

formativen Beweglichkeit, Ladungs- und Energieübertragung in stilbenoiden Dendrimeren sind im Gang.

Eingegangen am 4. August,
ergänzte Fassung am 16. Oktober 1997 [Z10772]

Stichwörter: Aggregationen · Dendrimere · Flüssigkristalle · Stilbene · Supramolekulare Chemie

- [1] Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399.
- [2] a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*. VCH, Weinheim, **1996**; b) J. M. Fréchet, C. J. Hawker, I. Gitsov, J. W. Leon, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1996**, *A33*, 1399.
- [3] L. Y. Malkes, N. P. Kovalenko, *Zh. Organ. Khim.* **1966**, *2*, 297 [*Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 2188a].
- [4] H. Meier, E. Praß, G. Zerban, F. Kosteyn, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 889.
- [5] **7:** Öl, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (t, 12H, CH_3), 3.09 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 22.0$ Hz, 4H, CH_2P), 3.25 (s, 6H, OCH_3), 3.95 (m, 8H, OCH_2), 5.31 (s, 1H, CH), 7.16 (m, 1H, 2-H), 7.23 (d, 2H, 4-H, 6-H).
- [6] **9:** Schmp. 66°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.86$ (m, 18H, CH_3), 1.40–1.85 (m, 120H, CH_2), 3.98 (t, 4H, OCH_2), 4.01 (t, 8H, OCH_2), 6.72 (s, 4H, arom. H), 7.00/7.13 (AB, $^3J = 16.2$ Hz, 4H, olef. H), 7.80 (t, 1H, 4-H), 7.85 (d, 2H, 2-H, 6-H), 10.04 (s, 1H, CHO).
- [7] **10:** Schmp. 106°C , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.87$ (m, 36H, CH_3), 1.24–1.86 (m, 240H, CH_2), 3.97 (t, 8H, OCH_2), 4.03 (t, 16H, OCH_2), 6.74 (s, 8H, arom. H), 7.24/7.29 (AB, $^3J = 16.1$ Hz, 4H, olef. H), 7.55 (m, 6H, arom. H), 7.88 (t, 1H, 4-H), 7.94 (d, 2H, 2-H, 6-H), 10.09 (s, 1H, CHO).
- [8] Der Abbau der Stilbenchromophore ist nahezu vollständig, d. h. die C-C-Doppelbindungen verschwinden durch die Ausbildung von intermolekularen C-C-Einfachbindungen. Bei den 21 Doppelbindungen von **1c** und den 9 Doppelbindungen von **1b** sind das Prozesse, die zu sehr komplexen Strukturen führen; bei **1a** lassen sich zwei diastereoisomere Dimere mit jeweils drei Vierringen isolieren; vgl. dazu: J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkushev, W. Winter, H. Meier, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 269.
- [9] Z. Xu, B. Kyan, J. S. Moore, *Advances in Dendritic Macromolecules* **1994**, *1*, 69.
- [10] P.-W. Wang, Y.-J. Liu, C. Devadoss, P. Bharathi, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237.
- [11] Kurz nach Einreichen dieser Arbeit erschien die Veröffentlichung von Pesak und Moore^[12] über dendritische kolumnare Flüssigkristalle aus Tolan-Bausteinen; flüssigkristalline Dendrimere auf anderer molekularer Basis wurden z. B. von Percec,^[13] Mühlaupt und Frey,^[14] Wendorff^[15] und Lattermann^[15, 16] beschrieben. Anmerkung bei der Korrektur (19. Januar 1998): Kürzlich wurde ein Dendrimersystem mit Stilben-Bausteinen beschrieben: S. K. Deb, T. D. Maddux, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9079.
- [12] D. J. Pesak, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1636.
- [13] a) V. Percec, P. Chu, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11441; b) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *ibid.* **1996**, *118*, 9855; c) V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *ibid.* **1997**, *119*, 1539.
- [14] K. Lorenz, D. Holter, B. Stuhn, R. Mühlaupt, H. Frey, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 414.
- [15] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1858.
- [16] J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, S. Diele, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.

Polaritoneninduzierte Variation der Absorptionswellenlänge dünner Farbstoffsichten**

Lars Dähne,* Erwin Biller und Helmut Baumgärtel

Die Kontrolle der Lichtabsorption funktionaler Farbstoffsysteme^[1] ist entscheidend für ihre technische Anwendung in photographischen Materialien,^[2] Laserdruckern, Kopierern^[3] und elektrooptischen Bauelementen.^[1, 3] Die Absorptionsenergie organischer Farbstoffe hängt einerseits von der Ausdehnung und der Delokalisation des molekularen π -Elektronensystems^[4] und andererseits von den Wechselwirkungen des Farbstoffes mit dem umliegenden Medium ab.^[1, 5] Da Farbstoffe zumeist als Festkörper angewendet werden, ist die Aufklärung und Nutzung derartiger Wechselwirkungen von außerordentlicher Bedeutung. Bisher sind drei intermolekulare Einflüsse auf die Absorptionsenergie von Farbstoffsystemen gut bekannt:

1. Polare Farbstoffe zeigen Solvatochromie, da das Lösungsmittel die Delokalisation des π -Elektronensystems beeinflusst.^[5]
2. Zwischen Molekülen ungleicher Elektronendichte kommen Charge-Transfer-Übergänge vor. Die resultierenden Banden sind meist breit und wenig intensiv.^[5]
3. In Aggregaten und Kristallen von Farbstoffen treten Übergangsdipolwechselwirkungen auf, die zu sehr schmalen, bathochrom (J-Aggregate) oder hypsochrom verschobenen Absorptionsbanden (H-Aggregate) führen.^[6, 7]

Weiterhin kann die Absorptionswellenlänge in anisotropen Farbstoffkristallen durch die Richtungsdispersion von Polaritonen variieren,^[9] was bisher kaum bekannt ist. Polaritonen unterscheiden sich von Excitonen (elektronische Anregungen im Festkörper) dadurch, daß die Wechselwirkung der Excitonen mit der aus der optischen Anregung resultierenden Polarisation des Festkörpers eingeschlossen wird.^[8] Bei schwach absorbierenden Materialien ist der Unterschied gering, führt jedoch bei dichter Packung von Farbstoffmolekülen zu ungewöhnlichen optischen Eigenschaften, die mit Excitonen allein nicht beschrieben werden können. Die Wechselwirkung von Polarisation und Exciton führt zu unterschiedlichen Energien von transversalen (E_T) und longitudinalen Excitonen (E_L), wobei die Aufspaltung $\Delta E = E_L - E_T$ entsprechend der Lyddane-Teller-Sachs-Beziehung (a)^[8] von der Größe des Übergangsdipolmomentes M und der Dichte N der Moleküle abhängt.

$$(E_L^2 - E_T^2)/E_T^2 \sim |M|^2 \cdot N \quad (\text{a})$$

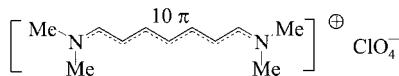
Innerhalb des Energiebereiches ΔE können sich elektromagnetische Wellen im Kristall nicht ausbreiten, so daß Licht

[*] Dr. L. Dähne, E. Biller, Prof. H. Baumgärtel
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/8386612
E-mail: daehne@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

von der Probe reflektiert wird. Daher weisen Farbstoffkristalle breite Reflexionsbanden und metallischen Glanz auf. Wegen der geringen Eindringtiefe von Licht sind Transmissionsspektren nicht meßbar, so daß die Kristallabsorption nur mit der Kramers-Kronig-Beziehung aus den Reflexionsspektren berechnet werden kann. Auf diese Weise wurde eine weitere Besonderheit von Polaritonen nachgewiesen, die sich aus der anisotropen Verteilung der Dipolmomente im Kristall ergibt.^[9] Das Absorptionsmaximum zeigt nicht mehr die Anregungsenergie (E_T) der Excitonen, sondern hängt vom Winkel β zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und dem Übergangsdipolmoment ab (siehe Abb. 4). Das Maximum liegt nur dann bei E_T , wenn $\beta = 90^\circ$ ist, d.h., bei senkrechtem Lichteinfall muß das Dipolmoment in der Kristallfläche liegen. Bei anderer Orientierung erhöht sich die Absorptionsenergie mit abnehmendem Winkel β bis hin zur Energie des longitudinalen Excitons. Gleichzeitig verringert sich die Absorptionsintensität entsprechend der Projektion des Dipoles auf die Fläche. Dieses ungewöhnliche Verhalten erklärt sich aus der Anregung einer elektromagnetische Welle mit gemischt transversal-longitudinaler Polarisation, dem Polaron.

Eine direkte Beobachtung der Polaritonenabsorption erfordert Schichtdicken im Bereich von 80 nm, vorgegeben von der Eindringtiefe des Lichtes, eine großflächige und weitgehend einkristalline Molekülordnung und die Möglichkeit, den Winkel β oder die Molekülneigung zur Schichtebene zu variieren. Derartige Schichten konnten durch Spin-Coating, Langmuir-Blodgett(LB)-Technik, Aufdampfen oder Epitaxie bisher nicht hergestellt werden.^[1, 14, 18] Dies gelingt jedoch mit einer kürzlich entwickelten Methode (Thin Layer Aggregation, TLA)^[11] bei Salzen des 1,7-Bis(dimethylamino)heptamethin-Kations BDH^+ (Schema 1). Dieser Farbstoff weist in



Schema 1. Der Farbstoff 1,7-Bis(dimethylamino)-heptamethinperchlorat ($\text{BDH}^+\text{ClO}_4^-$).

Kristallen hohe Werte von M und N und damit eine außerordentlich große Aufspaltung ΔE von bis zu $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ auf.^[10] Das TLA-Verfahren basiert auf der Aggregation/Kristallisation des Farbstoffs in dünnen Schichten einer stark unterkühlten Schmelze. Die ursprünglich hergestellten Schichten^[11] wiesen eine zu hohe mikroskopische Unordnung auf, um durch Polaritonen verursachte Farbänderungen nachweisen zu können. Durch Erhöhung der Aggregationstemperatur gelang es nun, die Moleküle großflächig auszurichten und ihre Neigung zur Substratfläche zu variieren.

Amorphe Schichten von $\text{BDH}^+\text{ClO}_4^-$ wurden durch Spin-Coating von Quarzglasträgern mit konzentrierten Lösungen in Aceton hergestellt.^[11] Eine optische Dichte von maximal 2.5 der orientierten Schicht

wurde durch Dicken von etwa 80 nm realisiert. Die Dicke und die Stabilität der Farbstoffsicht wurde durch vollständiges Ablösen der Schichten und spektroskopische Bestimmung der BDH^+ -Menge analysiert. Nach einer Inkubationszeit von einigen Minuten bilden sich in der Schicht Aggregatkeime, die kreisförmig zu sphärolitischen Kristallen heranwachsen. In Abhängigkeit von der Keimdichte können die Sphärolite einen Durchmesser von bis zu 20 mm erreichen. Da die entstandenen Strukturen einen starken Dichroismus aufweisen, wurden sie im linear polarisierten Licht photographiert (Abb. 1) und spektroskopiert. So konnten Überlagerungen der Übergangsdipolmomente weitgehend vermieden und Pleochroismuseffekte ausgeschlossen werden.^[12] Anders als ähnliche Photos von Flüssigkristallen, die zwischen gekreuzten Polarisatoren aufgenommen werden und nur scheinbare Farben aufweisen, sind die hier abgebildeten Farben echt, d.h. durch Absorption hervorgerufen. Interferenzerscheinungen als Ursache der Farbunterschiede konnten ausgeschlossen werden. Eine Variation der Schichtdicke veränderte nur die Intensität und nicht die Form der Absorptionsspektren. Weiterhin treten Interferenzen bei einer Schichtdicke von 80 nm nur bei sehr großen Brechungssindizes auf, die höchstens im Absorptionsmaximum erreicht werden könnten.

Der Wachstumsprozeß der Sphärolite wurde bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 20 und 155°C und einer konstanten absoluten Luftfeuchtigkeit von 12 g m^{-3} durchgeführt. Dazu wurden frisch hergestellte amorphe Schichten auf eine Heizplatte mit elektronisch geregelter Temperatur gelegt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolite nimmt mit der Temperatur von $0.3 \mu\text{m s}^{-1}$ bei 25°C bis auf über $400 \mu\text{m s}^{-1}$ bei 140°C zu. Der Schmelzpunkt der orientierten Schichten liegt unabhängig von den Herstellungsbedingungen bei $155 - 157^\circ\text{C}$, was auf eine identische Kristallstruktur

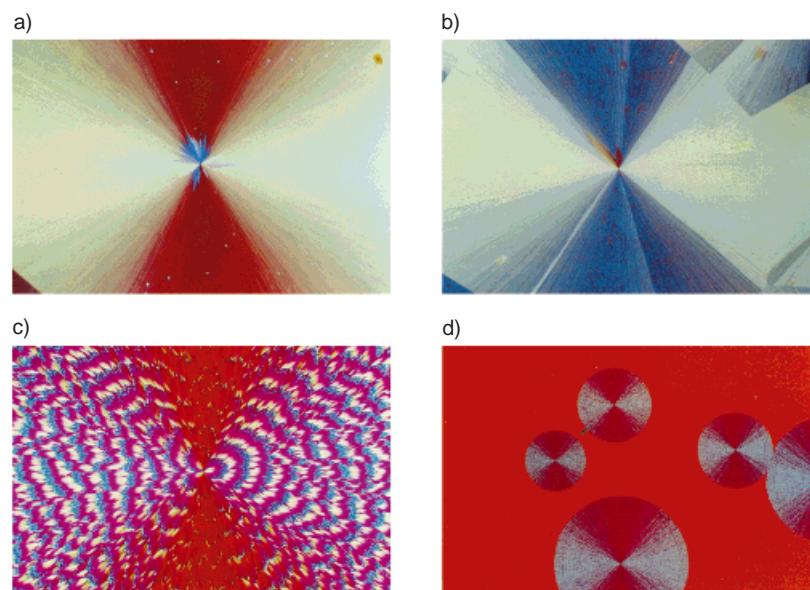


Abb. 1. Mikrophotographien von $\text{BDH}^+\text{ClO}_4^-$ -Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen aggregiert wurden (Bildgröße $600 \times 900 \mu\text{m}^2$; horizontal polarisiertes Licht in Transmission). a) Aggregation bei 110°C , rot/farblose Region; b) Aggregation bei 110°C , blau/farblose Region; c) Aggregation bei 88°C ; d) Aggregation bei 20°C , die rote Schicht ist die nichtorientierte, amorphe Phase.

schließen lässt. Vier Schichtarten wurden gefunden, die innerhalb folgender Temperaturbereiche entstehen:

1. Thin-Layer-Aggregation bei 90–155 °C: In diesem Temperaturintervall werden großflächig einheitlich absorbierende Sphärolite gebildet, die zwei Farbregionen aufweisen können. Im Licht, welches in radialer Richtung (R) des Sphärolites polarisiert ist (R-Polarisation), sind beide Regionen farblos. Im tangentiale (T) polarisierten Licht (T-Polarisation), ist eine Region rot und die andere Region blau (Abb. 1a, b). Die Absorptionsspektren, die mit einem Mikrospektralphotometer an $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ großen Punkten für beide Polarisationsrichtungen aufgenommen wurden (Abb. 2a), weisen nur bei T-Polarisation eine Bande auf, die bei 628 (blau/farblos) oder 574 nm (rot/farblos) liegt. Die Spektren stimmen gut mit den dichroitischen Absorptionsspektren des $\text{BDH}^+\text{ClO}_4^-$ -Einkristalls überein (Abb. 2a), die aus den Reflexionsspektren von

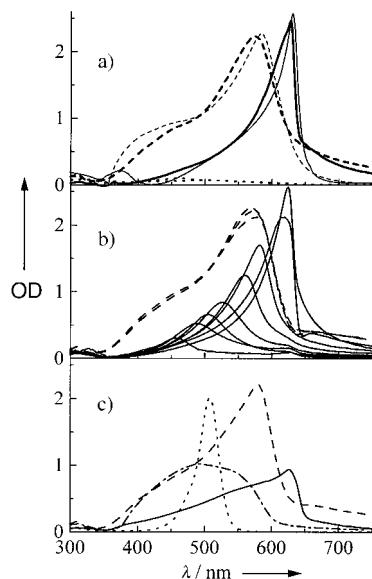


Abb. 2. Spektren der optischen Dichte OD von $\text{BDH}^+\text{ClO}_4^-$: a) dünne Linien: Einkristall, m_+ -Komponente (—), m_- -Komponente (— —); fette Linien: bei 110 °C aggregierte Schicht in T-Polarisation, blau/farblose Region (—), rot/farblose Region (— —); beide Regionen in R-Polarisation (· · ·); b) bei 88 °C aggregierte Probe: Spektren von acht aufeinander folgenden Punkten einer Farbperiode: R-Polarisation (—), T-Polarisation (— —); wegen ihrer Ähnlichkeit sind nur drei Spektren gezeigt; c) BDH^+ -Monomer in Methanol (· · ·); amorphe Schicht (— · —); bei 20 °C aggregierte Schicht: R-Polarisation (—), T-Polarisation (— —).

Kristallflächen mit jeweils $\beta = 90^\circ$ berechnet wurden.^[13] Die beiden Absorptionsübergänge resultieren aus einer excitonischen Aufspaltung der verschiedenen orientierten molekularen Dipolmomente (Abb. 3)^[15] in zwei senkrecht zueinander polarisierte Komponenten m_+ (639 nm, blau) und m_-

(591 nm, rot).^[13] Die Gesamtozillatorstärke des Kristalls teilt sich auf die Komponenten im Verhältnis $m_+/m_- = 1/2$ auf. Daher zeigen die resultierenden Polariten eine nur mittlere Aufspaltung von $\Delta E_+ = 5400 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_- = 11400 \text{ cm}^{-1}$.^[10] Da die Absorptionsspektren von BDH^+ -Festkörpern sehr empfindlich von der Molekülanoordnung abhängen,^[10] konnten aus der Übereinstimmung der spektralen Daten von Schicht und Einkristall (Tabelle 1) zwei Schlussfolgerungen

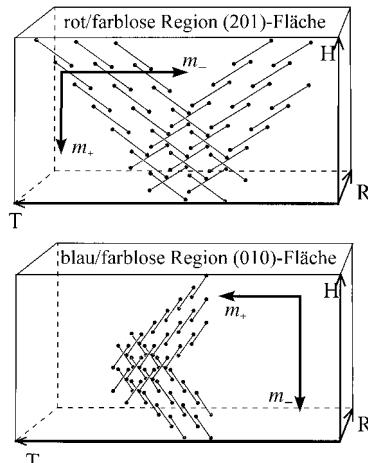


Abb. 3. Orientierung der Moleküle (Hanteln) und der Übergangsdipolmomente m_+ und m_- in der rot/farblosen und der blau/farblosen Region der bei 110 °C aggregierten Schicht. H: Höhe, T: tangentiale, R: radiale Richtung bezüglich des Sphärolits.

gezogen werden. Erstens sind Schicht- und Kristallstruktur ähnlich, obwohl der um 21 Grad niedrigere Schmelzpunkt und die um 11 sowie 17 nm hypsochrom verschobenen Absorptionsbanden auf Unterschiede hindeuten, die jedoch auch durch die geringe Schichtdicke hervorgerufen werden können. Zweitens weist die Schicht eine nahezu einkristalline Nah- und Fernordnung auf, was in Farbstoffschichten bisher kaum erreicht wurde.^[1, 14, 18] Im Unterschied zu den Kristallspektren ist den Schichtspektren die Schichtreflexion überlagert, was besonders im langwelligen Bereich zu der scheinbar höheren Absorption führt. Für beide Regionen wurde die Molekülanoordnung anhand der spektroskopischen Daten und der Einkristallstruktur^[15] abgeleitet. Da jeweils nur eine excitonische Komponente in T-Richtung beobachtbar ist, muß die andere Komponente senkrecht zur Schichtebene orientiert sein ($\beta = 90^\circ$; Abb. 3). Aus der Orthogonalität von m_+ und m_- folgt, daß die beobachtbare Komponente parallel zur Schichtebene liegt ($\beta = 90^\circ$). Die Ausrichtung der blau/farblosen Region entspricht daher der (010)-Fläche des Einkristalls und die der rot/farblosen näherungsweise der (201)-Fläche. Beim Wachstum der Einkristalle in Lösung

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Übergangsdipole m_+ und m_- von $\text{BDH}^+\text{ClO}_4^-$ im Einkristall^[10] und in der geordneten Schicht.

	$\lambda(m_+)$ transversal [nm]	$\lambda(m_+)$ longitudinal [nm]	$\lambda(m_-)$ transversal [nm]	$\lambda(m_-)$ longitudinal [nm]	Verhältnis der Oszillatorenstärken f_+/f_-	Schmp. [°C]
Schicht	628	430	574	345 ^[a]	0.456	155–157
Kristall	639	475	591	353	0.464	176–178

[a] Nicht exakt bestimmbar.

entsteht keine der beiden Kristallflächen. Die Bedingungen für die Herstellung nur eines Bereiches sind noch unklar.

2. TLA bei Temperaturen zwischen 40 und 90°C: Bei diesen Temperaturen hergestellte Sphärolite weisen in Wachstumsrichtung bei R-Polarisation eine periodische Farbänderung von farblos über gelb, orange, rot, violett nach blau auf (Abb. 1c). Bei T-Polarisation sind sie konstant rot. Die Periodenlänge nimmt von 2 µm bei 40°C Aggregationstemperatur bis auf etwa 100 µm bei 88°C zu. Bei höherer Temperatur wird die Periode unendlich groß, woraus der rot/farblose Bereich resultiert. Innerhalb einer Periode wurden die dichroitischen Absorptionsspektren punktweise vermessen. Während die Spektren für T-Polarisation mit einem Maximum bei 574 nm an jedem Punkt gleich sind, verschiebt sich das Maximum bei R-Polarisation von 435 nach 628 nm (Abb. 2b). Weder die Kristallstruktur noch die Schichtdicke ändert sich innerhalb einer Periode, wie aus der nahezu konstanten Absorptionsintensität bei T-Polarisation, dem unveränderten Schmelzpunkt und einem weitgehend ebenen Oberflächenprofil der Schicht^[16] geschlossen wurde. Daher kann die beobachtete Farbvariation nur durch die Richtungsdispersion von Polaritonen verursacht sein. Durch eine abnehmende Neigung der m_+ -Komponente zur Schichtoberfläche erhöht sich die Absorptionsintensität und die Wellenlänge des Maximums verschiebt sich von nahezu $E_L = 430$ nm bei $\beta_+ \approx 0^\circ$ bis nach $E_T = 628$ nm bei $\beta_+ = 90^\circ$ entsprechend dem Polaritonenmodell (Abb. 4). Die m_- -Komponente ist

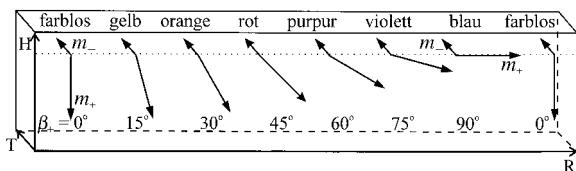


Abb. 4. Orientierung der Übergangsmomente m_+ und m_- innerhalb einer Farbperiode der bei 88°C orientierten Schicht; H: Höhe, T: tangentiale, R: radiale Richtung; β_+ : Winkel zwischen m_+ -Komponente und Flächennormale.

immer in T-Richtung orientiert, woraus sich das unveränderte Spektrum ergibt. Die periodische Rotation der Kristallstruktur kann durch verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten an den Grenzflächen oder durch Abweichungen zwischen Wachstums- und Aggregatrichtung verursacht sein. Ähnliche Phänomene sind von der Schmelzkristallisation von Salol bekannt.^[17]

3. TLA unterhalb von 40°C: Bei starker Unterkühlung ist die Periodenlänge kleiner als die mikroskopische Auflösung. Daher wird bei R-Polarisation eine sehr breite Absorptionsbande gemessen (Abb. 2c), die sich aus der Überlagerung der verschiedenen Spektren einer Periode ergibt. Anders als bei den bei höheren Temperaturen aggregierten Schichten hängt die spektrale Lage der Absorptionsübergänge hier empfindlich von der Luftfeuchtigkeit und weiteren Aggregationsparametern ab.^[11] Die lange bekannte Tatsache, daß Farbstoffaggregate in Schichten wesentlich breitere Absorptionsspektren als in Lösung aufweisen, wird mit $\pi\pi$ -Wechselwirkungen, Streuung und Charge-Transfer-Übergängen erklärt.^[1, 18] Unsere Ergebnisse zeigen jedoch, daß bei

stark absorbierenden Substanzen auch Polaritoneneffekte einen wesentlichen Anteil an der Spektrenverbreiterung haben können. Einerseits führen verschiedene geneigte Kristalle zur Überlagerung unterschiedlicher Spektren (Abb. 2c), andererseits sind selbst bei einkristalliner Orientierung die Absorptionsspektren breiter als in Lösung (Abb. 2a), da sich der Brechungsindex n innerhalb des Bereiches ΔE erheblich ändert.^[13] Wird dies rechnerisch berücksichtigt, sind die resultierenden Absorptionsbanden der Farbstoffaggregate im Festkörper ebenso schmal wie die in Lösung.^[9, 10]

Die Richtungsabhängigkeit der Absorption von excitonischen Polaritonen konnte erstmals in Transmission nachgewiesen werden. Das gelang durch die nahezu einkristalline Ausrichtung von Farbstoffaggregaten in dünnen, transparenten Schichten und die Variation ihrer Neigung zur Schichtebene durch den TLA-Prozeß. Der Polaritoneneffekt ermöglicht eine Steuerung der Absorptionsenergie von hochgeordneten Farbstoffsichten in weiten Bereichen, ohne dafür die Substanz, die Kristallstruktur, die Schichtdicke oder das Substrat verändern zu müssen.

Eingegangen am 9. Juli 1997 [Z10659]

Stichwörter: Aggregate • Dünne Filme • Festkörperspektroskopie • Kristallisation • Polymethine

- [1] a) J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197–1226; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [2] T. Tani, *J. Imag. Sci.* **1990**, *34*, 143–151.
- [3] a) K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486; b) P. Ball, *Nature* **1993**, *362*, 123–125; c) C. Liu, H. Pan, M. A. Fox, A. J. Bard, *Science* **1993**, *261*, 897–899.
- [4] S. Dähne, *Science* **1978**, *199*, 1163–1167.
- [5] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**, S. 117–126.
- [6] V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 11–14.
- [7] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw-Hill, New York, **1962**, S. 23–47.
- [8] a) D. L. Mills, E. Burstein, *Rep. Prog. Phys.* **1974**, *37*, 817–925; b) G. J. Small, M. A. Connolly, S. H. Stevenson, *Chem. Phys.* **1988**, *128*, 157–168.
- [9] a) H. J. Hesse, F. Fuhs, G. Weiser, L. v. Szentpaly, *Phys. Stat. Sol. b* **1976**, *76*, 817–826; b) R. K. Ahrenkiel, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, *61*, 1651–1655.
- [10] L. Dähne, G. Reck, A. Horvath, G. Weiser, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 486–490; L. Dähne, Habilitationsschrift, Berlin, **1997**.
- [11] L. Dähne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12855–12860.
- [12] E. E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1979**, S. 232–234.
- [13] L. Dähne, A. Horvath, G. Weiser, *Chem. Phys.* **1995**, *196*, 307–316.
- [14] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodalapur, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 42–44.
- [15] L. Dähne, G. Reck, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 40–43.
- [16] L. Dähne, J. Tao, G. Mao, *Langmuir*, **1998**, *14*, 565–569.
- [17] W. C. McCrone in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Wiley, New York, **1965**, S. 726–766.
- [18] a) H. Böttcher, *J. Prakt. Chem.* **1992**, *334*, 14–24; b) S. Jäger, H. Böttcher, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 93–97.