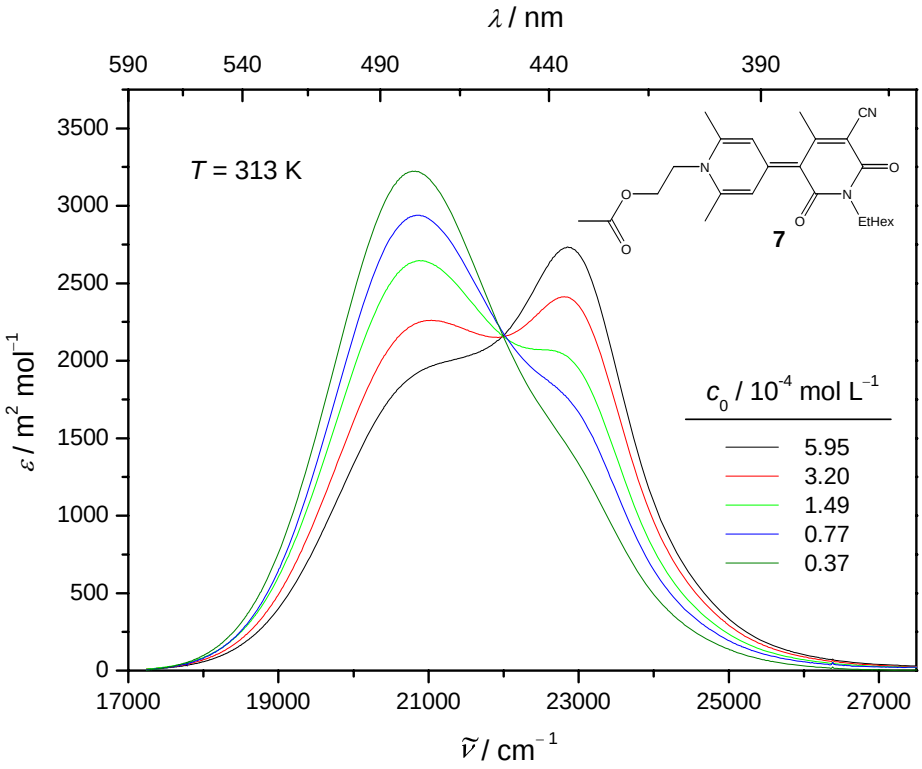


Abbildung 85: Absorptionsspektren von **7** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

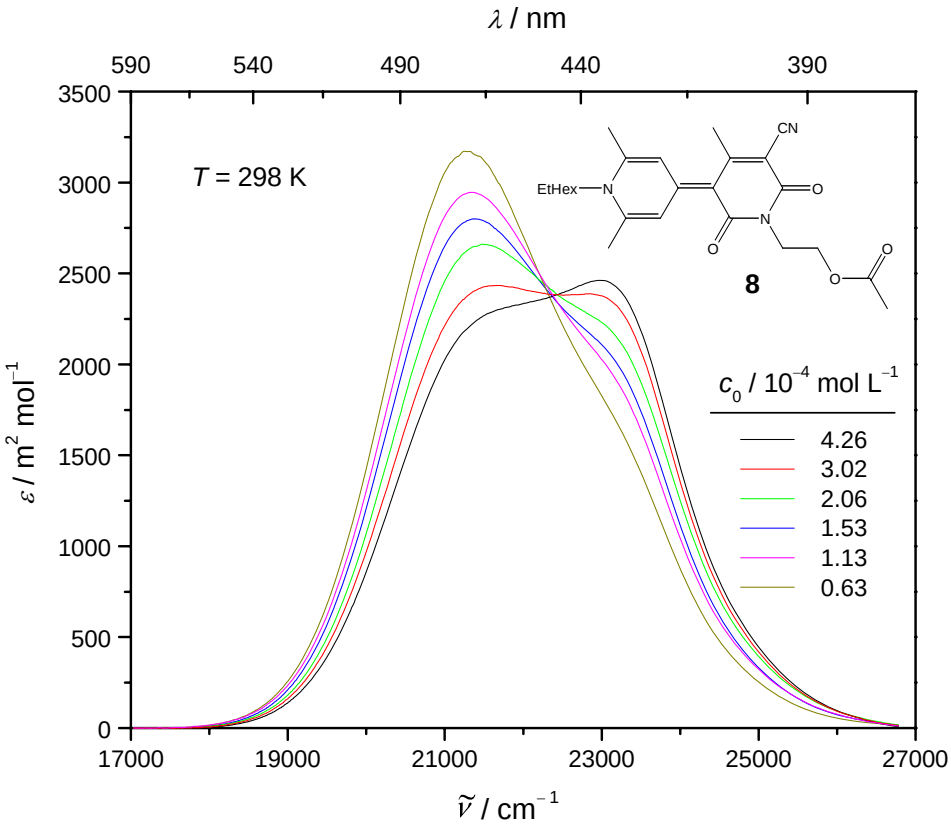


Abbildung 86: Absorptionsspektren von **8** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

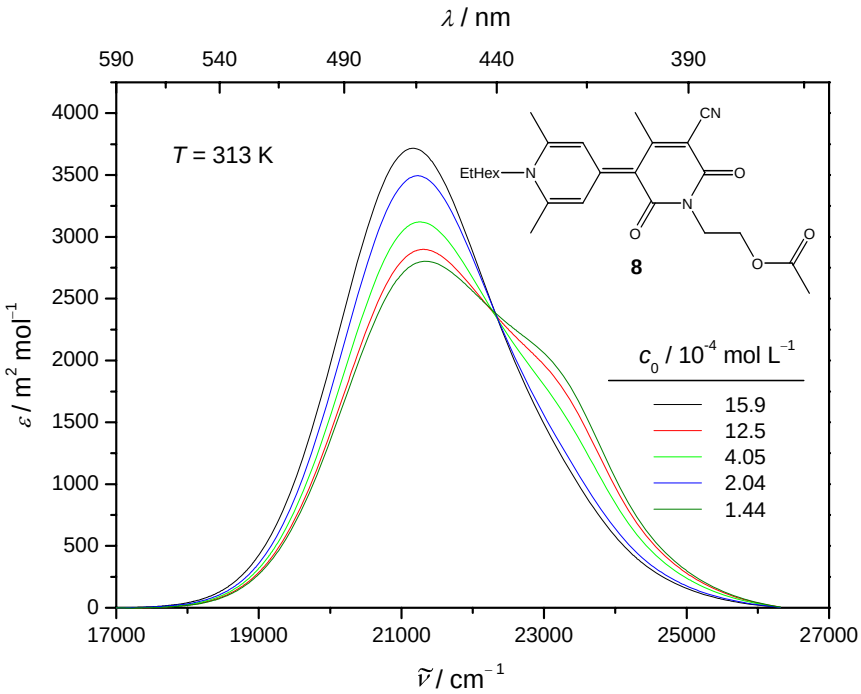


Abbildung 87: Absorptionsspektren von **8** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

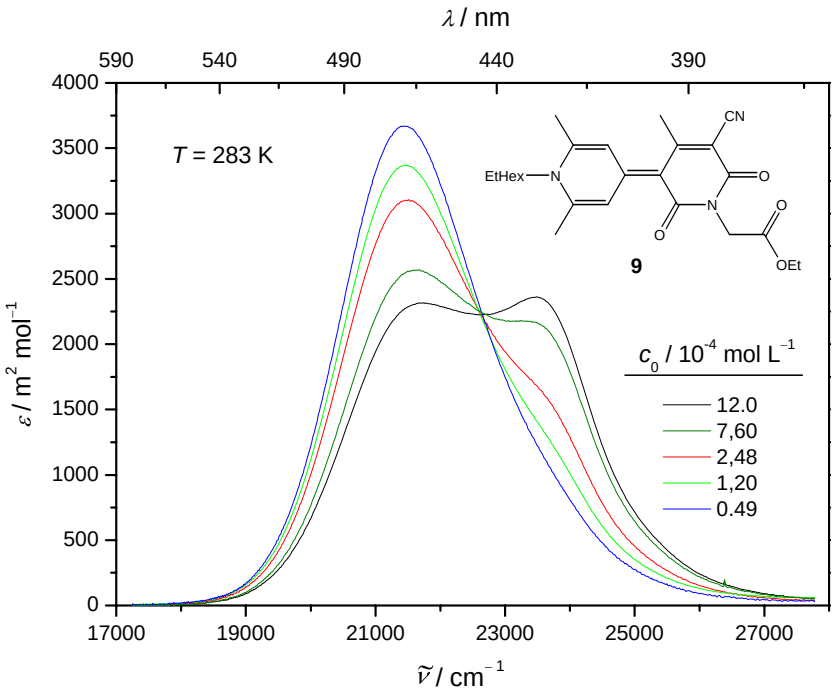


Abbildung 88: Absorptionsspektren von **9** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

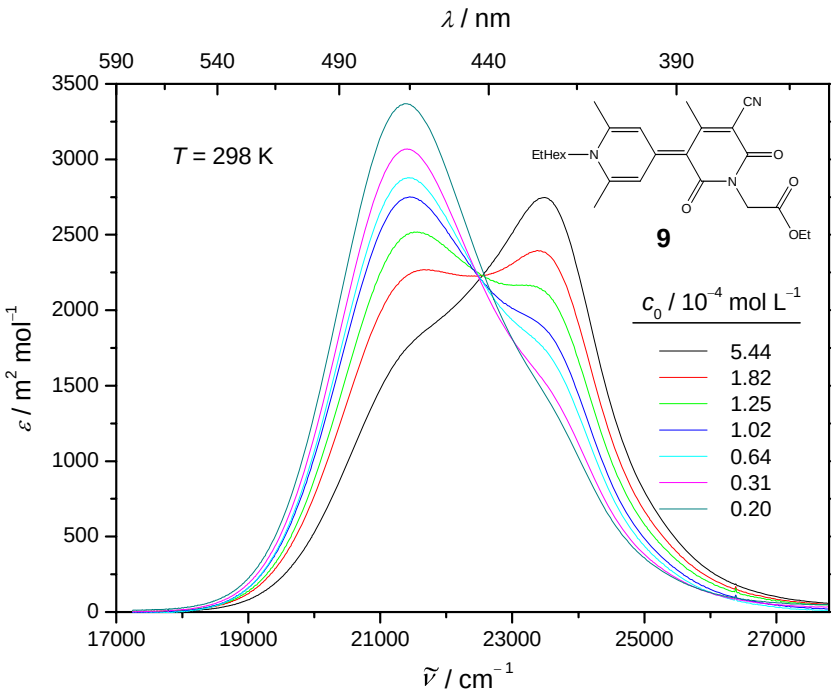


Abbildung 89: Darstellung der Absorptionsspektren von **9** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen im Lösungsmittel Dioxan.

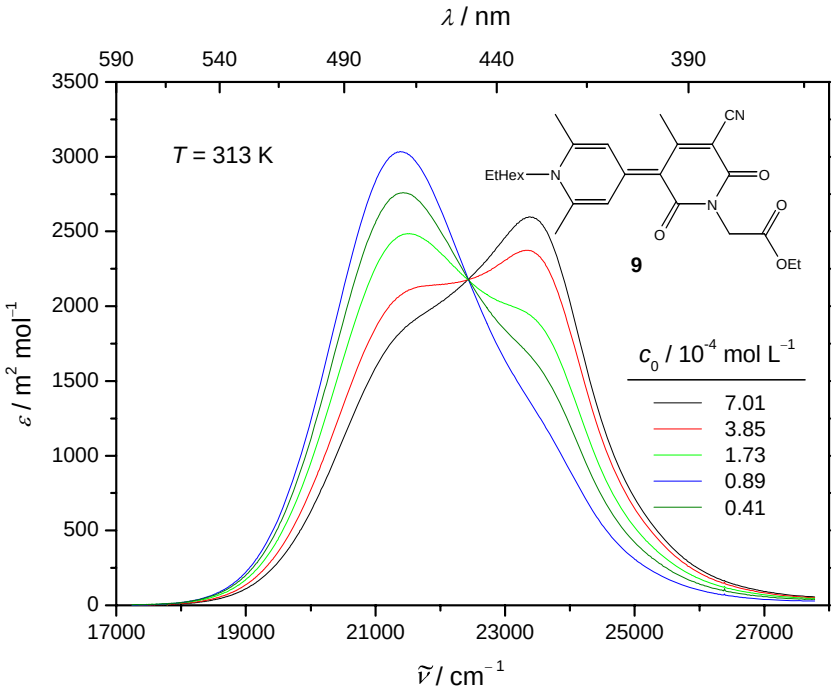


Abbildung 90: Darstellung der Absorptionsspektren von **9** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen im Lösungsmittel Dioxan bei 313 K.

7.1.2 Elektrooptische Absorptionsspektren

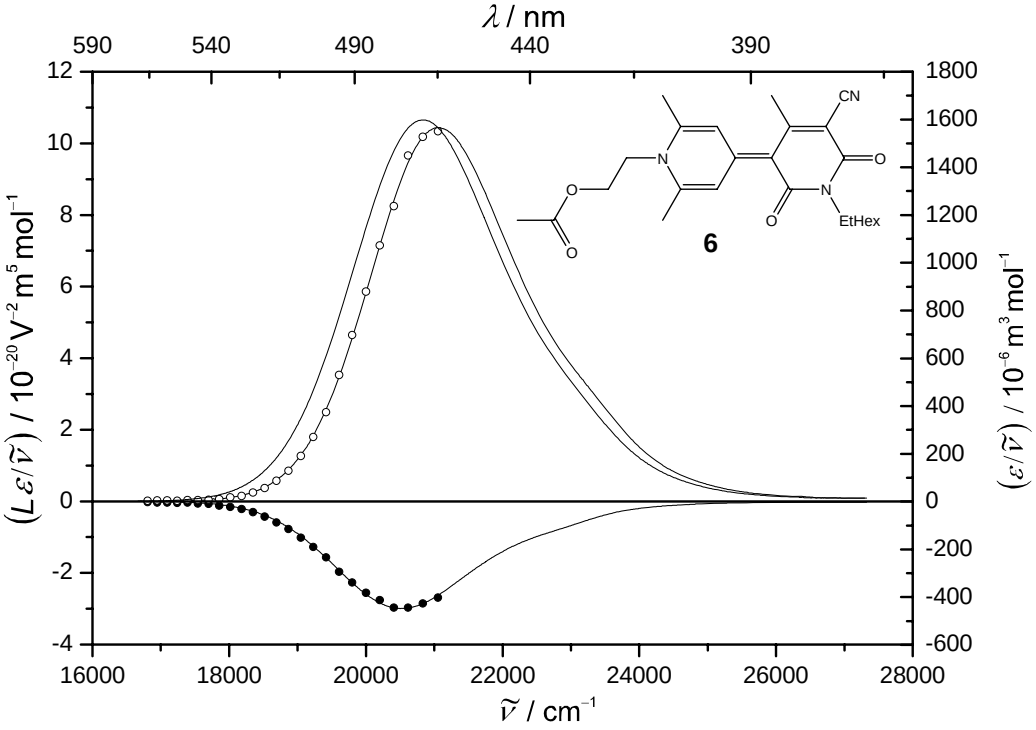


Abbildung 91: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **6** in Dioxan bei $T = 298$ K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

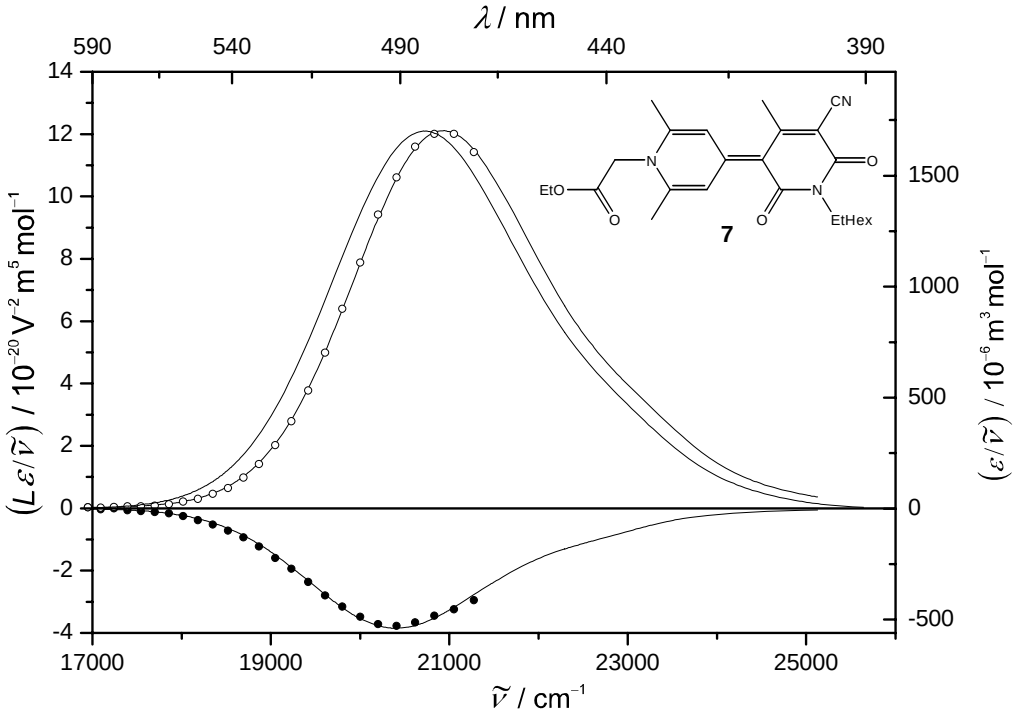


Abbildung 92: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **7** in Dioxan bei $T = 298$ K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

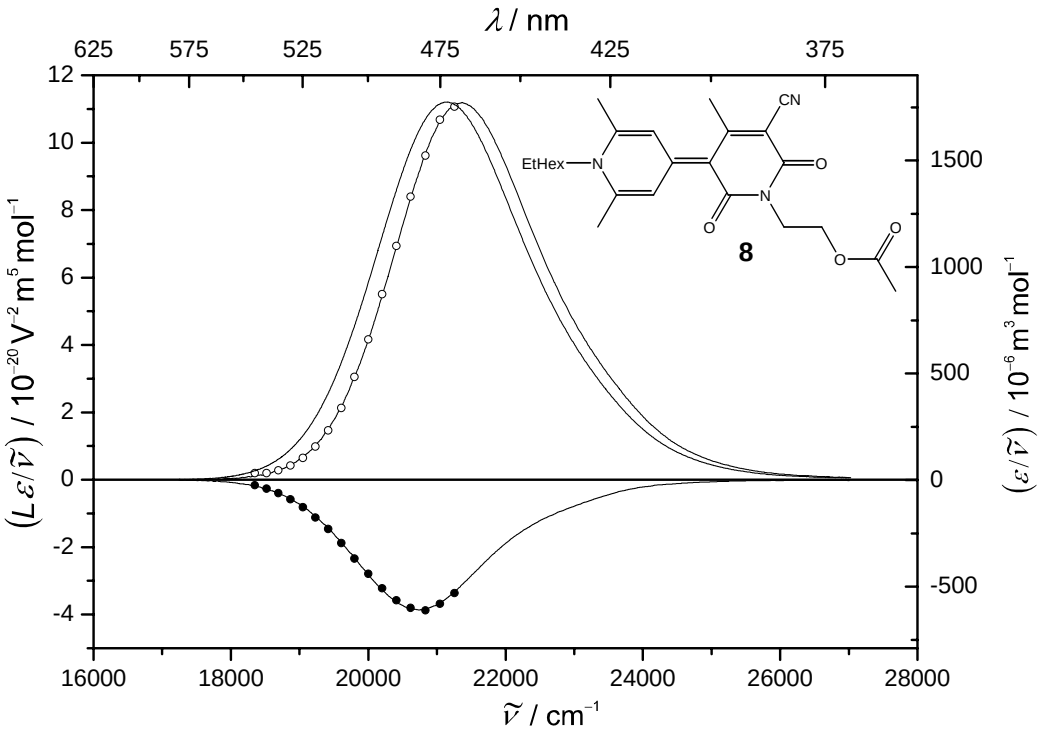


Abbildung 93: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **8** in Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

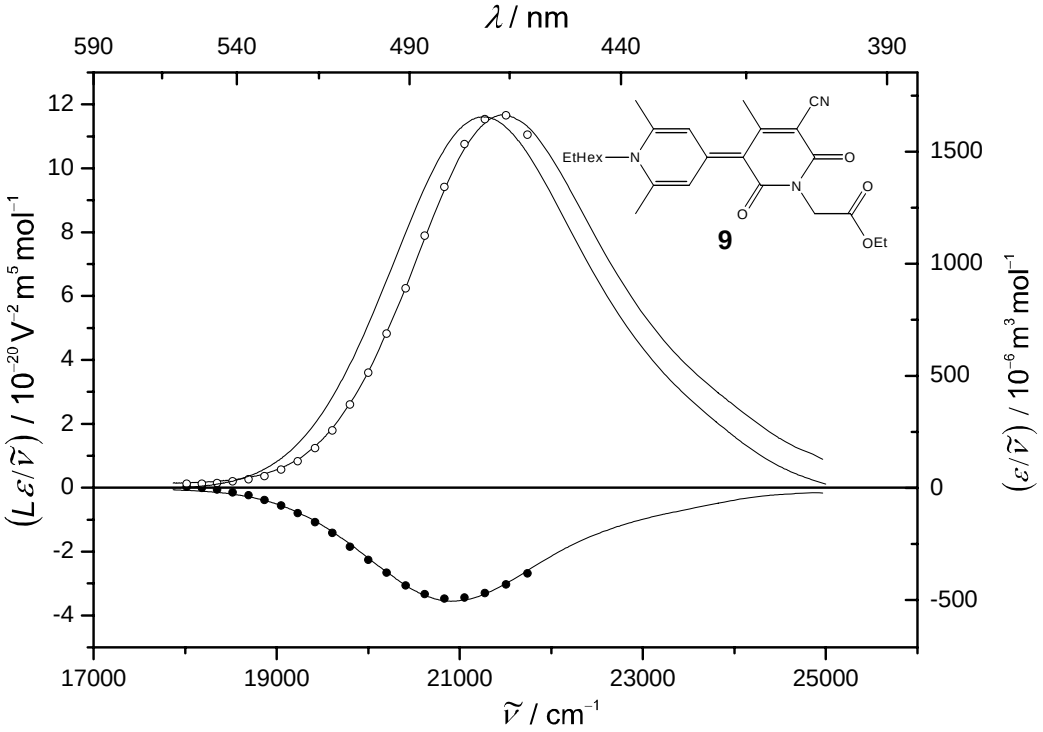


Abbildung 94: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **9** in Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

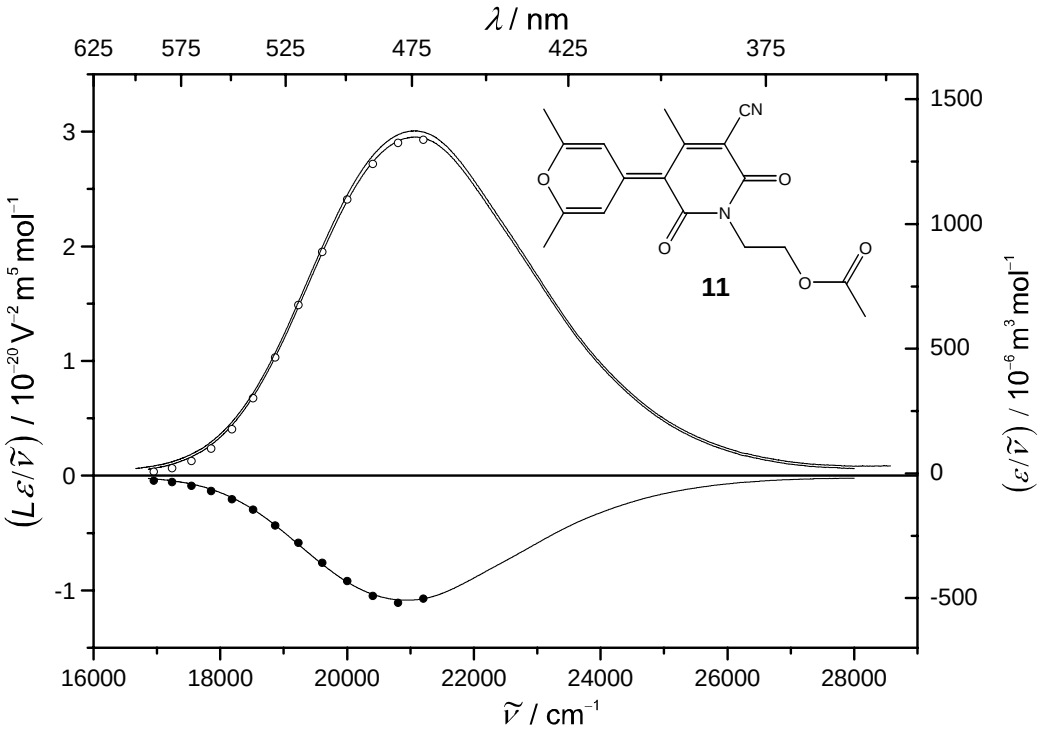


Abbildung 95: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **11** in Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

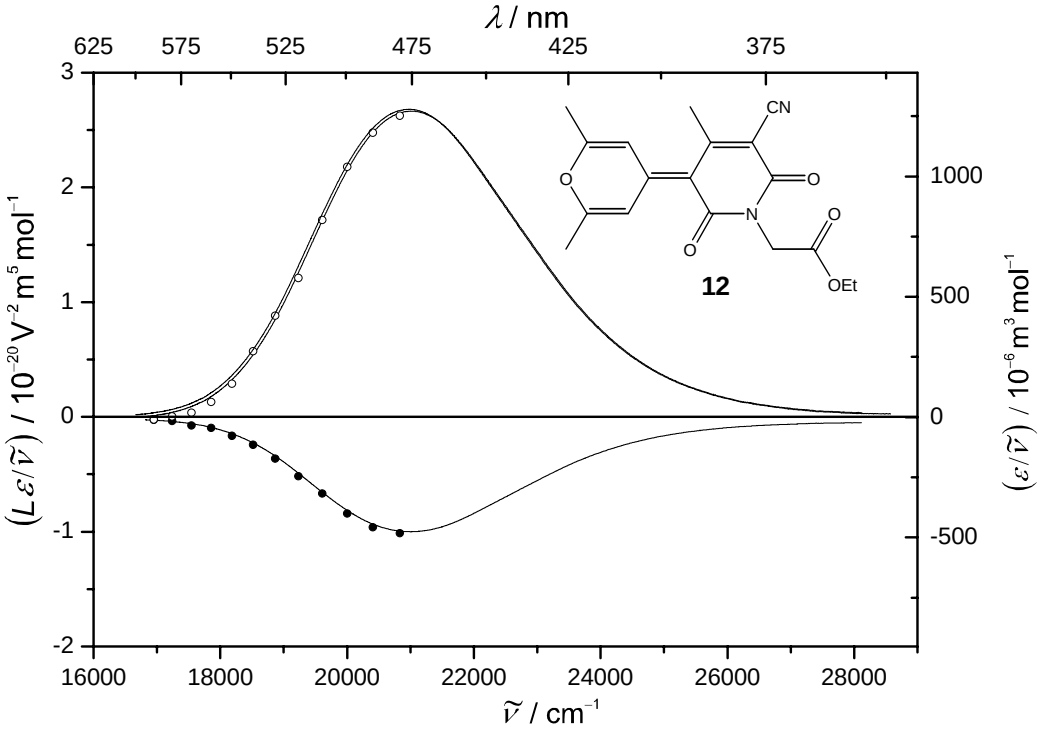


Abbildung 96: Optisches ($\varepsilon / \tilde{\nu}$) und elektrooptisches Absorptionsspektrum ($L\varepsilon / \tilde{\nu}$) von **12** in Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die experimentellen Messpunkte für parallele (○: φ = 0°) und senkrechte Polarisation (●: φ = 90°) sowie die zugehörigen Spektren als Ergebnis der nichtlinearen Regression.

7.1.3 Stationäre Fluoreszenzspektren

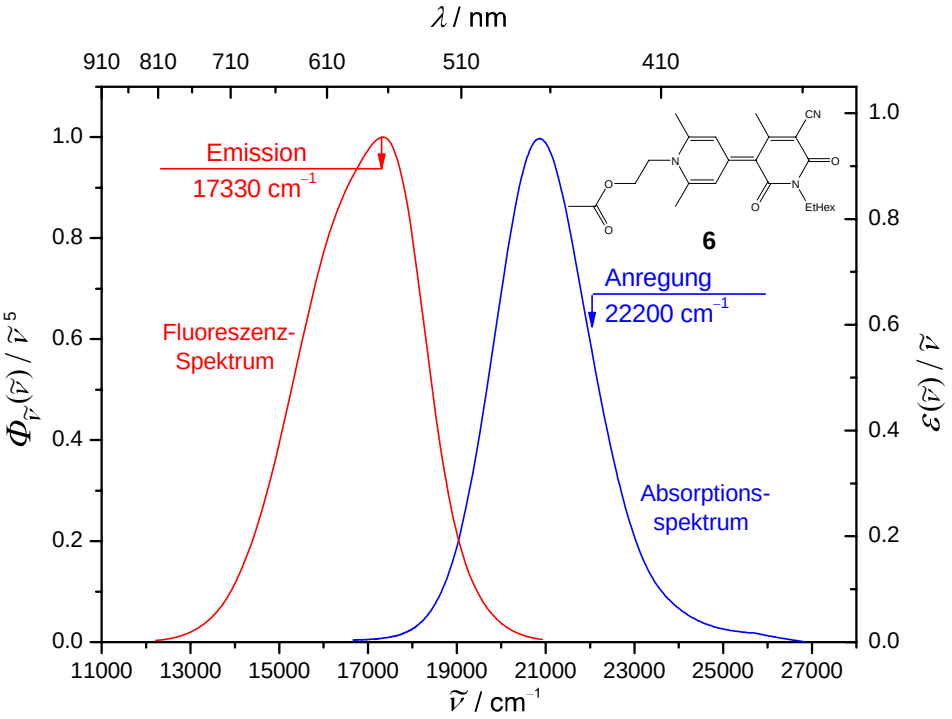


Abbildung 97: Normierte optische Spektren von **6** in Dioxan bei 298K. Dargestellt sind das Emissionsspektrum und das durch Anpassung erhaltene Monomerspektrum.

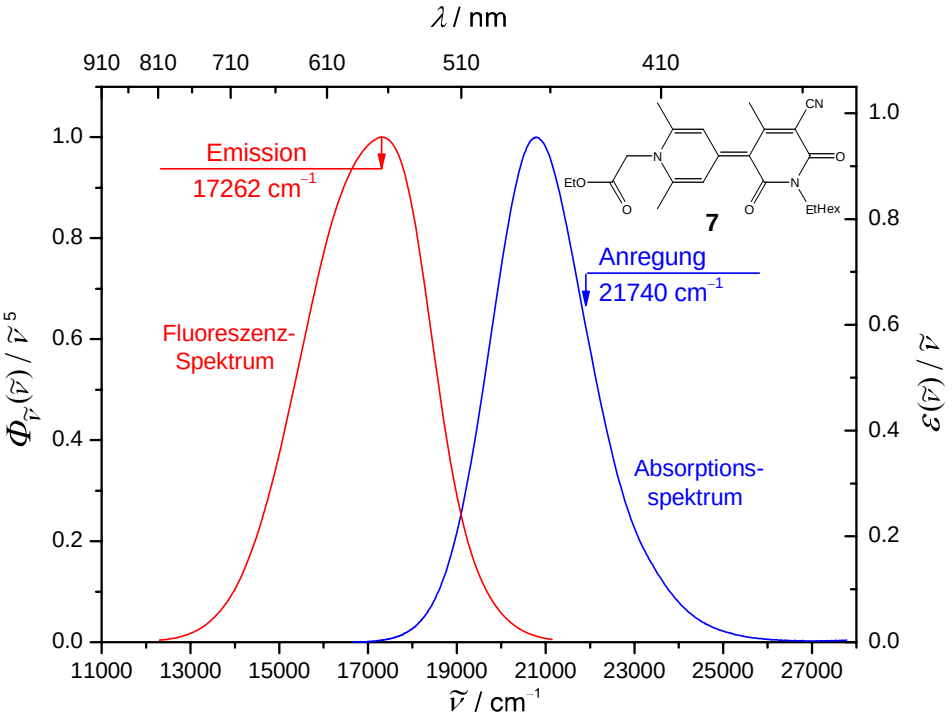


Abbildung 98: Normierte optische Spektren von **7** in Dioxan bei 298K. Dargestellt sind das Emissionsspektrum und das durch Anpassung erhaltene Monomerspektrum.

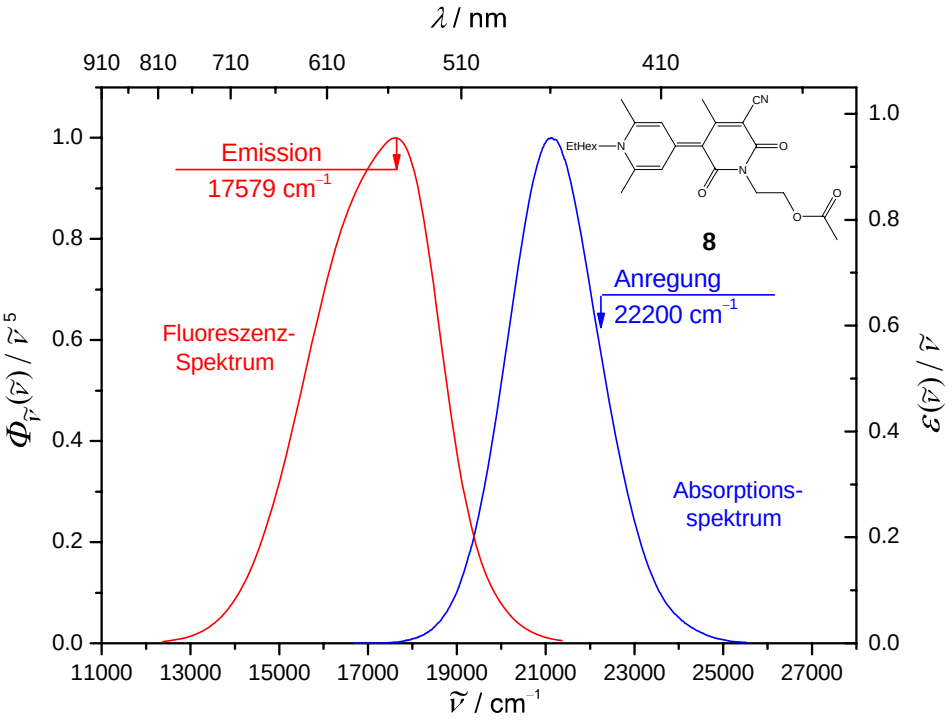


Abbildung 99: Normierte optische Spektren von **8** in Dioxan bei 298K. Dargestellt sind das Emissionsspektrum und das durch Anpassung erhaltene Monomerspektrum.

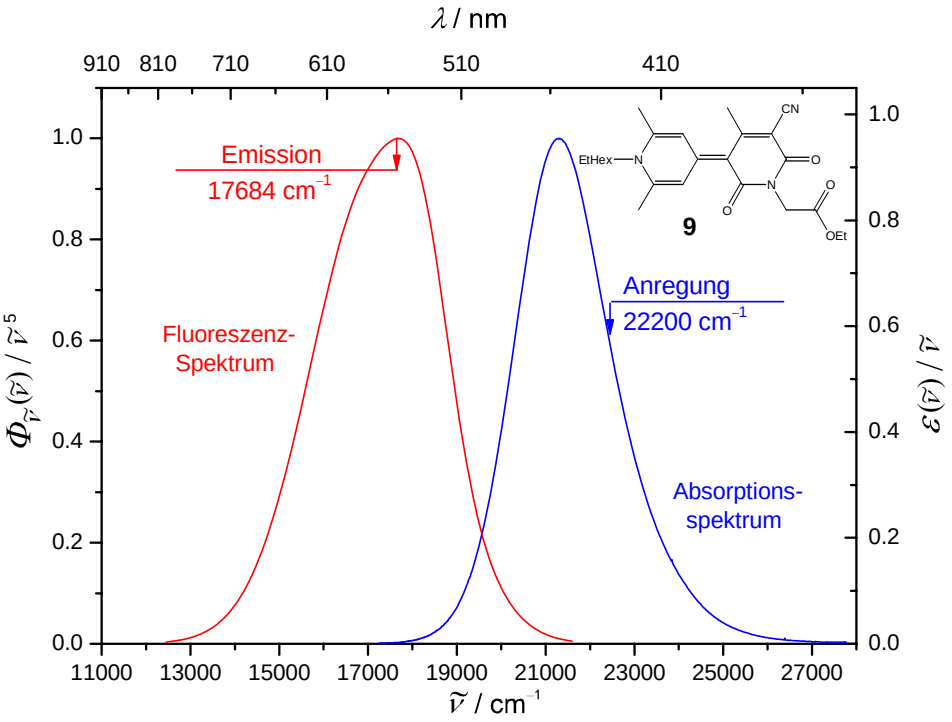


Abbildung 100: Normierte optische Spektren von **9** in Dioxan bei 298K. Dargestellt sind das Emissionsspektrum und das durch Anpassung erhaltene Monomerspektrum.

7.1.4 Fluoreszenzlebensdauermessungen

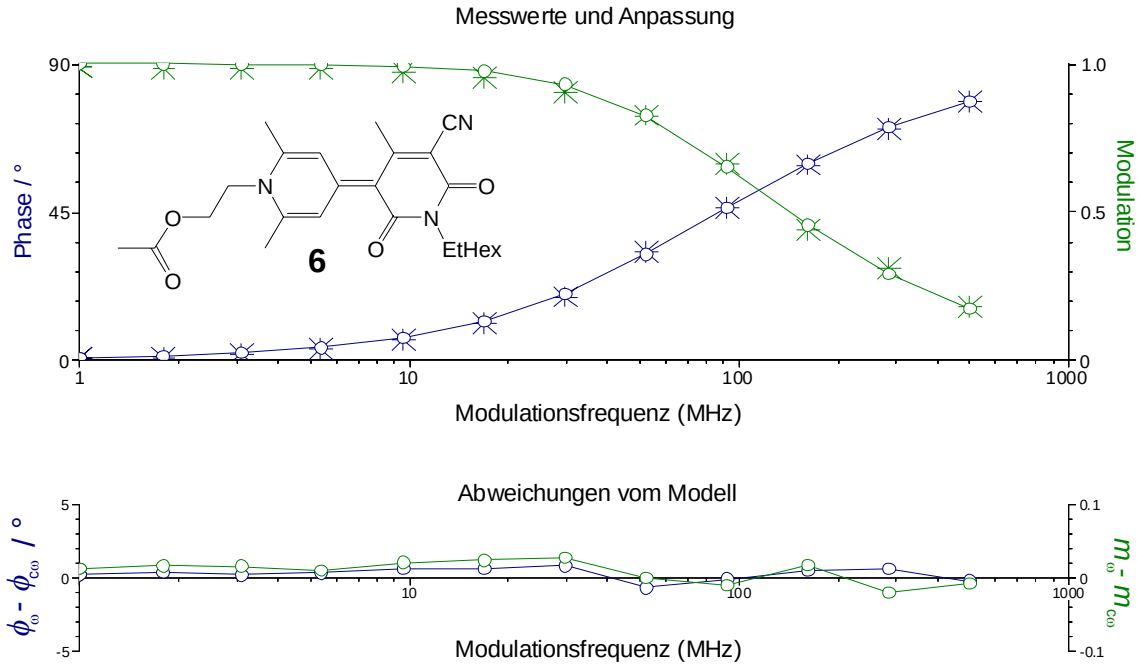


Abbildung 101: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (✳) und Modulation (✳) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom Modell der einfach-exponentiellen Abnahme der Lebensdauer als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

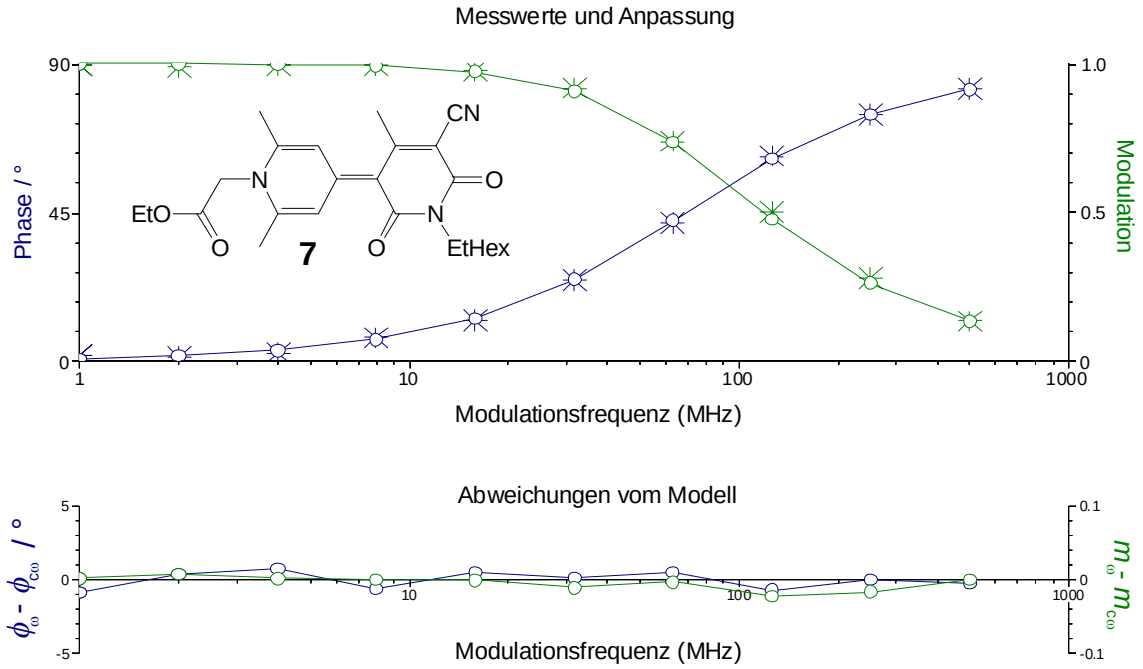


Abbildung 102: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (✳) und Modulation (✳) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom Modell der einfach-exponentiellen Abnahme der Lebensdauer als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

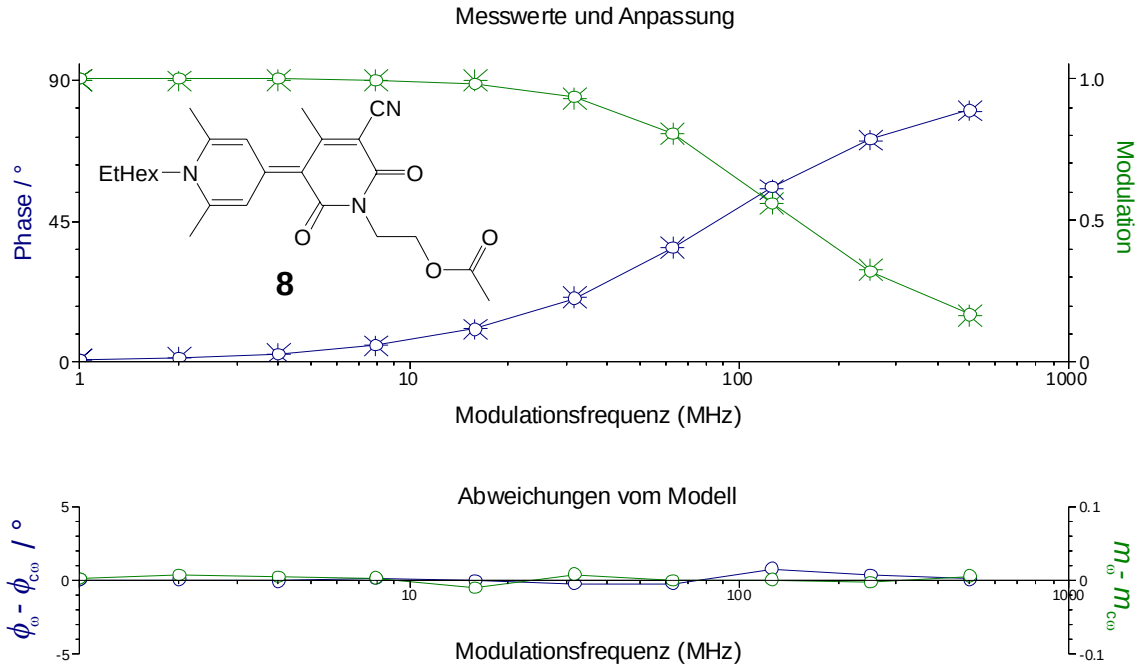


Abbildung 103: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (✳) und Modulation (✳) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom Modell der einfach-exponentiellen Abnahme der Lebensdauer als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

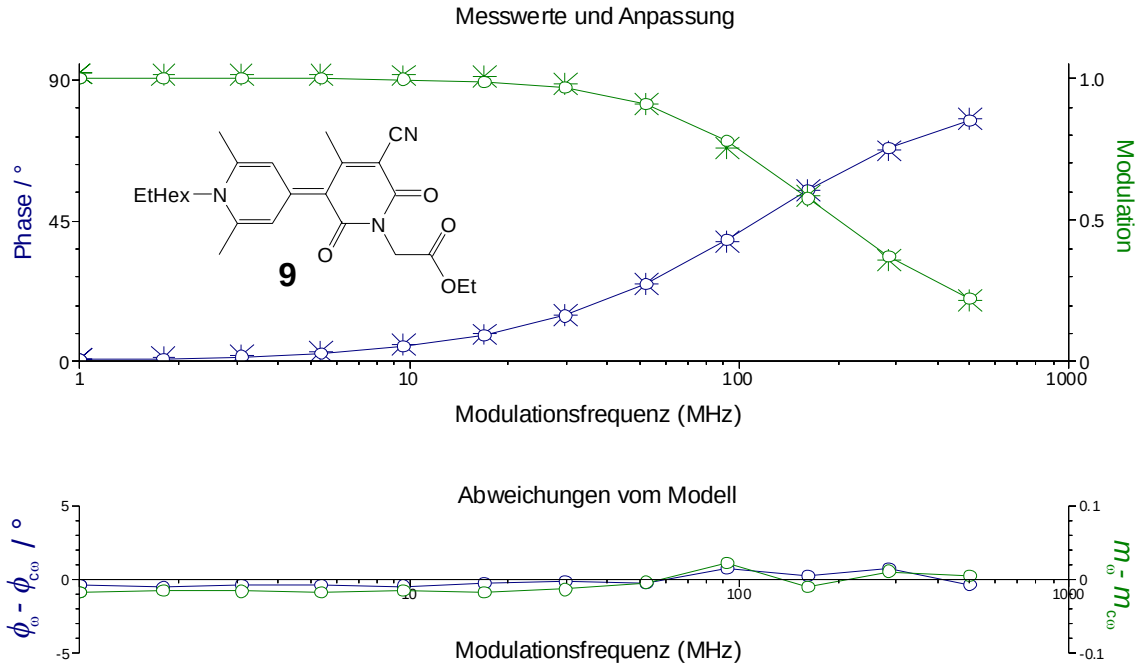


Abbildung 104: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (✳) und Modulation (✳) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom Modell der einfach-exponentiellen Abnahme der Lebensdauer als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

7.2 Anhang zu Kapitel 4.2

7.2.1 Temperatur- und konzentrationsabhängige UV/Vis-Spektren

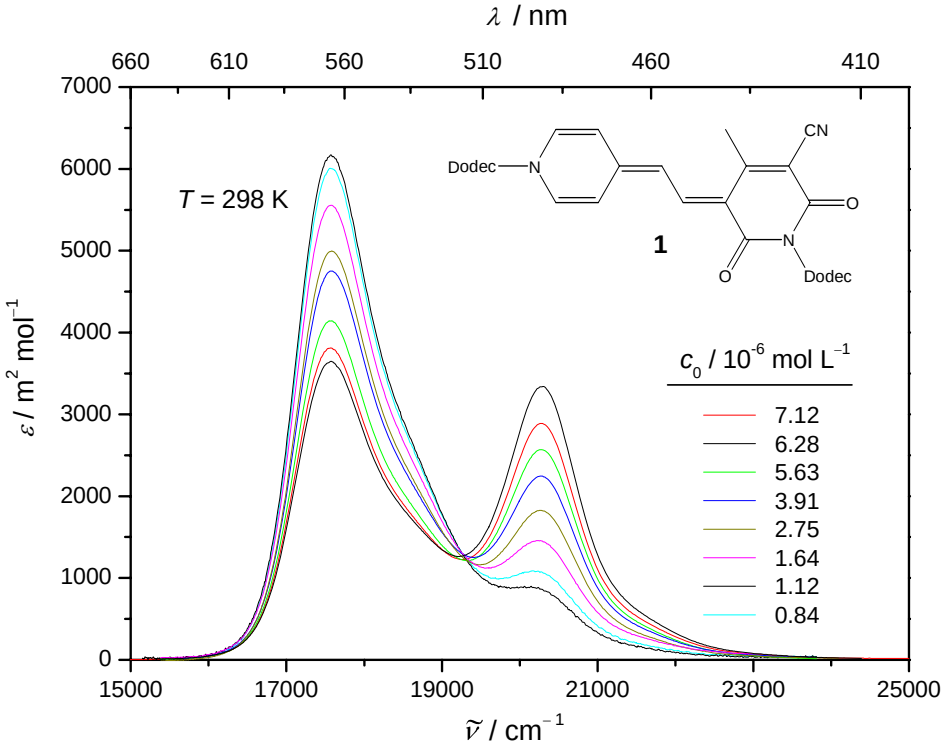


Abbildung 105: Absorptionsspektren von **1** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

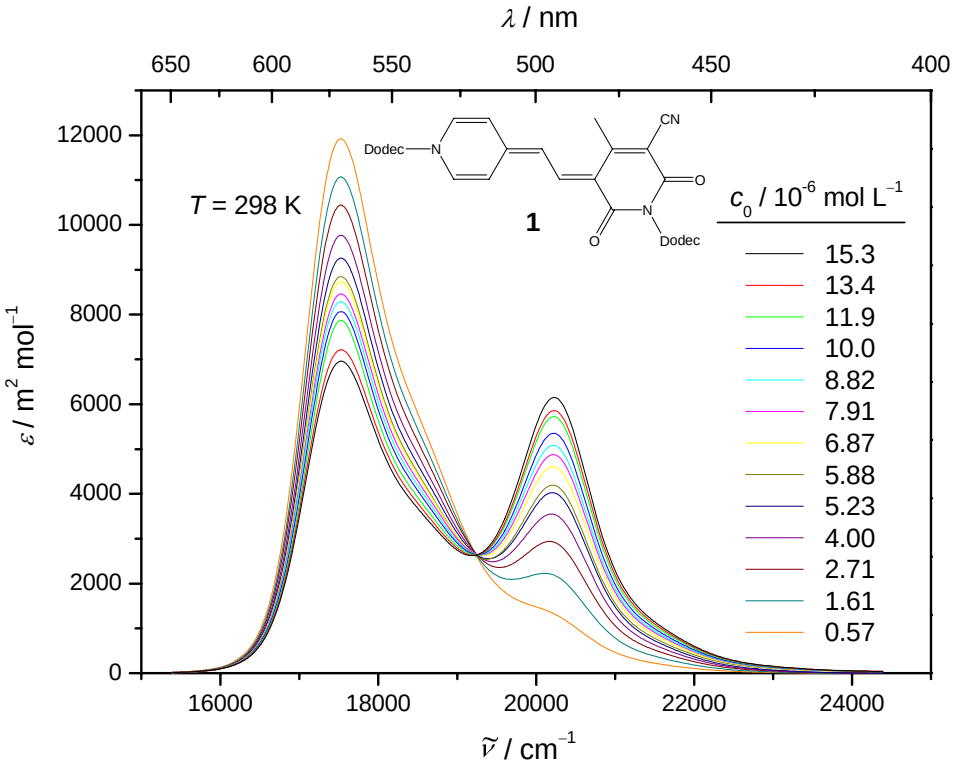


Abbildung 106: Absorptionsspektren von **1** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan bei 313K.

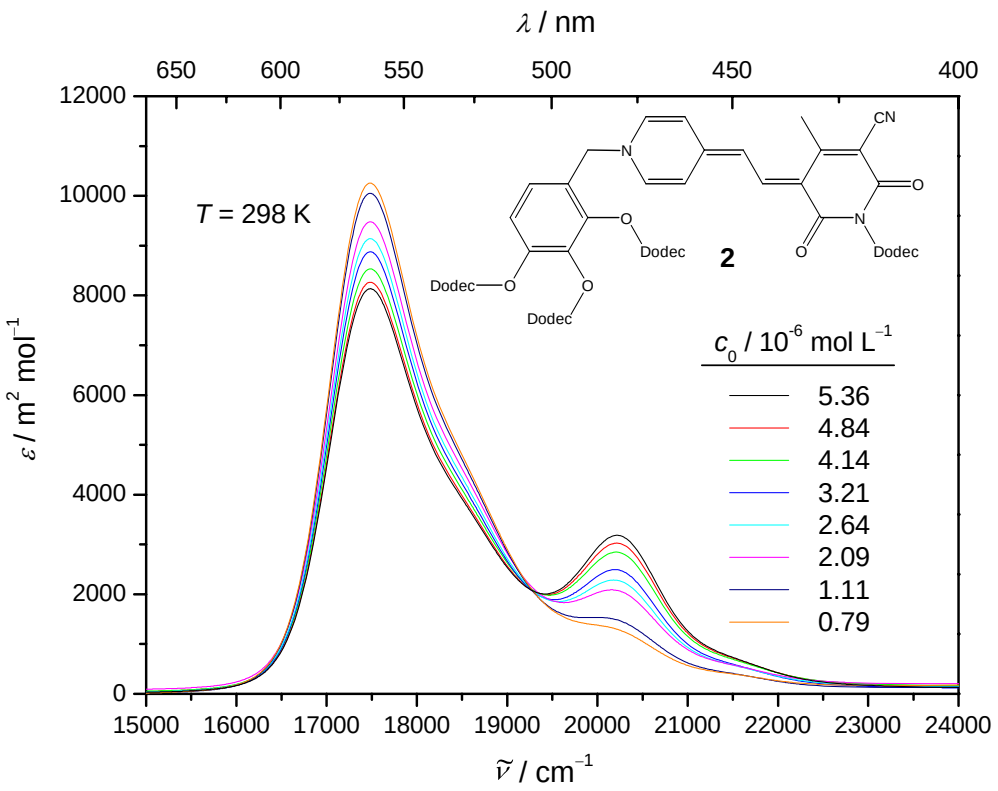


Abbildung 107: Absorptionsspektren von **2** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan bei 298K.

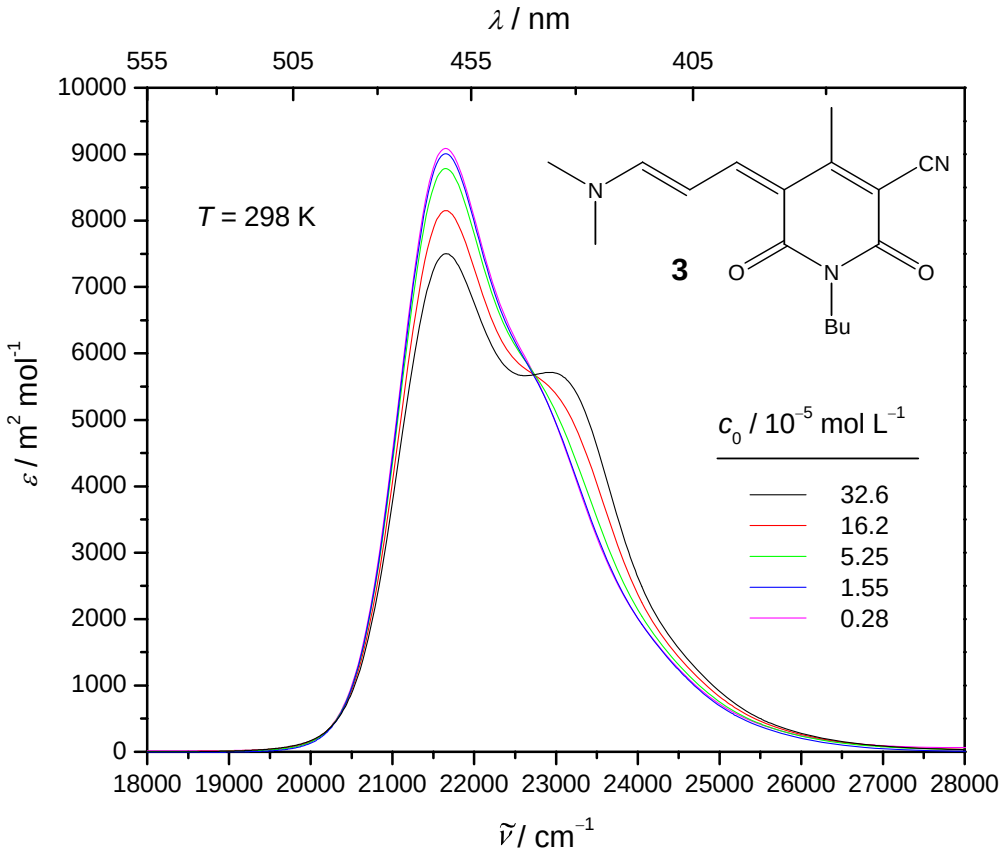


Abbildung 108: Absorptionsspektren von **3** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

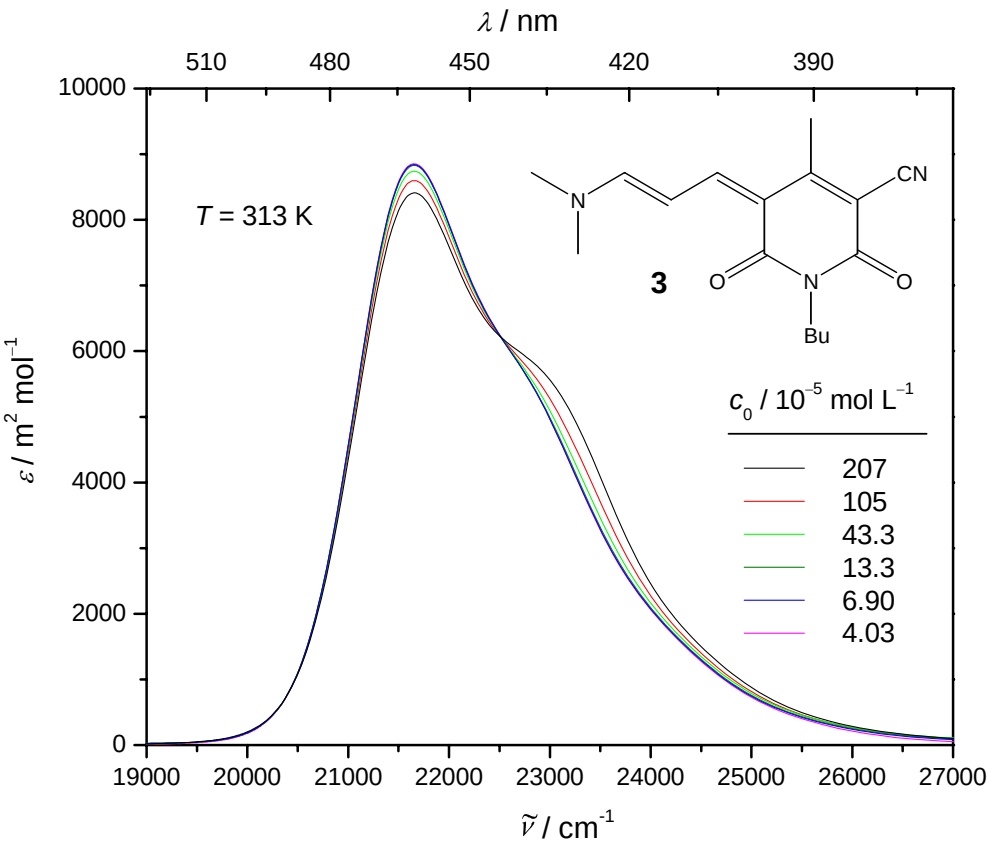


Abbildung 109: Absorptionsspektren von **3** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

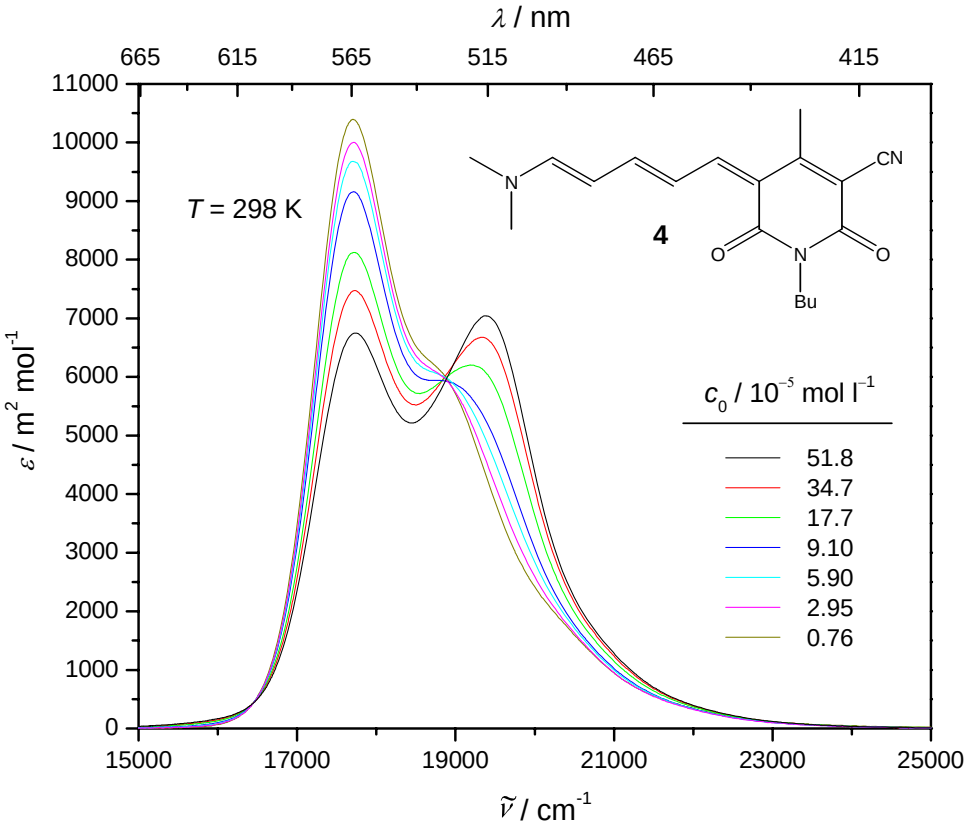


Abbildung 110: Absorptionsspektren von **4** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

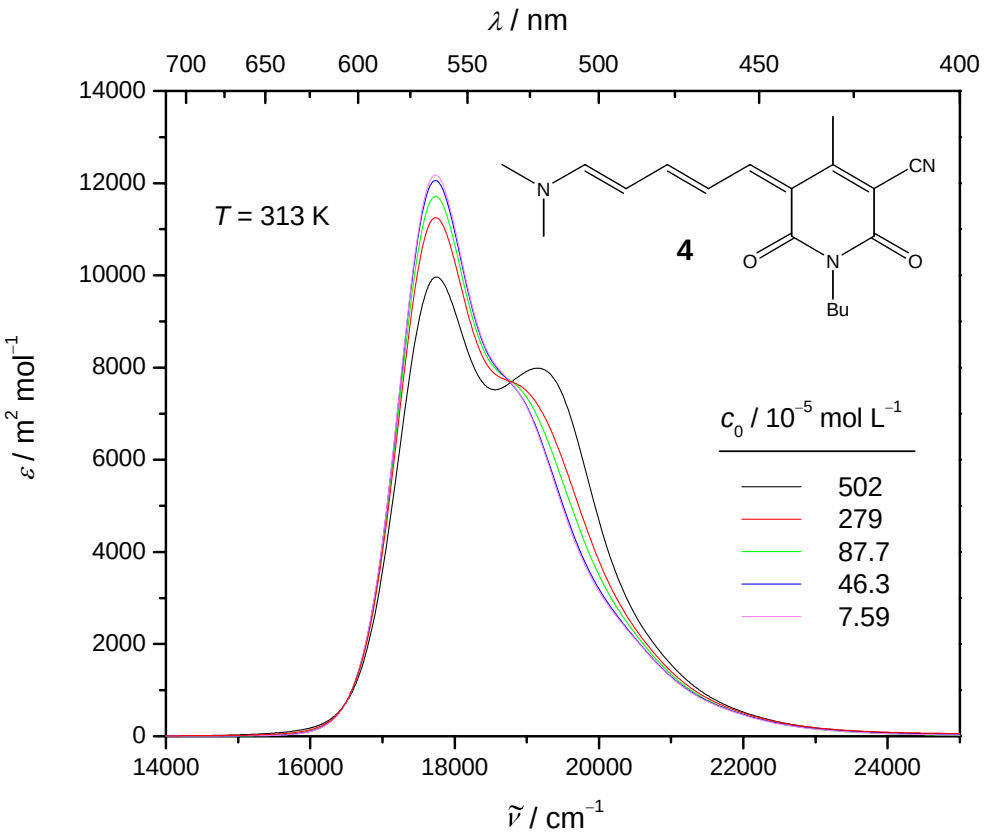


Abbildung 111: Absorptionsspektren von **4** bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen in Dioxan.

7.2.2 Elektrooptische Absorptionsspektren

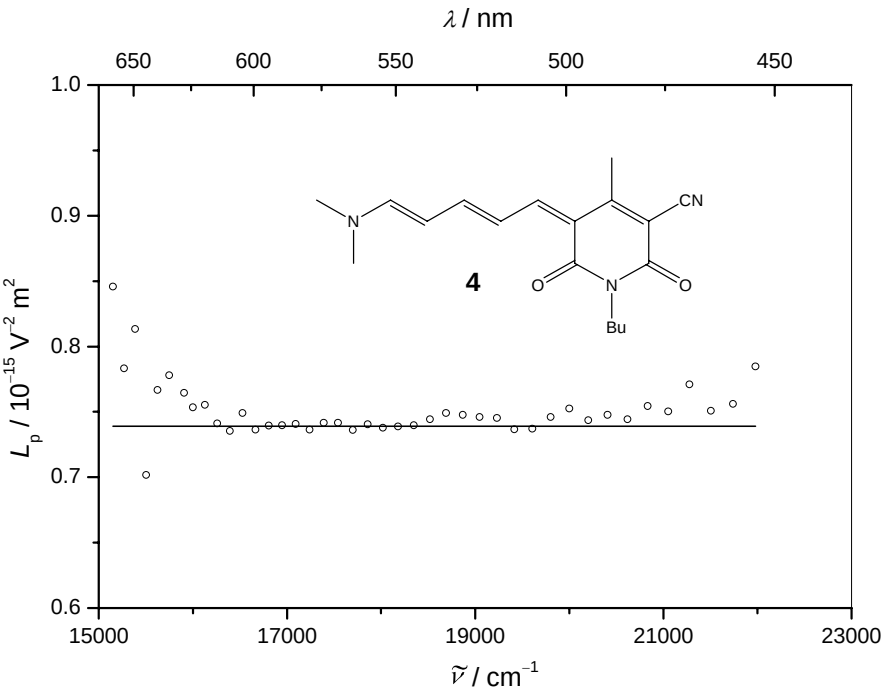


Abbildung 112: Absorptionsanisotropie L_p der EOAM von **4**. Die durchgezogene Linie ist der Wert für $E - 6D$.

7.2.3 Stationäre Fluoreszenzspektren

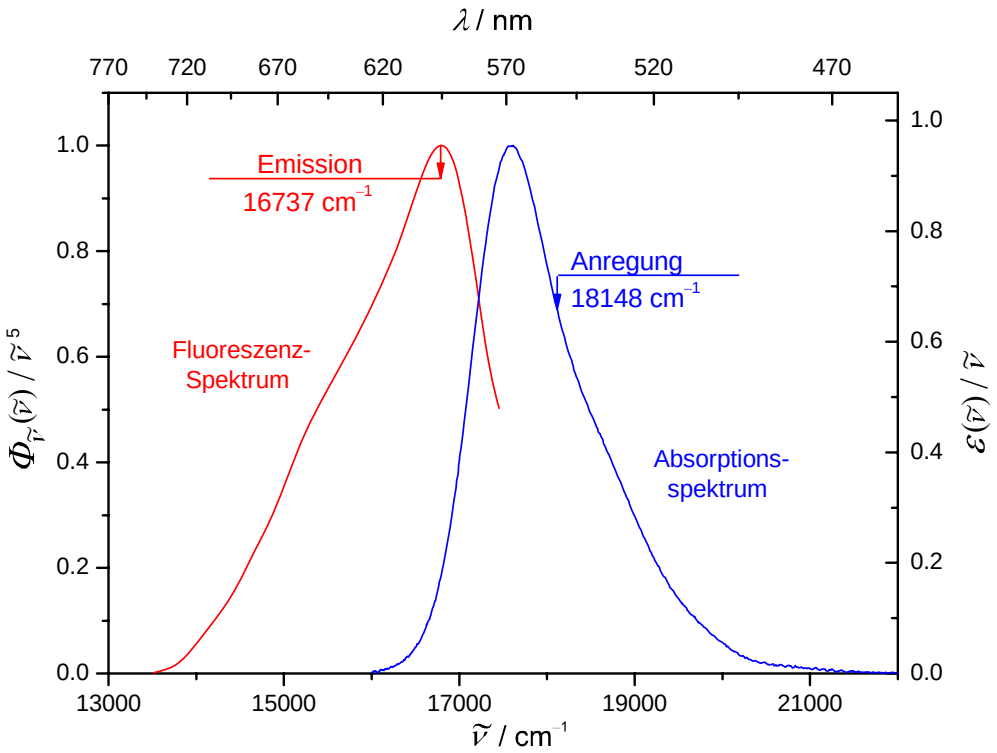


Abbildung 113: Absorptions- und Emissionsspektrum (— blau und — rot) des Monomeren von **1** in Dioxan bei 298 K. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 6.77 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 140100$ L mol^{-1} $c_M = 5.82 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} und $c_D = 4.75 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1}.

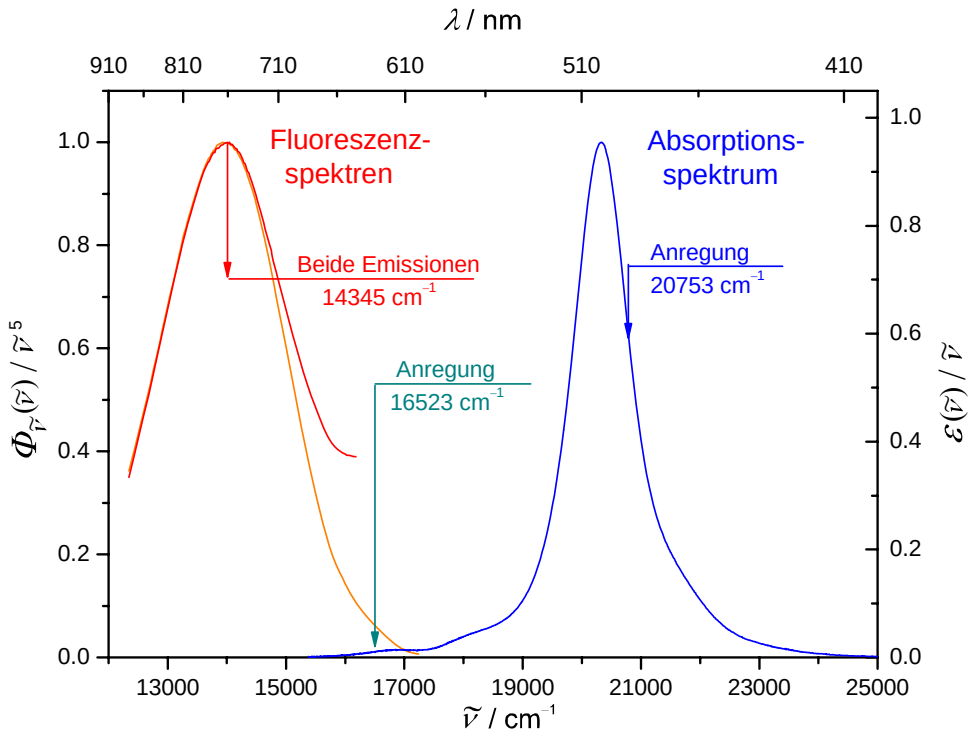


Abbildung 114: Absorptionsbande des Dimeren (— blau) von **1** sowie die beiden Emissionsspektren, die durch Anregung bei 23256 cm^{-1} (— orange) und 19230 cm^{-1} (— rot) in Dioxan bei 298 K erhalten werden. Die Einwaagekonzentration beträgt $c_0 = 9.85 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}, daraus ergibt sich mit $K_D^{298} = 140100$ L mol^{-1} $c_M = 1.70 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} und $c_D = 4.07 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}.

7.2.4 Fluoreszenzlebensdauermessungen

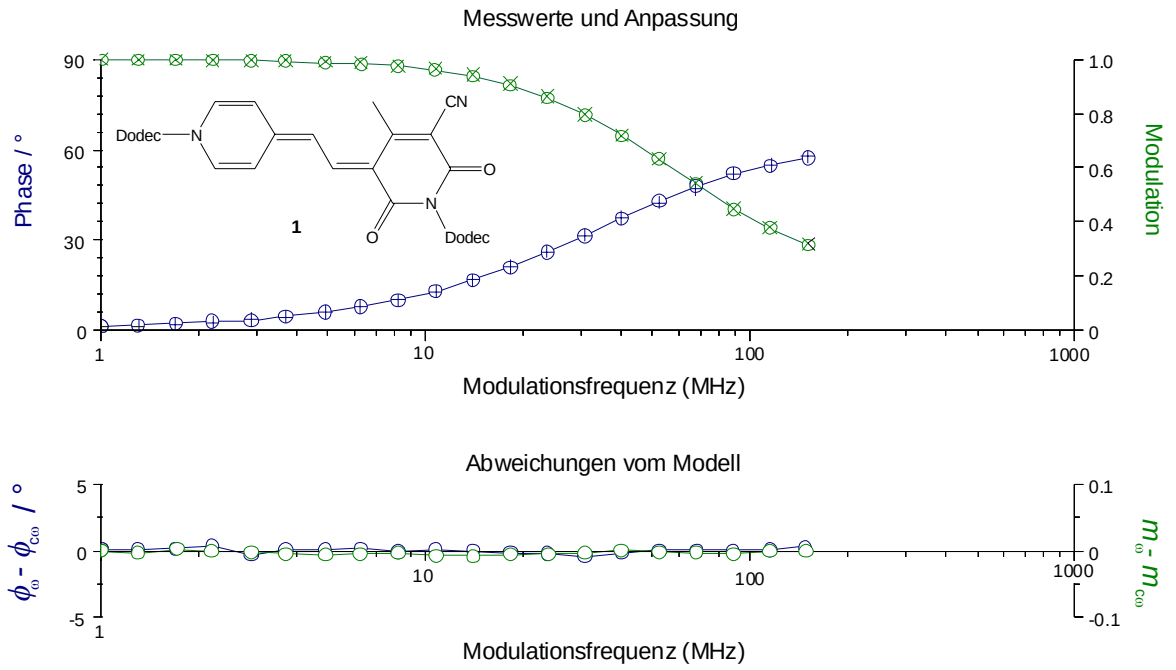


Abbildung 115: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (+) und Modulation (×) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom gewählten Modell als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

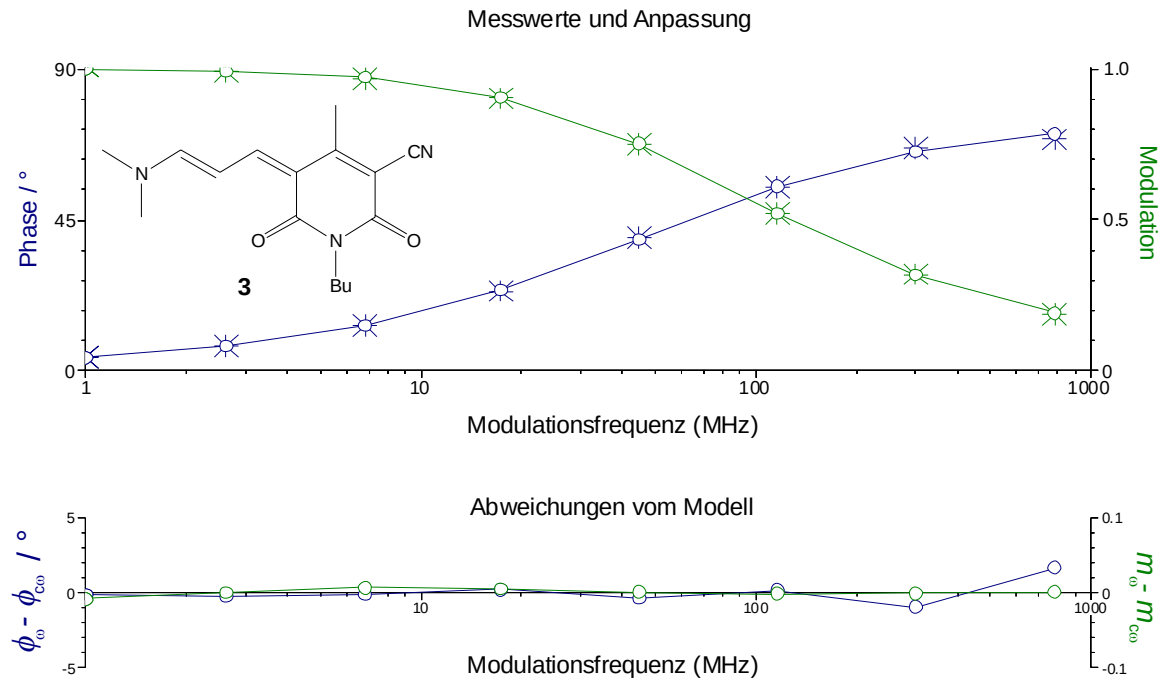


Abbildung 116 Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (✳) und Modulation (✳) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (–,○ / – ,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom gewählten Modell als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

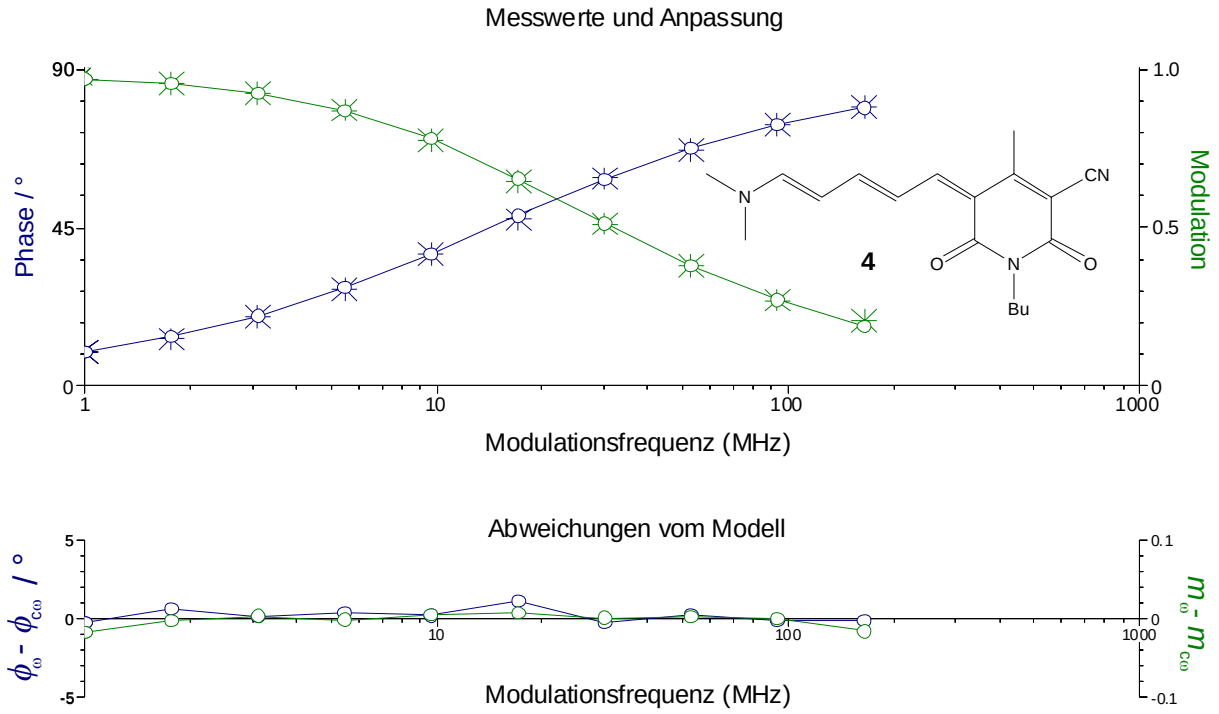


Abbildung 117: Oben: Experimentelle Messwerte für Phasenverschiebung (+) und Modulation (×) sowie die entsprechenden Anpassungen als durchgezogene Linien mit den dazugehörigen Punkten (−,○ / −,○) gegen die Modulationsfrequenz. Unten: Absolute Abweichungen vom gewählten Modell als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten gegen die Modulationsfrequenz.

7.3 Anhang zu Kapitel 4.3

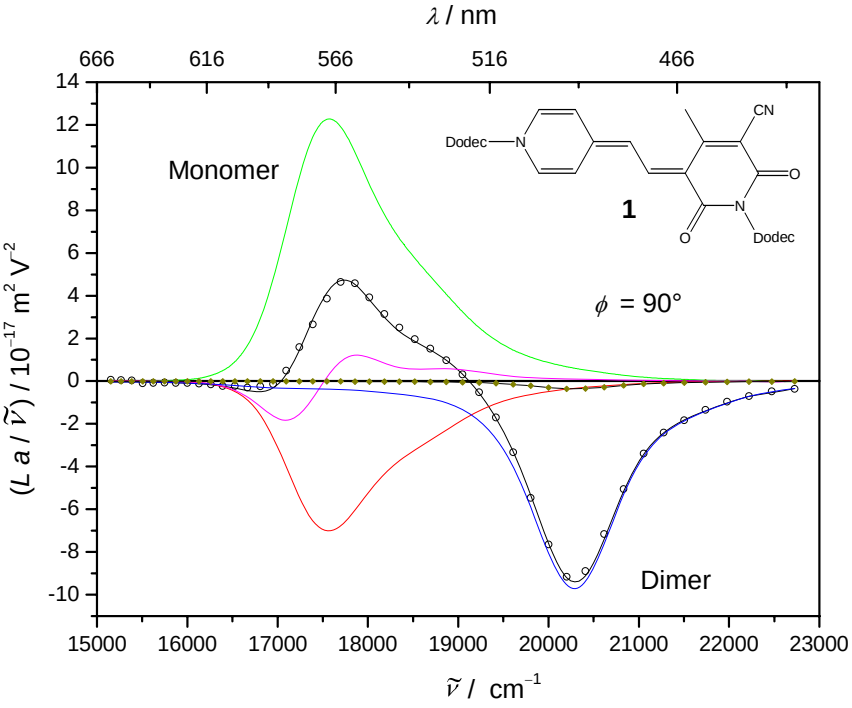


Abbildung 118: Bandenformanalyse des elektrooptischen Absorptionsspektrums von **1** in Dioxan ($c_0 = 4.07 \cdot 10^{-6}$ mol L^{-1}; T = 298 K; ϕ = 90°). Die Abbildung zeigt experimentelle Datenpunkte (○) und die multilineare Regressionskurve (—). Das Spektrum setzt sich zusammen aus Teilbeiträgen verursacht durch den Elektrodichroismus von Monomer (—) und Dimer (—●—), der Bandenverschiebung des Monomers (—) und den feldinduzierten Konzentrationsänderungen von Monomer (—) und Dimer (—).

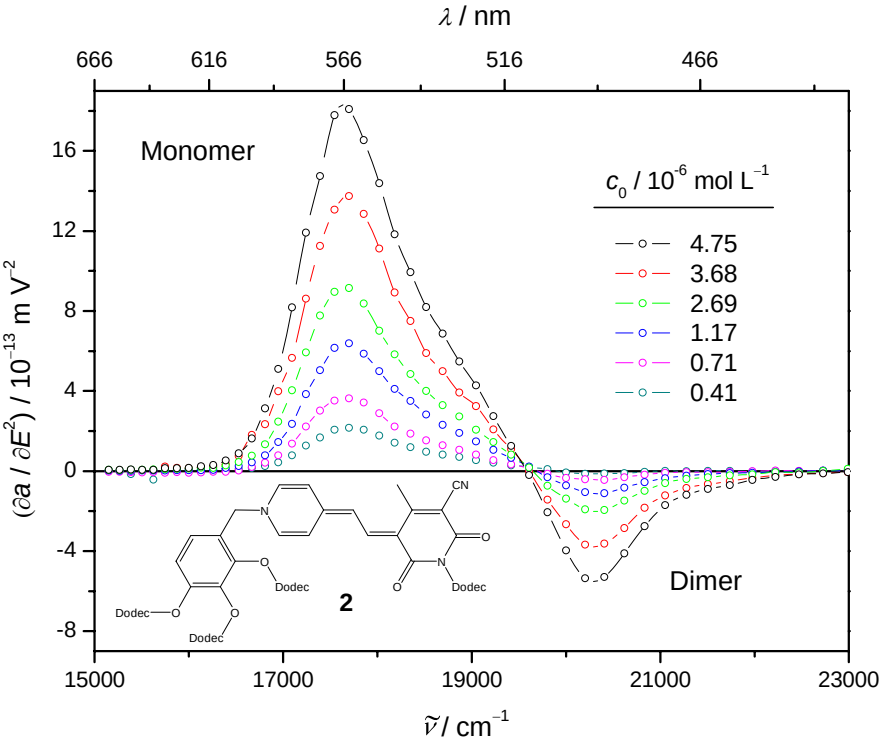


Abbildung 119: Elektrooptisches Absorptionsspektren der Verbindung **2** bei den angegebenen Einwaagekonzentrationen bei paralleler Polarisatorstellung (φ = 0°) in Dioxan bei 298 K.

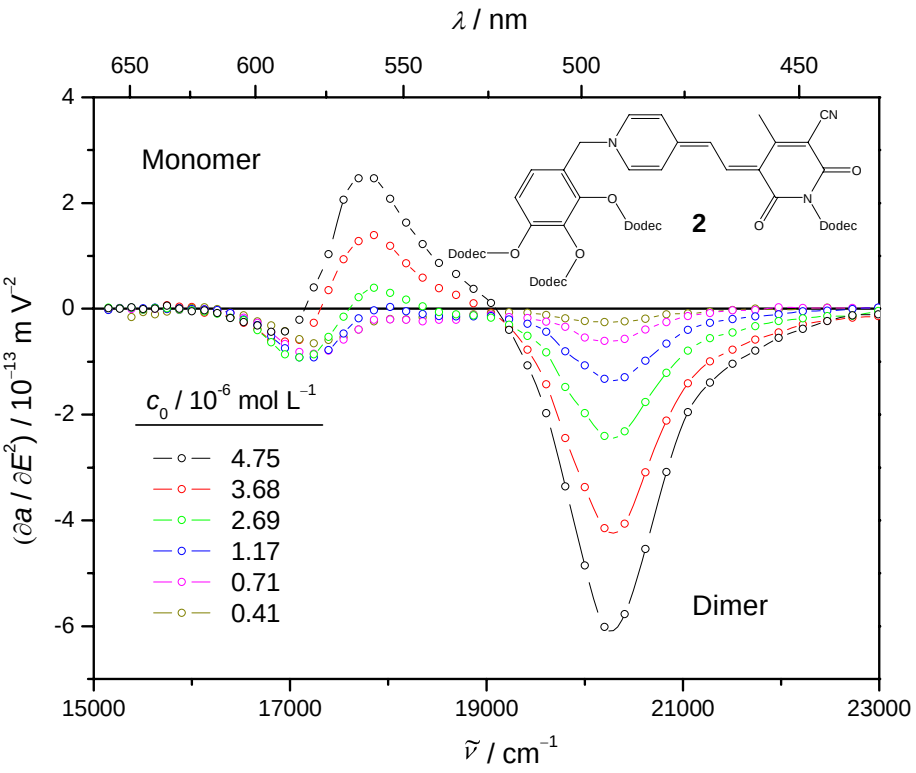


Abbildung 120: Elektrooptisches Absorptionsspektren der Verbindung **2** bei den angegebenen Einwaagekonzentrationen bei senkrechter Polarisatorstellung ($\varphi = 90°$) in Dioxan bei 298 K

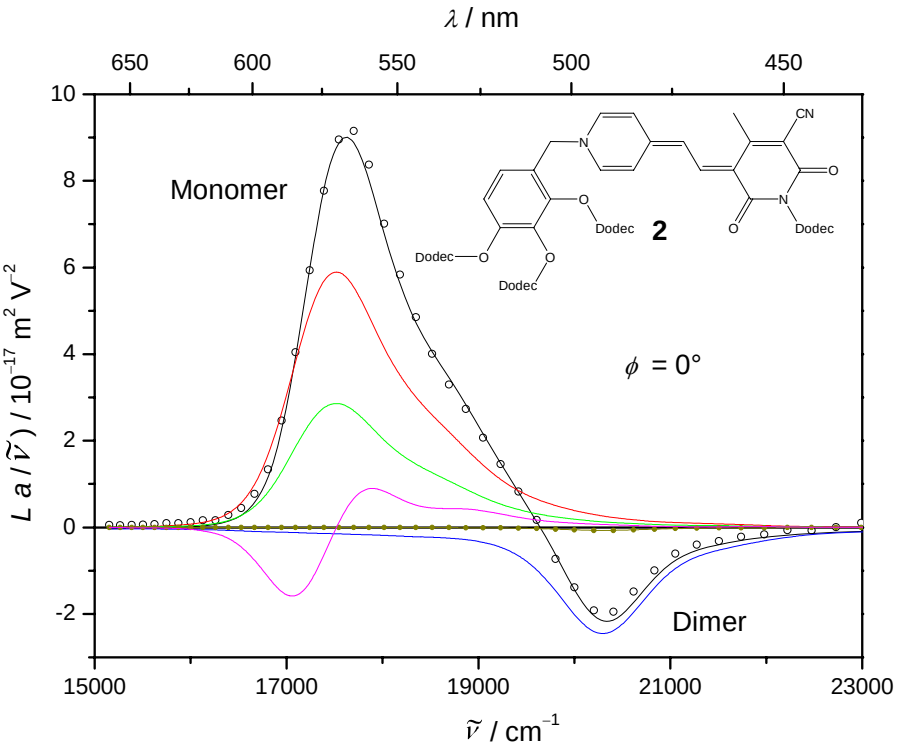


Abbildung 121: Bandenformanalyse des elektrooptischen Absorptionsspektrums von **2** in Dioxan ($c_0 = 1.75\ 10^{-6}$ mol L^{-1}; $T = 298$ K). Die Abbildung zeigt experimentelle Datenpunkte (○) und die multilineare Regressionskurve (—). Das Spektrum setzt sich zusammen aus Teilbeiträgen verursacht durch den Elektrodichroismus von Monomer (—) und Dimer (—•—), der Bandenverschiebung des Monomers (—) und den feldinduzierten Konzentrationsänderungen von Monomer (—) und Dimer (—).

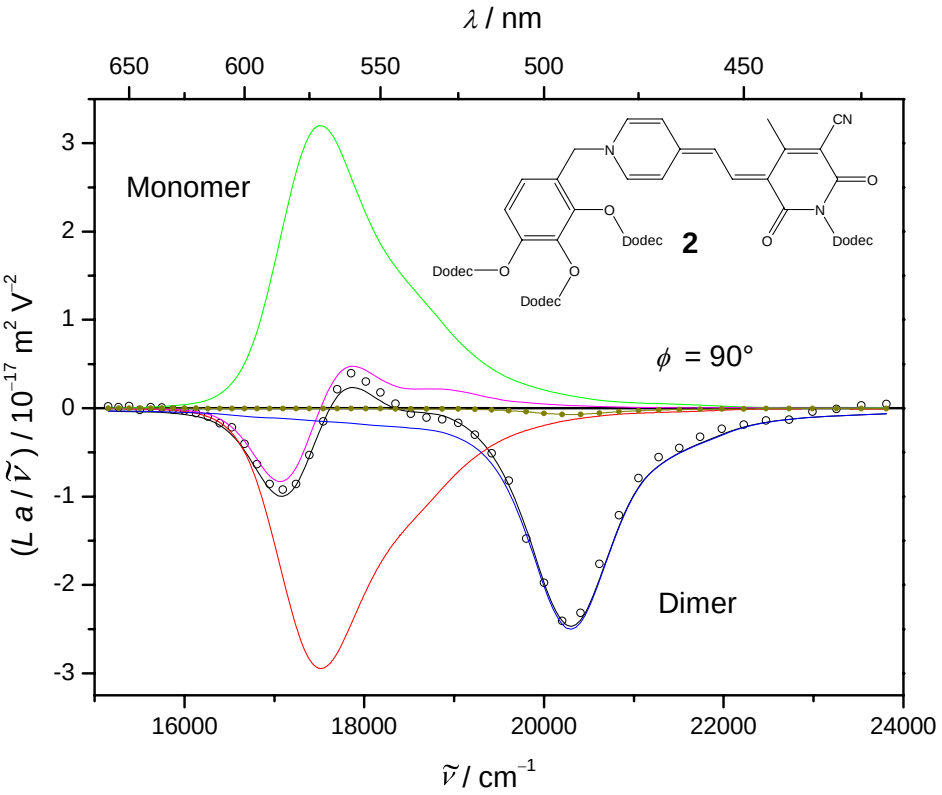


Abbildung 122: Bandenformanalyse des elektrooptischen Absorptionsspektrums von **2** in Dioxan ($c_0 = 1.75\ 10^{-6}$ mol L^{-1}; $T = 298$ K). Die Abbildung zeigt experimentelle Datenpunkte (○) und die multilineare Regressionskurve (—). Das Spektrum setzt sich zusammen aus Teilbeiträgen verursacht durch den Elektrodichroismus von Monomer (—) und Dimer (—•—), der Bandenverschiebung des Monomers (—) und den feldinduzierten Konzentrationsänderungen von Monomer (—) und Dimer (—).

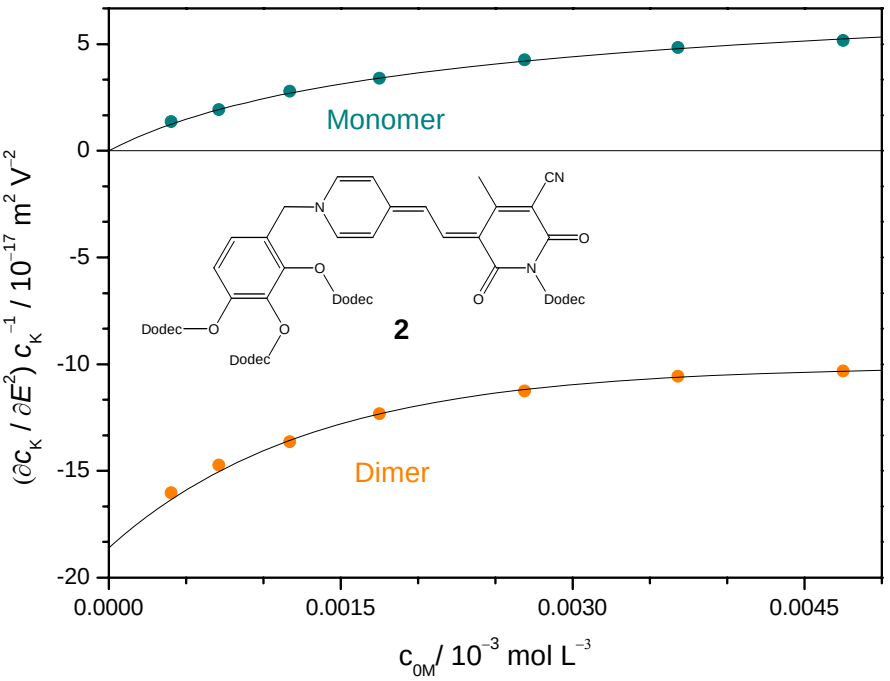


Abbildung 123: Relative Feldabhängigkeiten von Monomeren- und Dimerenkonzentration erhalten durch elektrooptische Absorptionsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen (siehe Legende der Abbildung 119. Die Kurven wurden nach den Gleichungen 4.8 und 4.9 mit μ_{gM} = $67.2 \cdot 10^{-30}$ C m berechnet.

7.4 Anhang zu Kapitel 4.4

Tabelle 38: Basissatzsuperpositionsfehler E^{BSSE}, Nullpunktsenergien E^{ZPE} und korrigierte Energien der Dimere von **3a** und **5a** (Medium: Gasphase; Methode: B3LYP; Basissatz: 6-31G(d,p)).

	E^{BSSE} / H	E^{ZPE} / H	$E^{Korr\ a)}$ / H	ΔE^{Korr} (C_i–C_2)
(**3a**)$_2$				
C_i	0.01169	0.70381	–1874.19040	–0.00963 H
C_2	0.01041	0.70398	–1874.18094	–25.29 kJ mol^{-1}
(**5a**)$_2$				
C_i	0.01134	0.61641	–1869.38619	–0.00775 H
C_2	0.01023	0.61529	–1869.37956	–20.34 kJ mol^{-1}

a) Skalierung der ZPE nach [169] mit 0.9806.

Tabelle 39: Basissatz-Superpositionsfehler zur Korrektur der Dimer-Energien

Dimer	**1a**	**3a**	**4a**	**5a**	**10a**	**13a**
E^{BSSE} / H	0.0495	0.0382	0.0431	0.0448	0.0428	0.0468
E^{BSSE} / kJ mol^{-1}	129.96	100.22	113.16	117.62	112.37	122.87

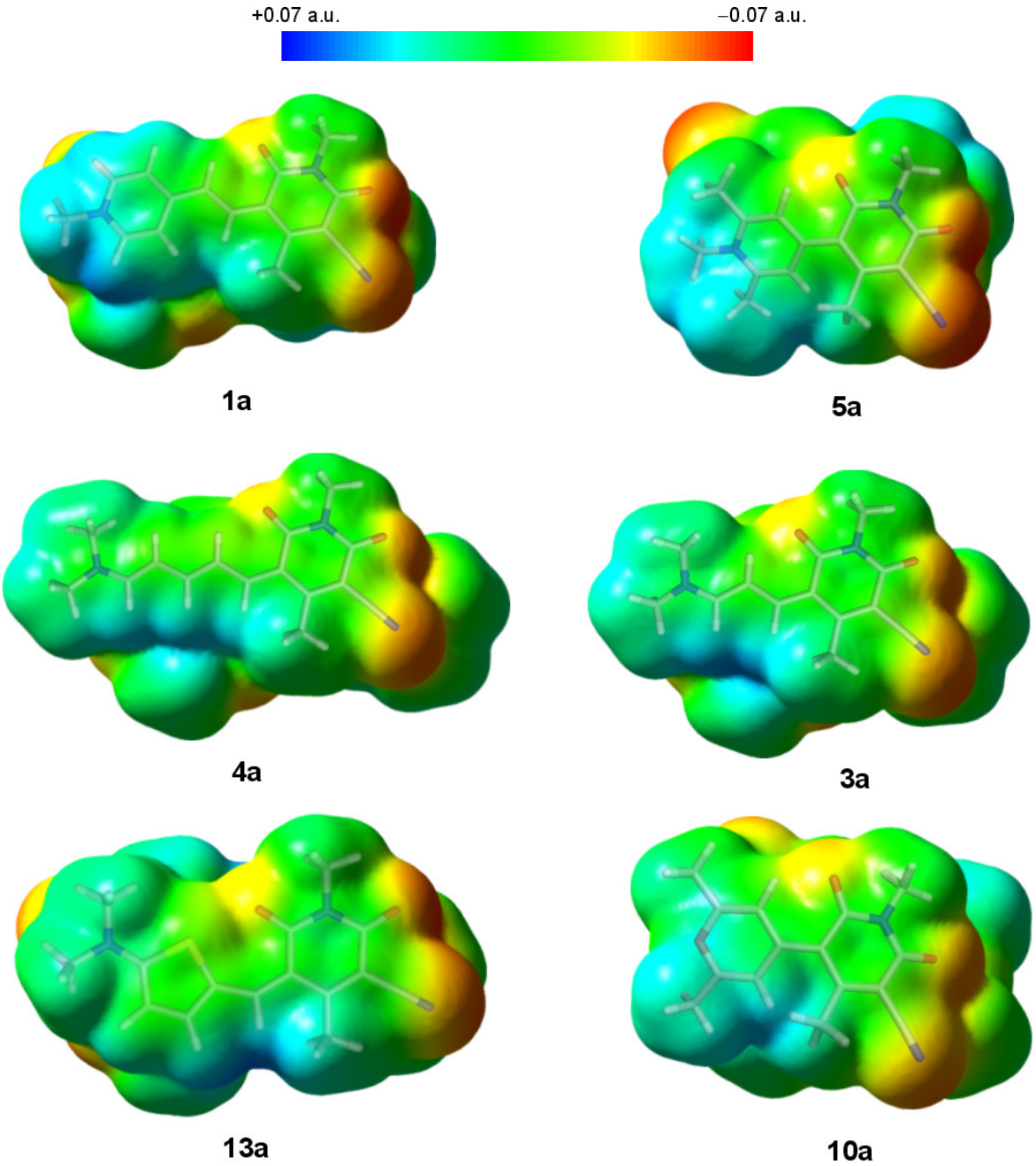
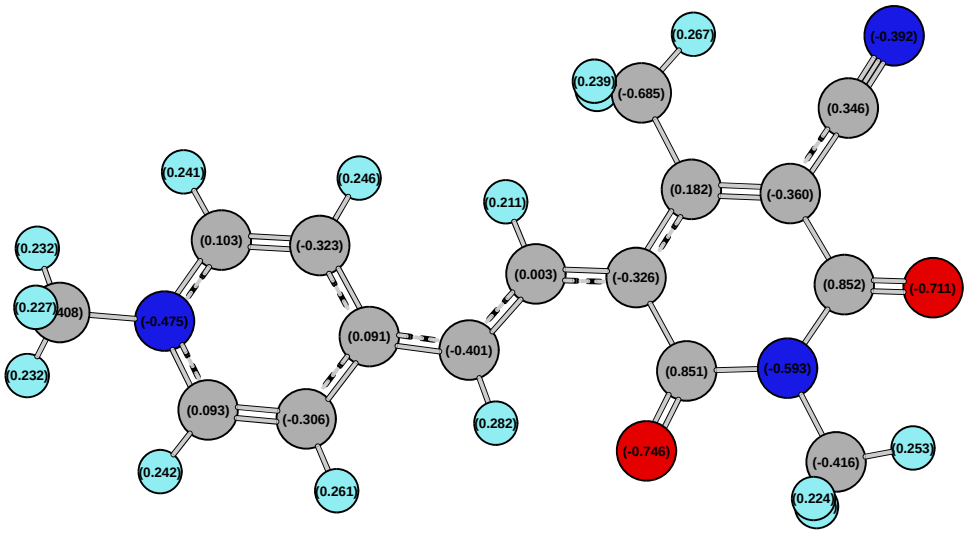
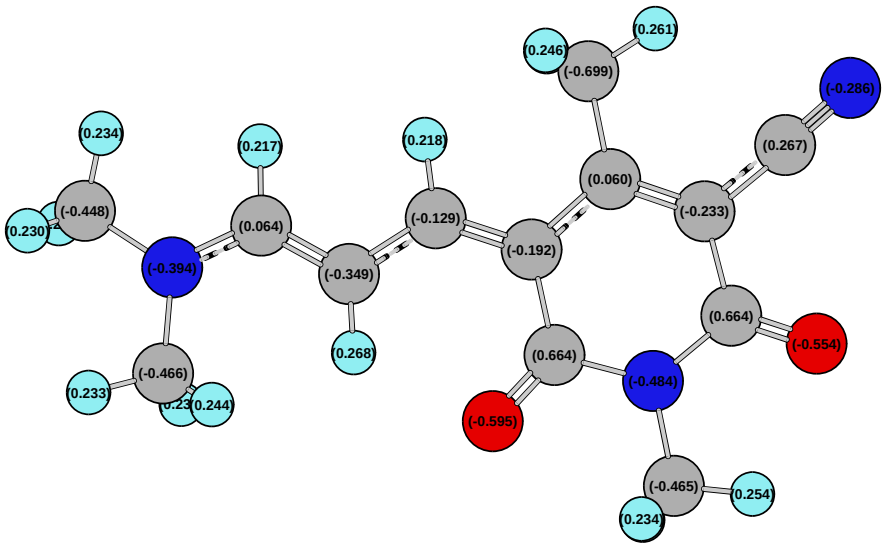


Abbildung 124: Elektrostatische Potentiale der Dimere der Modellchromophore **1a** bis **13a** abgetragen auf der Isoflächen der Gesamtelektronendichte zum Wert von $4 \cdot 10^{-2}$. Für die Skalierung wurden die Potentialwerte von **1a** zugrunde gelegt. Alle anderen Darstellungen werden damit relativ zu **1a** erfasst.

1a



3a



4a

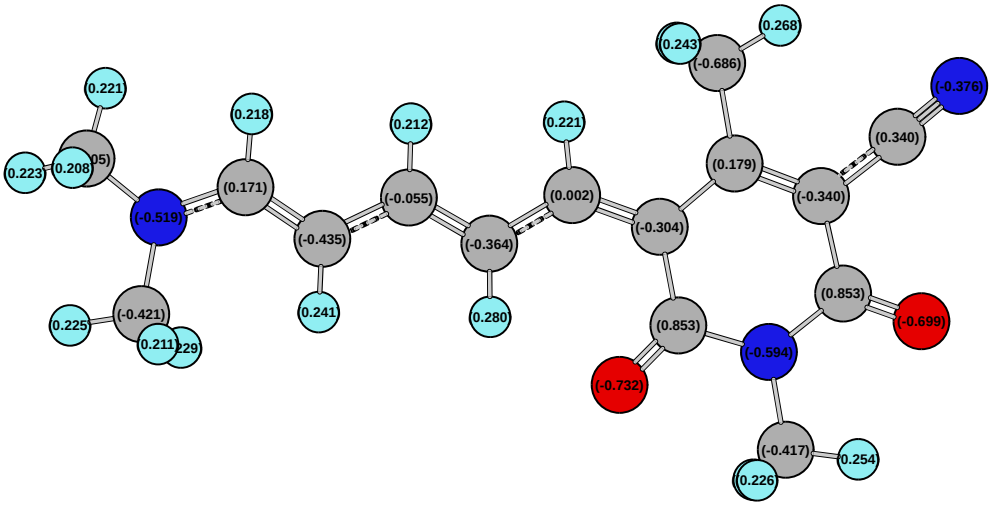
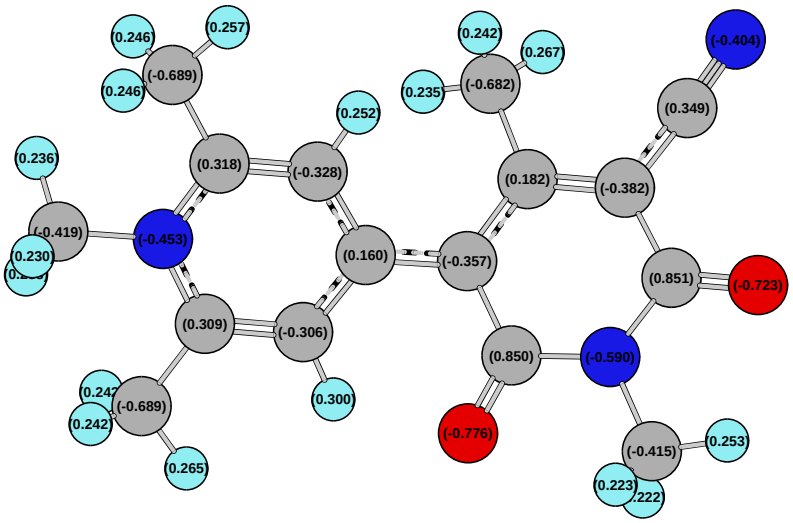
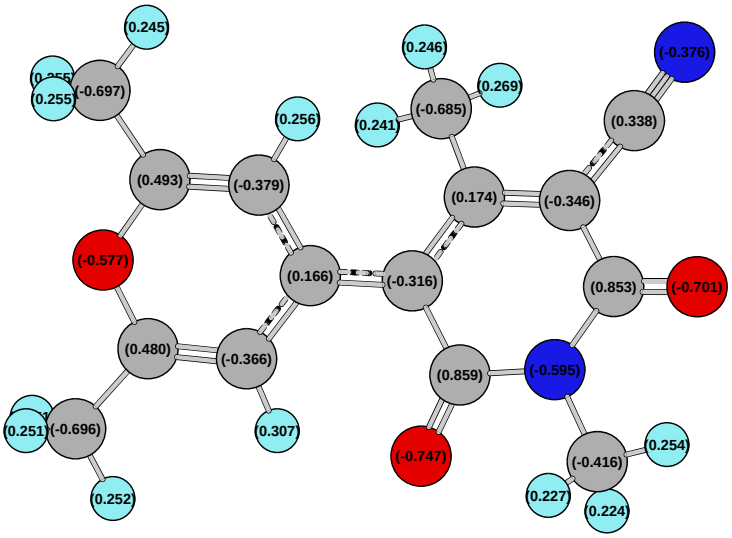


Abbildung 125: Partialladungen der Farbstoffe **1a**, **3a** und **4a** mittels NBO-Analyse auf Grundlage der MP2-Wellenfunktion.

5a



10a



13a

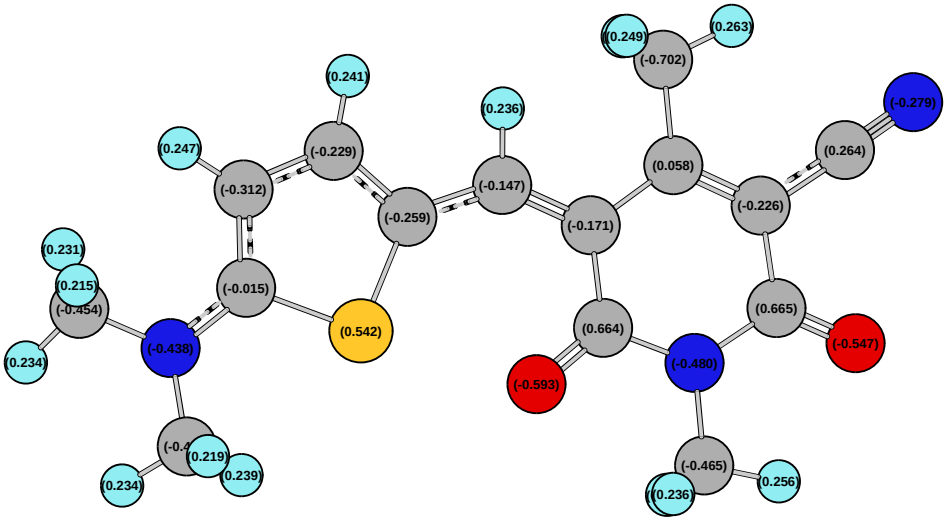


Abbildung 126: Partialladungen der Farbstoffe **5a**, **10a** und **13a** mittels NBO-Analyse auf Grundlage der MP2-Wellenfunktion.

Lebenslauf

Ulrich Clemens Rösch
*04.03.1972 in Bendorf am Rhein
deutsche Staatsangehörigkeit, ledig.

Schulbildung

07/1978 – 06/1991	Grund- und Realschule, zuletzt Technisches Gymnasium Neuwied **Abschluss: Allgemeine Hochschulreife**

Wehrdienst

07/1991 – 09/1992	Wehrdienst, 1. Panzerbataillon 153, Koblenz **Stabsdienstsoldat und Vertrauensperson**

Studium

10/1992 – 06/1996	Grundstudium Chemie, Technische Universität Kaiserslautern **Abschluss: Vordiplom**
06/1996 – 12/2000	Hauptstudium Chemie, Technische Universität Kaiserslautern **Abschluss: Diplom**

Diplomarbeit mit dem Thema:
„Reaktionsfeldeinflüsse auf die Franck-Condon Progressionen
in optischen Spektren von Merocyaninen."

Promotion und Berufstätigkeit

Seit 01/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachbereich physikalische Chemie, Technische Universität Kaiserslautern
01/2001 – 12/2005	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Wortmann im Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern

Dissertation mit dem Thema:
„Aggregation nichtlinear-optischer/photorefraktiver Merocyaninfarbstoffe –
dipolare und supramolekulare Effekte."