

Kapitel 1

Einleitung

Seit Beginn der Farbfotografie werden Farbstoffaggregate als spektrale Sensibilisatoren für Silberhalogenidemulsionen genutzt [Dähne, 1979, 1990]. Inzwischen gibt es viele weitere Anwendungsbereiche für Farbstoffaggregate, wie beispielsweise zur Ladungserzeugung in der Laser-Fotokopiertechnik oder als Datenträger in optischen Datenspeichern, ohne daß die zugrundeliegenden Mechanismen bislang bis ins Detail verstanden werden.

Farbstoffaggregate entstehen, wenn sich Farbstoffmoleküle in stark konzentrierten Farbstofflösungen, das heißt in Lösungen an der Grenze ihrer Löslichkeit, zusammenlagern. Diese molekularen Aggregate sind mesomorphe Strukturen, was bedeutet, daß der Ordnungsgrad der Farbstoffmoleküle zwischen amorphen und kristallinen Strukturen liegt. Im Gegensatz zu den meisten kristallinen und nanokristallinen Strukturen, in denen Zustände für frei bewegliche Elektronen existieren, bleiben die Elektronen in 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 in der Änderung des Absorptionsspektrums. Wenn das Spektrum eine schmale Absorptionsbande aufweist, die rotverschoben zur wesentlich breiteren Absorption einer verdünnten Monomerlösung (d. h. eine Lösung mit einzelnen Molekülen) liegt, hat der Farbstoff sogenannte J- oder Scheibe-Aggregate gebildet. Diese Aggregate sind nach Jelley [Jelley, 1936] oder Scheibe [Scheibe, 1936] benannt, die unabhängig voneinander die Rotverschiebung des Absorptionsspektrums des Zyaninfarbstoffes Pseudoisozyanin (PIC, siehe Abb. 1.1) bei Aggregation beschrieben haben.

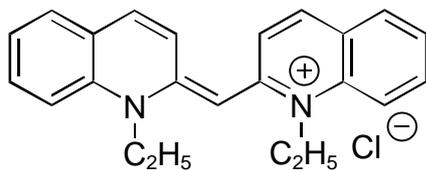


Abb. 1.1: Strukturformel von PIC

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 Aggregate eine längliche Struktur haben und hat die Struktur mit einem Münzstapel verglichen [Scheibe, 1938, 1966; Franck, 1938]. Daher werden PIC-Aggregate als eindimensionale Kette von Molekülen beschrieben. Die zwischen den

Molekülen bestehenden elektromagnetischen Wechselwirkungen führen durch die Kopplung der elektronischen Zustände letztlich zu den oben beschriebenen spektralen Änderungen der Absorption. Durch die Absorption werden gemeinsame elektronische Zustände erreicht, die nur durch die Kopplung von mindestens zwei Molekülen möglich sind. Daher ist die durch die Absorption in dem gemeinsamen Zustand entstandene Anregungsenergie auf diese Moleküle verteilt. Derartige delokalisierte Anregungen werden Frenkel-Exzitonen genannt. Durch die Kopplung zwischen mehr als zwei Molekülen spaltet der angeregte Zustand der Einzelmoleküle zu einem Band von so vielen gemeinsamen exzitonischen Zuständen auf, wie Moleküle an der Kopplung beteiligt sind (siehe Abb. 1.2). McRae und Kasha beschrieben, wie die Struktur der Aggregate Einfluß darauf nimmt, welcher der Zustände innerhalb des Bandes optisch angeregt wird [McRae, 1958; 1964; Kasha, 1963]. Wenn die Moleküle alle im gleichen Winkel zur Aggregatachse stehen und dieser größer als $54,7^\circ$ ist, kann nur der oberste Zustand optisch angeregt werden (vgl. Abb. 1.2) und die Absorption ist blau verschoben. Man spricht dann von H-Aggregaten (H = hypsochrom). Ist der Winkel dagegen kleiner als $54,7^\circ$, wird nur der unterste Zustand des Exzitonensbandes optisch angeregt. Wie bei den J-Aggregaten von PIC ist dann das Absorptionsspektrum zu niedrigeren Energien, d. h. zu rot, verschoben. Daneben gibt es Farbstoffe, deren Aggregatspektrum mehrere Absorptionsbanden hat, die sowohl blau- als auch rotverschoben sein können. In diesem Fall kann es sich entweder um unterschiedliche Aggregationsformen handeln, die nebeneinander in der Lösung vorliegen, oder um mehrere optische Übergänge in einer einzigen Aggregatstruktur.

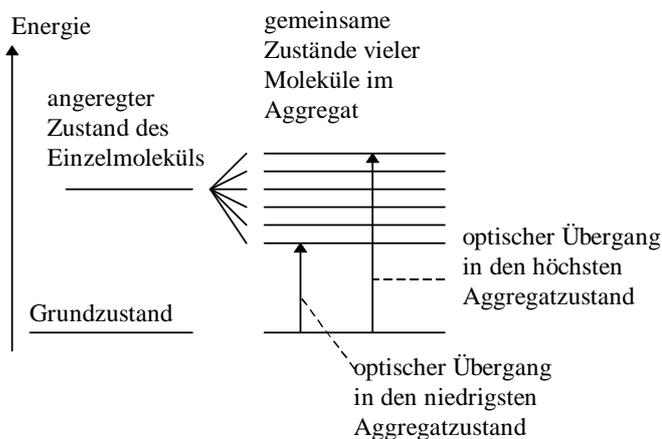


Abb. 1.2: Energieschema für die Aufspaltung des angeregten Zustandes der Einzelmoleküle (links) in ein Energieband von gemeinsamen Aggregatzuständen (rechts).

In einer Zickzack-Struktur zum Beispiel sind sowohl der Übergang in den höchsten als auch in den niedrigsten Aggregatzustand möglich [Davydov, 1971]. Deshalb hat die Aggregatlösung zwei Absorptionsbanden. In diesem Fall spricht man von einer Davydov-Aufspaltung.

Für experimentelle Untersuchungen an Exzitonen ist ein Farbstoff, dessen Aggregatspektrum eindeutig reproduzierbar ist, besser als PIC geeignet. Hier hat der Farbstoff 5,5',6,6'-Tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl)-benzimidacarbocyanin (TDBC, siehe Abb. 1.3) einen bedeutenden Vorteil: Während PIC konzentrationsabhängig Dimere (Molekülpaare), H-

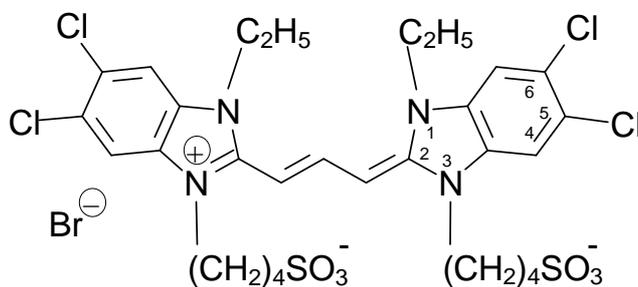


Abb. 1.3: Strukturformel von TDBC

Aggregate und verschiedene Sorten von J-Aggregaten bildet, aggregiert TDBC schon bei geringen Konzentrationen und nur zu einer einzigen Sorte von J-Aggregaten. Wie bei PIC-J-Aggregaten hat das TDBC-Aggregatspektrum eine

einzigste, gegenüber der Monomerabsorption wesentlich schmalere und rotverschobene Absorptionsbande, die sich unter der Annahme einer eindimensionalen Kette von Molekülen simulieren läßt [Moll, 1995 b].

Durch Mittelung über viele Moleküle sind die lokalen Energieunterschiede der Einzelmoleküle ausgeglichen und die Absorptionsbande einer Aggregatlösung kann dadurch wesentlich schmaler sein als die einer Monomerlösung des gleichen Farbstoffes, was man als Austauschverschmälerung bezeichnet [Knapp, 1984]. Außerdem hat die Messung der Korrelation der Einzelenergien, die mit Pump-Probe-Messungen bestimmt werden kann [Knoester, 1993], an den J-Aggregaten des Farbstoffes TDBC (siehe Abb. 1.3) ergeben, daß die Energien benachbarter Moleküle im Aggregat weniger variieren als die der einzeln gelösten Moleküle [Moll, 1995 a, b]. Das ist darauf zurückzuführen, daß neben den elektronischen- auch die Vibrationszustände benachbarter Moleküle im Aggregat koppeln [Wubs, 1998]. Außerdem ist die Lösungsumgebung der Moleküle im Aggregat wesentlich einheitlicher als die der Einzelmoleküle, so daß die Austauschverschmälerung

gegenüber der Angleichung der Einzelenergien der Moleküle im Aggregat in den Hintergrund rückt.

Der optisch erlaubte Zustand vereint nahezu die gesamte Oszillatorstärke aller Moleküle auf sich, über die das Exziton delokalisiert ist. Eine Konsequenz daraus ist, daß die Fluoreszenzrate dieses Zustandes proportional zur Anzahl der beteiligten Moleküle gegenüber einem Einzelmolekül erhöht ist. Diese sogenannte Superradianz mit einer Verkürzung der Strahlungslebensdauer wurde schon früh postuliert [Scheibe, 1938], konnte aber anhand der temperaturabhängigen Fluoreszenz-Lebensdauer der PIC-J-Aggregate [de Boer, 1990] erst demonstriert werden, nachdem durch sehr niedrige Anregungsintensitäten die ebenfalls lebensdauerverkürzende Anihilation, das heißt die gegenseitige Vernichtung zweier Exzitonen auf einem Aggregat [Stiel, 1988], vermieden wurde.

Die Zahl der Moleküle, über die ein Exziton delokalisiert ist, kann mit Hilfe von numerischen Simulationen für lineare Aggregate berechnet werden, indem als entscheidender Parameter die Unordnung in der Aggregatstruktur miteinbezogen wird. Dabei stellte sich heraus, daß bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts ein Exziton in den Aggregaten des PIC über etwa 70 [Durrant, 1994] und in denen des TDBC über etwa 40 [Moll, 1995 *a*] Moleküle delokalisiert ist. Für Raumtemperatur ergaben fs-Pump-Probe-Messungen an TDBC-Aggregaten eine Delokalisation über nur 15 Moleküle [van Burgel, 1995].

Wie bereits erwähnt, bestimmt die Anordnung der Moleküle im Aggregat zum einen die Energie der koppelnden Zustände und zum anderen, welche dieser Zustände für optische Anregungen aus dem Grundzustand erlaubt sind. Für die Untersuchung dieses Zusammenhangs findet die Tatsache, daß die Stickstoff-Substituenten des TDBC variiert werden können, ohne das für den optischen Übergang verantwortliche π -Elektronensystem zu beeinflussen, besonderes Interesse. So wurden bislang 21 unterschiedliche TDBC-Derivate synthetisiert, die sich in den Ketten an den Stickstoffatomen (1,1'- und 3,3'-Position) unterscheiden, aber alle in nicht aggregierten Lösungen das gleiche Absorptionsspektrum haben [De Rossi, 1995; Pawlik, 1997]. Im Gegensatz dazu wird durch die unterschiedlichen Stickstoff-Substituenten das Verhalten der Farbstoffe bei Aggregation maßgeblich beeinflusst. Ihre Aggregate lassen sich in zwei Gruppen einteilen: die eine Gruppe zeigt wie TDBC eine einzige rotverschobene schmale Absorptionsbande, während die Aggregate der anderen

Gruppe ein aufgespaltenes Spektrum mit zwei rotverschobenen Absorptionsmaxima aufweisen. Bei einzelnen Farbstoffen werden auch Umlagerungen zwischen den beiden Aggregatformen beobachtet. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, daß für die Bildung von Aggregaten mit aufgespaltenem Spektrum der amphiphile Charakter der Moleküle notwendig ist. Das heißt, daß die eine Seite des Moleküls durch Substitution mit langen, unpolaren Kohlenstoffketten hydrophoben, fettartigen Charakter hat, während die andere Seite durch polare Gruppen gut wasserlöslich ist (siehe Abb. 1.4). Außerdem haben die Aggregatlösungen nur für diejenigen Farbstoffe ein aufgespaltenes Spektrum, bei denen die Kohlenstoffketten länger als Hexyl sind [De Rossi, 1996 *b*; Pawlik, 1997].

In der vorliegenden Arbeit wird aus der Familie der TDBC Derivate als Modell für die Farbstoffe mit aufgespaltenem Aggregatspektrum der Farbstoff 5,5',6,6'-Tetrachloro-1,1'-dioctyl-3,3'-di(3-carboxypropyl)-benzimidacarbocyanin, kurz TDBC/C8 (Strukturformel in

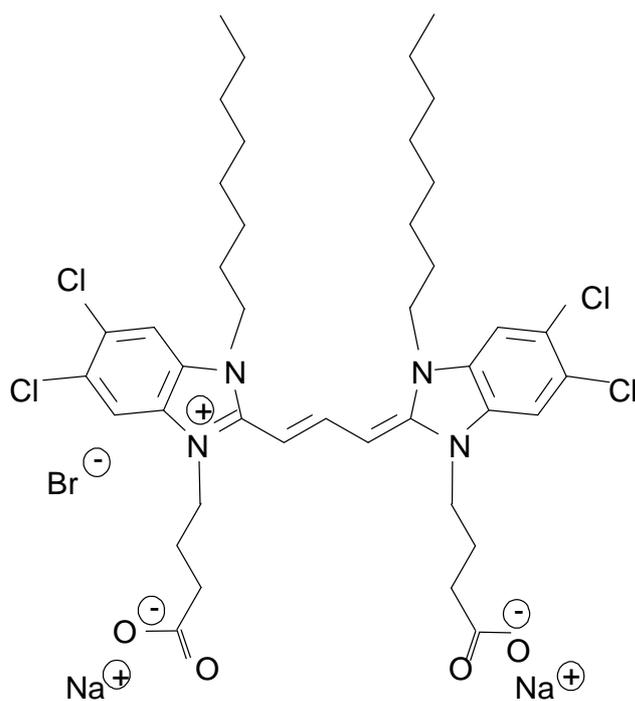


Abb. 1.4: Strukturformel von TDBC/C8. Fettartige Kohlenstoffketten zeigen nach oben, wasserlösliche polare Gruppen nach unten.

Abb. 1.4), eingehend untersucht. Er zeichnet sich dadurch aus, daß wässrige Lösungen schon bei niedrigen Konzentrationen aggregieren und keine Umlagerungen in andere Aggregatformen zu beobachten sind.

Ein Exzitonenspektrum mit zwei Absorptionsmaxima, wie es bei TDBC/C8 der Fall ist, läßt sich nicht durch das einfache Modell einer linearen Kette von gleichartigen Molekülen beschreiben. Bislang werden zwei unterschiedliche Modelle für die Aggregatstruktur diskutiert, die das Spektrum erklären können: zum einen eine Fischgrätenstruktur [De Rossi, 1996

b; Kirstein, 1995 *b*], bei der als Sonderform einer Davydov-Aufspaltung zwei rotverschobene Absorptionsbanden auftreten können, und zum anderen eine zylindrische Mizellenstruktur [Pawlik, 1997], für die numerische Berechnungen die Möglichkeit mehrerer rotverschobener

Banden gezeigt haben [Kuhn, 1996]. Bei den zylindrischen Mizellen könnten die langen Kohlenstoffketten ins Mizellinnere ragen und dort eine wasserfreie Phase bilden. Die Struktur der Aggregate zu klären, ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit. Da eine Kristallisation der Aggregate nicht möglich ist, müssen neue Wege zur indirekten Strukturbestimmung der Aggregate anhand ihrer optischen Eigenschaften gefunden werden. Das entscheidende Argument zugunsten der zylindrischen Aggregatstruktur wird dabei der Einfluß von sehr hohem Druck auf die optischen Eigenschaften liefern.

Falls sich die Moleküle tatsächlich zu einer zylindrischen Struktur zusammenlagern sollten, gewinnt ihre Untersuchung eine besondere Bedeutung durch ihre Analogie zur Struktur des Antennensystems der photosynthetischen Bakterien *Rhodospseudomonas acidophila*, das auf einer ringförmigen Anordnung von Chlorophyll-Pigmenten beruht. Im Antennensystem wird als primärer Schritt in der Photosynthese das Sonnenlicht gesammelt. Arbeiten zu dieser Problematik sind seit der Strukturaufklärung dieses Systems [Mc Dermott, 1995] Gegenstand weltweiter experimenteller und theoretischer Arbeiten [z. B. Novoderezhkin, 1995; Sauer, 1996; Alden, 1997; Koolhaas, 1997 *a, b*; Liuolia, 1997; Owen, 1997; Wu, 1997 *a-c*, 1998]. Noch ähnlicher ist die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Aggregatstruktur zu den Antennen der photosynthetischen Schwefelbakterien, die in lichtarmer Umgebung leben und einem besonders starken evolutionären Druck bezüglich einer effektiven Lichtausbeute ausgesetzt sind. Sie entwickelten ein Antennensystem, in dem Bakteriochlorophyll-Pigmente in zylindrischer Struktur aggregiert sind [Nozawa, 1993, 1994; Buck, 1996; Somsen, 1996; Olson, 1998]. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit wird sein, nach Gründen zu suchen, warum die Natur bei den Bakterien hochgeordnete zyklische Strukturen zur Lichtsammlung und Weiterleitung bevorzugt, während sie bei den höheren Pflanzen eine relativ ungeordnete Positionierung der Pigmente für die gleiche Aufgabe gewählt hat.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist jedoch, die Exzitonendynamik in zylindrischen Aggregaten an einem Modellsystem zu untersuchen. Während ein Exziton über weniger als 100 Moleküle delokalisiert ist, muß von einer Wanderung der Anregungsenergie über tausende von Molekülen ausgegangen werden, da Beimengungen von Akzeptormolekülen schon in extrem niedrigen Konzentrationen die Fluoreszenz in Aggregatlösungen löschen [Scheibe, 1939]. Im Gegensatz zu den Aggregaten des TDBC, in denen die Exzitonen kohärent wandern, wird aufgrund des nichtexponentiellen und wellenlängendispersiven

Fluoreszenzabklingens der Aggregate von TDBC/C8 bislang von einem inkohärenten Energietransport durch Hopping-Prozesse in diesen Aggregaten ausgegangen [De Rossi, 1998], ähnlich dem Energietransport, der im Antennensystem der Pflanzen vermutet wird [Trinkunas, 1997]. Zur Aufklärung der Exzitonendynamik werden Lebensdauern und Dephasierungszeiten aus unterschiedlichen Laser-Meßmethoden miteinander verglichen und diskutiert. In diesem Zusammenhang soll gezeigt werden, daß sich die dabei gewonnenen Erkenntnisse möglicherweise zur Optimierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen einsetzen lassen.