

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Struktur und Exzitonendynamik von Aggregaten des Farbstoffes TDBC/C8 untersucht. Dieser Farbstoff wurde als Modellsystem für die TDBC-Derivate (5,5', 6,6'-Tetrachlorobenzimidacarbocyaninen mit unterschiedlichen Substituenten in 1,1'- und 3,3'-Position) mit aufgespaltenem Aggregatspektrum ausgewählt. Während das Spektrum der Aggregate von dem bereits umfassend untersuchten Farbstoff TDBC nur eine einfache rotverschobene Absorptionsbande aufweist, gehört TDBC/C8 zu denjenigen Farbstoffen innerhalb der TDBC-Derivate, deren Absorptionsspektrum zwei Absorptionsbanden aufweist, die beide relativ zur Monomerabsorption rotverschoben sind. Die Struktur der Aggregate wurde in dieser Arbeit mit statischen spektroskopischen Methoden und die Dynamik der exzitonischen Anregungen auf diesen Aggregaten mit zeitaufgelösten laserspektroskopischen Messungen untersucht.

Die ebene Mauerwerkstruktur der TDBC-Aggregate führt zu einem Aggregatspektrum mit einer einzigen Absorptionsbande. Daß ein Aggregatspektrum dagegen wie bei TDBC/C8 zwei Absorptionsbanden aufweist, kann auf drei mögliche Ursachen zurückgeführt werden: erstens kann es sich um zwei unterschiedliche Aggregatspezies handeln, die gleichzeitig in der Lösung vorliegen, zweitens um Aggregate mit Zickzack- oder Fischgrätenstruktur, deren Absorptionsspektrum Davydov-aufgespalten ist, oder drittens um zyklische Aggregate in Form von Ringen oder Zylindern, deren Absorptionsspektrum aufspaltet, wenn die einzelnen Moleküle im Aggregat weder parallel noch senkrecht zur Ringebene liegen.

Durch die Messung der Absorptionsspektren von Aggregatlösungen während der Umlagerung zwischen monomerer und aggregierter Form und die Messung der nichtlinearen Polarisierbarkeit wurde gezeigt, daß beide Absorptionsbanden zu einer Aggregatspezies und zu einem gemeinsamen exzitonischen System gehören. Um die Anordnung der Moleküle im Aggregat aufzuklären, wurde die Aggregatstruktur durch äußere Kräfte verändert: zum einen wurden die Aggregate sehr hohem hydrostatischen Druck ausgesetzt und zum anderen wurden sie in einem Polymerfilm fixiert, welcher anschließend gestreckt wurde.

Anhand der druckabhängigen Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden konnte gezeigt werden, daß die Aggregate von TDBC/C8 wahrscheinlich in einer zylindrischen und

nicht in einer Fischgrätenstruktur vorliegen. Die polarisationswinkelabhängigen Absorptionsmessungen an den im gestreckten Film ausgerichteten Aggregaten sowie die Fluoreszenzanisotropie bestätigten die Orientierungen der beiden Übergangsdipolmomente zueinander und zur Aggregatachse in Übereinstimmung mit dem Modell der zylindrischen Aggregate.

Die Fixierung der Aggregate im Polymerfilm ermöglichte außerdem den Beweis, daß der bereits früher an Aggregatlösungen von TDBC/C8 beobachtete Zirkulardichroismus tatsächlich auf intrinsischer Chiralität der Aggregate und nicht ausschließlich auf Doppelbrechung beruht.

Für die zylindrische Struktur der Aggregate von TDBC/C8 wurde dann ein konkretes Modell der Aggregatgeometrie auf Grundlage der spektroskopischen Daten entwickelt. Der Vergleich mit den Abmessungen der Einzelmoleküle zeigte, daß die Alkylketten in 1,1'-Position des TDBC/C8 den Innenraum des Zylinders ausfüllen und dort mizellartig eine wasserfreie, hydrophobe Phase bilden.

Vor dem Hintergrund, daß die Aggregate von TDBC/C8 als zylindrische Struktur identifiziert wurden, deren exzitonisches System somit dem des ringförmigen Antennensystems von photosynthetischen Bakterien ähnelt, gilt der Untersuchung der Exzitonendynamik in diesen Aggregaten zum Verständnis der natürlichen Photosysteme besonderes Interesse. Die Dynamik der Anregungen wurde mit drei unterschiedlichen laserspektroskopischen Meßprinzipien in ps-Zeitauflösung untersucht. Die Dephasierungszeit wurde mit akkumulierter Photonen-Echo-, die Besetzungslebensdauer mit Zwei-Farben-Pump-Probe-Technik und das Fluoreszenzabklingen mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung gemessen. Bei allen Methoden wurde die Temperatur bis nahe an den absoluten Nullpunkt variiert.

Im Gegensatz zu der kohärenten Energiedissipation in den Aggregaten des TDBC mit ebener Mauerwerkstruktur wurde aufgrund des wellenlängendispersiven Fluoreszenzabklingens und der Temperaturabhängigkeit zeitaufgelöster Fluoreszenzspektren bislang von einer inkohärenten Energiemigration in den Aggregaten des TDBC/C8 durch Hopping-Vorgänge ausgegangen.

In der vorliegenden Arbeit zeigte jedoch der Vergleich der Dephasierungszeiten von Anregungen in TDBC/C8-Aggregaten mit der Besetzungslebensdauer, daß bei Tieftemperatur (1,5 K) keine reine Dephasierung stattfindet, die bei Hopping-Prozessen zu erwarten wäre. Die Wellenlängenabhängigkeit der Lebensdauer konnte auf eine phononengekoppelte Intra-bandrelaxation der Anregungsenergie zurückgeführt werden, ebenso wie die Dephasierung bei höheren Temperaturen. Daher muß bei den zylindrischen Aggregaten des TDBC/C8 von derselben kohärenten Exzitonendynamik ausgegangen werden wie bei den TDBC-Aggregaten mit ebener Mauerwerkstruktur. Darüber hinaus legt die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer nahe, daß bei beiden Aggregattypen die Zahl der Moleküle, über die die Anregungsenergie delokalisiert ist, vergleichbar ist.

Gestützt auf den ungewöhnlichen Verlust der Fluoreszenzanisotropie bei Tieftemperatur wurde für den höherenergetischen Aggregatzustand des TDBC/C8 aus der Theorie für zyklische Aggregate eine besonders effiziente Energieleitung gefolgert, die den Bakterien mit einem ähnlich aufgebauten Antennensystem Photosynthese auch bei einem geringen Lichtangebot ermöglicht. Diese effektive Energieleitung könnte man beim Einsatz zylindrischer Farbstoffaggregate als künstliches Antennensystem in farbstoffsensibilisierten Solarzellen nutzen.