

4.4 Modelle zur Erklärung des Excitoneneffects

Bei der Aggregation von Chromophoren führt die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente zu einer veränderten energetischen Lage der Anregungsniveaus. Daraus resultieren verschobene oder aufgespaltene Banden im UV/VIS- Spektrum, die Übergängen zwischen dem Grundzustand und gekoppelten angeregten Zuständen entsprechen. Bei einem Oligomer aus N Molekülen wird jedes Anregungsniveau in N Energieniveaus aufgespalten. In Abhängigkeit vom Winkel der Moleküle zueinander resultieren bathochrome oder hypsochrome Verschiebungen.

Die kofaziale Aggregation (Stapel) bei der die Übergangsdipolmomente eine Kopf-Kopf Anordnung haben, führt zu einer Blauverschiebung. Das Anregungsniveau mit der größten Besetzungswahrscheinlichkeit liegt an der oberen Bandkante.

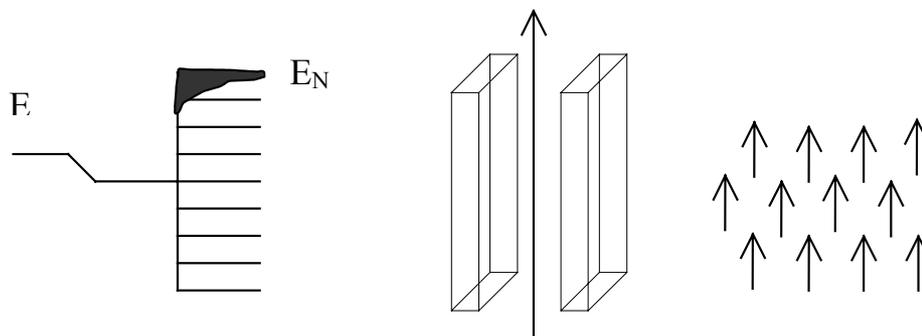


Abbildung 51: Anregungsniveaus bei kofazialer Anordnung der Übergangsdipolmomente

Umgekehrt verhält es sich bei lateraler Aggregation mit einer Kopf-Schwanz Anordnung der Übergangsdipolmomente. Man beobachtet eine Rotverschiebung.^{xlii} Das Anregungsniveau an der unteren Bandkante weist die größte Besetzungswahrscheinlichkeit auf.

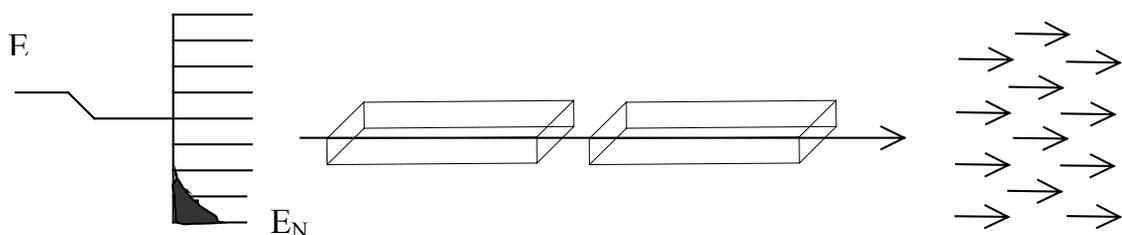


Abbildung 52: Anregungsniveaus bei lateraler Anordnung der Übergangsdipolmomente

^{xlii} Micali, N., Mallamace, F., Romeo, A., Purello, R., Scolaro, L. M., J. Phys. Chem. B, **2000**, 104, 5897

Von den bei Porphyrinen vorhandenen Übergangsdipolmomenten sind für das Phänomen der Excitonenaufspaltung nur die zwei senkrecht zueinander polarisierten Soretübergänge von Bedeutung.

(Diese stellen die Übergänge mit der grössten Intensität dar. Die Grösse der Aufspaltung ist abhängig von der Grösse des Produkts der Übergangsdipolmomente. Letzteres ist beispielsweise bei den Übergängen, aus denen die Q-Banden resultieren, so gering, dass eine Aufspaltung nicht beobachtet werden kann.)

Die beteiligten Homo-Orbitale sind im Falle von symmetrischen D_{4h} Porphyrinen entartet. Die Aggregation bewirkt eine Aufhebung der Entartung.

Bei lateraler Aggregation erhält man eine Aufspaltung der Banden, da sowohl Kopf-Kopf Anordnung wie auch Kopf- Schwanz Anordnung der Soret-Übergangsdipolmomente auftritt.



Abbildung 53: Grundformen der Aggregation von Porphyrinen.

Räumlicher Aufbau der Porphyrinaggregate

Es sind zwei Anordnungen von Porphyrinen möglich, die zu Aufspaltungen der Soretbande führen. Alle anderen Aggregationen führen nur zu bathochromen oder hypsochromen Verschiebungen der Soretbande. Uns schien eine verdrehte gestapelte Anordnung aufgrund der sterischen Verhältnisse plausibel. Die Phenylringe würden auf Lücke stehen und sich nicht behindern. Bei dieser Anordnung würde zwar eine Aufspaltung resultieren, allerdings wäre hier die bathochrome Bande intensitätsschwächer, da es sich um einen verbotenen Übergang handelt, was bei unseren Spektren nicht der Fall ist.

Das Aggregat könnte auch in Form eines verschobenen Stapels vorliegen. Aus einer Stapelanordnung resultiert eine Blauverschiebung der Absorptionsbande.

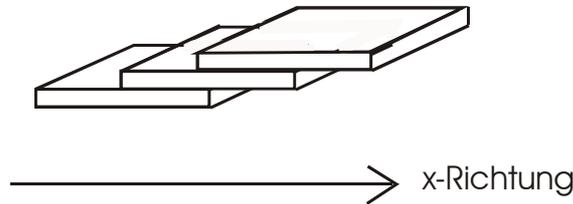


Abbildung 54: Anordnung der Porphyrine als verschobener Stapel in x-Richtung (der Abstand der Porphyrine in z-Richtung ist unbekannt.)

In diesem Modell ist jedes Porphyrin in Bezug auf das vorhergehende Porphyrin in der Richtung eines Soret-Übergangsdipolmoments (hier: x-Richtung) verschoben. Dies führt zusätzlich zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbande. Bedingung der Rotverschiebung ist, dass der Winkel θ kleiner als der "magische Winkel" von 54° ist. Der Winkel θ ist der Winkel zwischen dem Übergangsmoment und dem Verbindungsvektor zweier Porphyrine. Er ist somit von der Verschiebung zweier Porphyrine, wie von ihrem Abstand zueinander abhängig. Entspricht θ genau 54° , dann ist die Wechselwirkungsenergie Null und es resultiert keine Verschiebung der Bande.

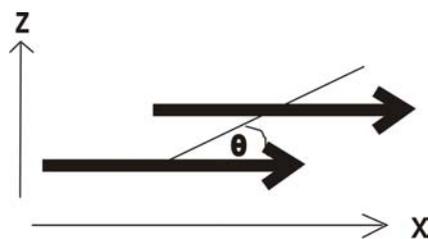


Abbildung 55: Abhängigkeit des "magischen Winkels" θ , von der Lage zweier in x-Richtung zueinander verschobener Porphyrine.

Bei dieser Anordnung ergeben sich rechnerisch allerdings zwei Absorptionsbanden gleicher Intensität. Bei den gemessenen UV-Spektren ist die langwelligere Bande aber durchweg

intensitätsstärker. Die in diesem Modell dargestellte Anordnung kommt den tatsächlichen Befunden jedoch am nächsten.

Es stellt sich die Frage, ob vom Aspekt des Raumbedarfs diese Aggregationsform in der Ru-C18 Micelle möglich ist. Dabei gehen wir bei der Argumentation von einer Einlagerung im Inneren der Micelle aus. Der gemittelte Durchmesser der Ru-C18 Micelle beträgt 150 nm. Betrachtet man die TEM- Bilder der nicht bis ins Innere durchstrukturierten Micellen, nimmt das ungeschaltete Innere ungefähr $\frac{1}{3}$ des Durchmessers ein, also ca. 50 nm. Der Durchmesser des Magnesiumporphyrins beträgt ca. 5 nm. Es ist also ausreichend Platz für eine laterale Aggregation von ca. zehn Magnesiumporphyrinmolekülen (46) im ungeordneten Inneren der Micelle.