Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Aggregaten von Porphyrinen und Carotinoporphyrinen

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Claus-Peter Jellen

aus Düsseldorf

Düsseldorf

im Mai 2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. H. Bettermann
Korreferent: Prof. Dr. H.-D. Martin

Tag der mündlichen Prüfung: 4. 7. 2002

Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht:

C.-P. Jellen, H. Bettermann, Fluorescence properties of low-concentrated porphyrin solutions, *J. Mol. Struct.* **2001** , 563-564, 119-123

C.-P. Jellen, H. Bettermann, Unusual Emissions from low-concentrated porphyrin solutions, *Spectrochim. Acta Part A*, angenommen zur Publikation

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....1
1.1 Einführende Überlegungen allgemeiner Art.....1
1.2 Grundzüge der vorliegenden Arbeit.....2

2 Spektroskopische und theoretische Grundlagen.....4
2.1 Spektroskopische Eigenschaften der Porphyrine.....4
2.2 Spektroskopische Eigenschaften der Carotinoide.....7
2.3 Spektroskopische Eigenschaften der Carotinoporphyrine.....9
2.4 Aggregate und deren spektroskopische Eigenschaften.....14
2.5 Aggregate von Porphyrinen und deren spektroskopische Eigenschaften.....20
2.6 Energietransfer.....23
2.6.1 Energietransfer nach Förster.....23
2.6.2 Energietransfer nach Dexter.....26
2.7 Quenchmodelle.....28
2.7.1 Einleitung.....28
2.7.2 Quenchen nach dem Modell von Stern-Volmer.....29
2.7.3 Quenchen nach dem Modell von Perrin.....31
2.7.4 Vergleich der Quenchmodelle.....33

3 Experimentelle Grundlagen.....37
3.1 Untersuchte Substanzen.....37
3.1.1 Das Porphyrin TTP.....37
3.1.2 Die Porphyrineinheit Por.....39
3.1.3 Die Carotinoideinheit Car.....40
3.1.4 Das Carotinoporphyrin Carpor.....43

3.2 Geräte.....47
3.3 Quantenmechanische Rechnungen.....48
3.4 Anpassung.....48

4 Spektrale Daten und Messungen.....49
4.1 TTP in Aceton.....49
4.2 TTP in Aceton-Wasser Mischung.....61
4.3 Carpor.....67

5 Auswertung und Diskussion.....78
5.1 Quenchmodell Carpor.....78
5.1.1 Herleitung des Modells und Interpretation.....78
5.1.2 Aggregation von Carpor.....85
5.1.3 Der Mischungskomplex.....87
5.1.4 Berechnung des Försterenergietransfers.....91
5.1.5 Konformationsanalyse und Energietransfer.....94
5.2 Quenchmodell TTP.....97
5.2.1 Interpretation.....97
5.3 Exzitonenmodell des Aggregates.....100
5.4 Aggregate in UV/Vis-Spektren von TTP.....102

6 Zusammenfassung.....105

7 Literatur.....109

8 Danksagung.....114

1 Einleitung

1.1 Einführende Überlegungen allgemeiner Art

Die Organisation von Materie auf molekularer Ebene stellt für jede Zelle eine zentrale Notwendigkeit zum Leben dar. Fundamentale Prozesse wie die Replikation von Desoxyribosenukleinsäure (DNS), der Reparatur der DNS und die Proteinbiosynthese werden in einem hohen Maß durch Enzyme sowie den Ort des Vorgangs unter Kontrolle gehalten [1, 2]. Dadurch können hohe Replikationsgeschwindigkeiten von etwa 100.000 Nucleotidpaaren je Minute wie bei Escherichia coli erreicht werden. Dies entspricht einem Wachstum von etwa 33 µm je Minute und einer Rotation der Eltern-DNS von etwa 10.000 mal in der Minute [3].

Vielfältig andere Prozesse in Zellen verlaufen hingegen vielmehr über eine spontane Organisation von Molekülen, wobei komplexe Strukturen durch Anlagerung der erforderlichen Bausteine errichtet werden. Vorgänge solcher Art bezeichnet man mit Selbstaggregation und im Englischen mit self-assembly [4, 5]. Selbstaggregation bewirkt den Aufbau supramolekularer Strukturen aus ihren Untereinheiten heraus ohne jegliche externe Instruktion. Die treibenden Kräfte bestehen oftmals in der hydrophoben Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten. Anlagerung der Bausteine untereinander führt dann zum Freisetzen der Lösungsmittelmoleküle aus der Solvathülle, die ihrem Zustand maximaler Entropie zustreben [4, 6]. Eindrucksvolle Nachweise für Selbstaggregation bestehen in der Fragmentation zum Beispiel eines Zellorganells in seine charakteristischen Untereinheiten. Mischt man diese dann anschließend in vitro zusammen, fügen sich die Teile wieder zu der gewohnten Struktur zusammen. Solche Rekonstituierungsversuche funktionieren mit Mitochondrien. Diese werden fragmentiert und in gebundenen Enzymkomplexen, einzelnen Enzymen, Proteinen und Lipiden fraktioniert. Durch anschließendes kontrolliertes Vereinigen der Bestandteile läßt sich die Originalstruktur wenigstens zum Teil rekonstituieren. Weitere Beispiele für Selbstaggregation in Zellen treten bei Zellmembranen, Ribosomen, Multienzymkomplexen, Kollagenfasern und Bakteriengeißeln auf [5]. Besonders eindrucksvoll funktioniert das self-assembly bei Viren. Bereits 1955 wurden Versuche durchgeführt, wobei man das Tabakmosaikvirus in seine Hüllproteine und Ribonukleinsäure (RNS) zerlegte. Anschließende Vereinigung der Fraktionen führte zum funktionsfähigen Wiederaufbau des Virus [4].

Ein anderes Gebiet, wo die spontane Anlagerung von Molekülen von großer Bedeutung ist, stellen die Ursprünge der Entwicklung organischer Moleküle dar. Die Vorstellung über den Ablauf der abiotischen Evolution bedarf Orte der Selbstorganisation und Selbstreproduzierbarkeit der darin enthaltenen Verbindungen. Als Modell dienen die Selbstaggregation von Proteinoiden, Nukleinsäuren und anderen organischen Substanzen zu Koarzervattropfen (Oparin) [7] und Mikrosphären (Fox) [8]. Ebenso wird der Ursprung der Porphyrine in diesen Zeitraum vor etwa vier Milliarden Jahren datiert. Deren Bildung mit Hilfe von elektrischer Entladung, UV-Bestrahlung und Wärme konnte in Simulationsexperimenten gezeigt werden. In diesem sehr frühem Zeitraum, wo die Uratmosphäre ohne Sauerstoff war und reduzierend wirkte, traten ebenso bereits die Carotinoide auf. Unter solchen Voraussetzungen mögen die ersten Ursprünge von Photosynthese stattgefunden haben [9].

1.2 Grundzüge der vorliegenden Arbeit

Effekte von spontaner Aggregation bei Porphyrinen sind von mir beobachtet worden. In der vorliegenden Arbeit werden fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Porphyrinen sowie Porphyrin enthaltene Dyaden vorgestellt. Durch Beobachtungen der Konzentrations-abhängigkeit der Fluoreszenzemission bis in kleinste Konzentrationen von 10^{-19} M werden komplexe Wechselwirkungen zwischen Monomeren und Assosiaten erkennbar. Die Existenz von Porphyrinaggregaten und die daraus resultierenden Emissionen werden dabei aus diesen hochverdünnten Lösungen gezeigt. Bei der untersuchten Dyade handelt es sich um ein Carotinoporphyrin. Als Vergleich dazu und um den Einfluß der kovalenten Verbrückung zu ermitteln, wird eine äquimolare Mischung des korrespondierenden Carotinoids und Porphyrins verwendet. Selektives optisches Anregen der Porphyrin- sowie der Carotinoideinheit liefert Aussagen zum Umfang des auftretenden Energietransfers und daraus der Funktion der jeweiligen Einheit. Diese Untersuchungen an den Dyaden erfolgt in einem Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 10^{-9} M. Es zeigt sich hierbei eine ausgesprochene Konzentrationsabhängigkeit des Nettoenergietransfers. Hierin wird der bestimmende Einfluß der Umgebung in der Lösung deutlich. Um die ablaufenden Prozesse genauer zu beschreiben, wird ein Modell entwickelt, das verschiedene Komponenten des Energietransfers unterscheidet. Daraus folgen quantitative Aussagen sowohl zum Einfluß der Umgebung als auch schließlich zu intramolekularen Beiträgen.

Ähnlich komplexe Verhältnisse werden in reinen Porphyrinlösungen beobachtet. Hier treten neben der Fluoreszenz, die den Monomeren zugeschrieben wird, solche von Komplexen auf. Die ausgesprochen nicht-lineare Abhängigkeit der Monomerenfluoreszenz bezogen auf die Konzentration liefert Einblicke in die Wechselwirkungen von Monomeren und Komplexen. Diese können noch in Konzentrationsbereiche von 10^{-19} M beobachtet werden. Ferner wird ein Vorschlag zum Aufbau der Aggregate entwickelt, das ausgehend von der Exzitonentheorie die Emissionen der Komplexe zu erklären vermag. Ein weiteres Modell beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit der Aggregatefluoreszenz.

2 Spektroskopische und theoretische Grundlagen

2.1 Spektroskopische Eigenschaften der Porphyrine

Das Interesse an der Aufklärung der Absorptionsspektren von Porphyrinen besteht schon lange. Während vor allem die höherenergetischen elektronischen Zustände nach wie vor nicht eindeutig zugeordnet sind und somit Gegenstand theoretischer Überlegungen sowie Experimente sind, werden die tieferliegenden seit den Pionierarbeiten von M. Goutermann hinreichend zugeordnet und verstanden. Dies ist bereits in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts geschehen und bis heute das gängige Modell zur Interpretation von UV/Vis-Spektren von Porphyrinen. Das Modell wird als Vier Orbital Modell bezeichnet [10-13]. Es ist vor allem aus der MO-Theorie zyklischer Polyene sowie der Anwendung von Konfigurations-Wechselwirkung an aromatischen Kohlenwasserstoffen entstanden [11].

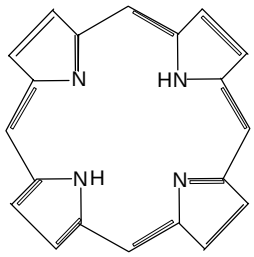

Abbildung 2.1: Das Porphyringerüst

Das Porphyrin läßt sich als 18eckiger Ring mit 18π-Elektronen auffassen, welche der aromatischen Bedingung von 4n+2 Elektronen genügen. Dabei werden zwei Doppelbindungen an Pyrrolringen, die sich außerhalb des inneren Zyklus befinden, nicht für die Konjugation des aromatischen Ringes berücksichtigt (Abb. 2.1). Aufgrund der zwei Gruppen von Stickstoffatomen, einmal diejenigen mit H-Atom sowie die ohne, bestehen im Porphyrin zwei Vorzugsrichtungen, die darüber hinaus orthogonal zueinander stehen. Diese beiden Orientierungen finden sich in den spektroskopischen Eigenschaften der elektronischen Übergänge wieder. Übergänge, die sich entlang der Achse der inneren H-Atome befinden, bezeichnet man als x-polarisiert. Liegt das Übergangsmoment eines elektrischen Übergangs orthogonal dazu an der Verbindungsachse der Pyrrolstickstoffe ohne H-Atome, so gehört es zu den y-polarisierten Übergängen.

Ein typisches UV/Vis-Spektrum eines Porphyrins besteht aus den vier sogenannten Q-Banden und der an Intensität deutlich stärkeren Soret-Bande (Abb. 2.2). Diese Übergänge lassen sich zu den oben beschriebenen Polarisationsrichtungen klassifizieren. Die am weitesten bathochrome Q-Bande stellt den 0-0-Übergang in den S_1-Zustand dar, man ordnet ihn der Q_x-Bande zu. Die darauffolgende Bande rührt von einer Progression der Q_x-Bande her (0-1-Übergang). Die dritte Q-Bande stellt nun die Q_y-Bande dar, die vierte wiederum ist eine Progression von dieser.

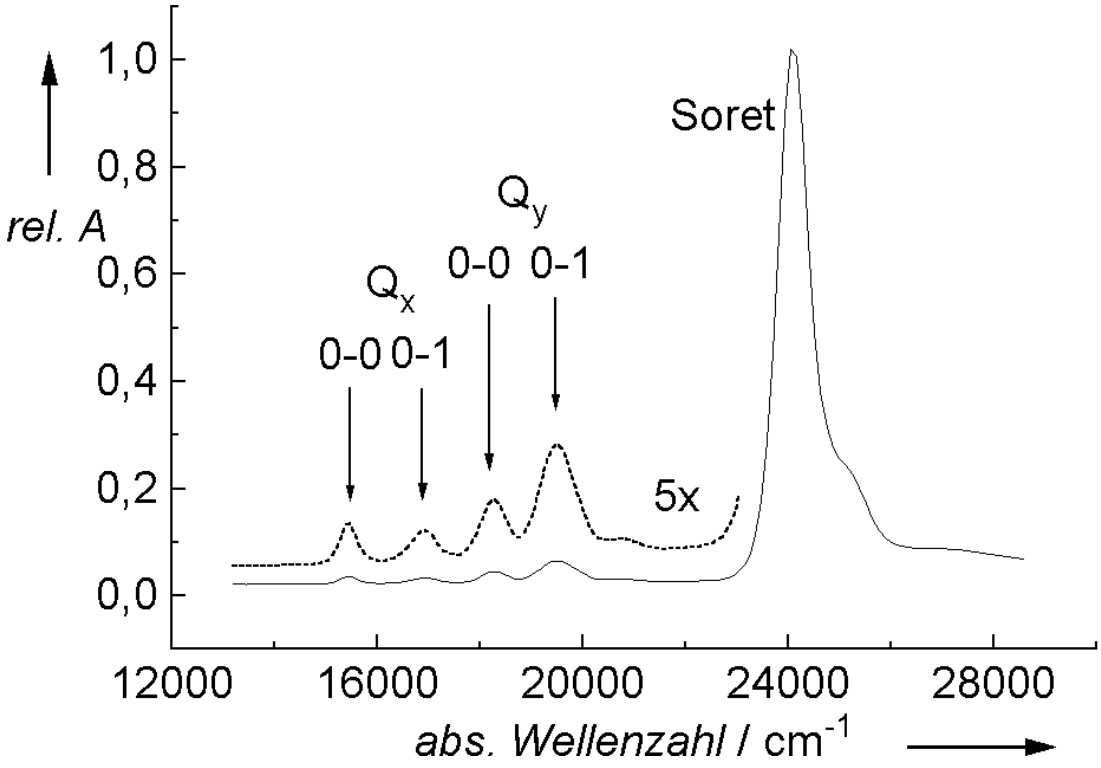

Abbildung 2.2: Typisches UV/Vis-Spektrum eines Porphyrins

In der Soret-Bande liegen die äußerst intensiven B-Banden. Auch hier gibt es einen B_x- sowie einen B_y-Übergang, jedoch liegen sie energetisch sehr dicht beieinander, so daß sie als eine Bande erscheinen [14, 15]. Diese soeben beschriebenen Banden lassen sich mit dem Vier-Orbital Modell von Goutermann erklären. Dazu werden die vier Grenzorbitale des Porphyrins betrachtet, das heißt HOMO-1, HOMO und die beiden entarteten LUMOs [16, 17, 18].

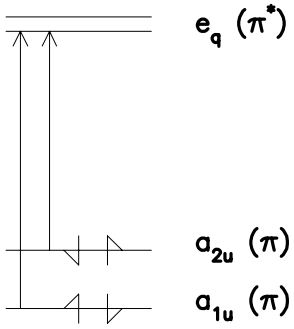

Abbildung 2.3: Grenzorbitale des 4 Orbital Modells

Sowohl bei den Q- als auch B-Banden handelt es sich um π-π^* -Übergänge (Abb. 2.3) zwischen den genannten Niveaus. Während die B-Bande bezüglich der Wellenfunktion einem Übergang aus der konstruktiven Überlagerung beider Konfigurationen (a_{1u}, e_g)* und (a_{2u}, e_g)* entspricht, handelt es sich bei den Q-Banden um eine destruktive. Dies erklärt einerseits die hohe Intensität der B-Übergänge sowie andererseits die deutlich schwächeren Q-Banden. Abbildung 2.4 verdeutlicht die Konfigurations-Wechselwirkung für die beschriebenen Anregungen. Sind die a_{1u}- und a_{2u}-Orbitale energetisch entartet, so erhält der Q-Übergang aufgrund der destruktiven Überlagerung keine Intensität. Bewirkt andererseits Substitution oder Metallierung eine energetische Aufspaltung der beiden obersten besetzten Orbitale, so gewinnt die Q-Bande an Intensität.

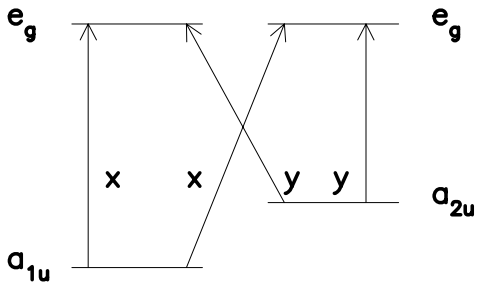

Abbildung 2.4: Konfigurations-Wechselwirkungen der optischen Übergänge in Porphyrinen

Als Beispiel für die energetischen Lagen der Übergänge dient das Porphyrin selbst (Abb. 2.1) [15]. Die Q_x-Bande hat ihren Ursprung bei rund 16.000 cm^{-1}, die Q_y bei etwa 19.000 cm^{-1}. Die B-Banden erscheinen bei ungefähr 25.800 cm^{-1}, was sich im nahen UV befindet. Bei nahezu gleicher Intensität unterscheiden sie sich bloß um 240 cm^{-1}, was durch Tieftemperatur-messungen gezeigt worden ist [14]. Der energetisch tiefste Triplett-Zustand liegt bei rund 12.700 cm^{-1}. Somit vermag das Porphyrin-Triplett Sauerstoff in den Singulett-Zustand zu überführen, das heißt zu sensibilisieren [16, 19].

Durch weitere Substitutionen am Porphyrin werden die Energien der elektronischen Zustände gesenkt. Das Tetraphenylporphyrin stellt sicherlich einen Vertreter eines nur einfach substituierten Porphyrins dar. Es wird daher oft als Referenzporphyrin verwendet; seine spektroskopischen Eigenschaften sind gut untersucht [20, 21]. Die charakteristische Fluoreszenz erfolgt aus dem S_1-Zustand (Q_x-Emission). Die Fluoreszenzlebensdauer liegt typischerweise in der Größenordnung von 10 ns mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 12%. Der größte Kanal der Deaktivierung stellt das intersystem crossing mit Quantenausbeuten von 0,67 – 0,88 dar. Die Lebensdauer der Triplett-Zustände beträgt in O_2 – freien Lösungen mehr als 10 µs [19]. Diese Eigenschaften der Triplett-Zustände machen Porphyrine zu idealen Sensibilisatoren, z.B. für Sauerstoff in der photodynamischen Therapie [22]. Aufgrund dieser bevorzugt ablaufenden Übergänge kann das photophysikalische Verhalten von einfachen und planaren Porphyrinen mit

$$\Phi_f + \Phi_{isc} = 1 \qquad (1)$$

beschrieben werden [23, 24]. Die strahlungslose Deaktivierung von S_1 ist sehr gering (Φ_{ic} klein) sowie Phosphoreszenz bei Raumtemperatur nicht vorhanden ($\Phi_P < 10^{-5}$) [25]. Beobachtet wird auch eine Fluoreszenz aus der Soret-Bande speziell bei mit Zink metallierten Porphyrinen. Die Fluoreszenzquantenausbeuten werden mit 2,5 und $3{,}9*10^{-4}$ bestimmt und die Fluoreszenzlebensdauer darüber mit 200 fs geschätzt [26, 27]. Von den korrespondierenden metallierten Porphyrinen kann im zeitstationärem Fluoreszenzspektrum eine schwache Emission, die der Soret-Bande zugeordnet wird, beobachtet werden. Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer ist das Signal aber zu schwach.

2.2 Spektroskopische Eigenschaften der Carotinoide

Die spektroskopischen Eigenschaften der Carotinoide werden durch die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen in der Polyenkette geprägt. Diese bestimmt weiterhin die Symmetrie des Moleküls und deren spektralen Eigenschaften, was sich direkt auf die Absorption und Fluoreszenz sowie als Folge davon auf die zugehörigen Lebensdauern auswirkt. Ab vier konjugierten Doppelbindungen in der Polyenkette befindet sich der $2\ ^1A_g$ – energetisch unterhalb des $1\ ^1B_u$ – Zustands (Abb. 2.5) [28, 29].

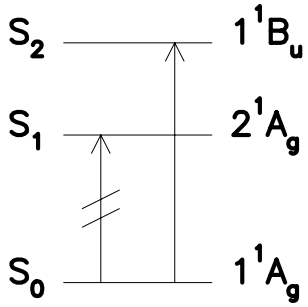

Abbildung 2.5 : Elektronische Übergänge in Carotinoiden

Wegen der A_g-Symmetrie des ersten angeregten Zustandes wird der S_0 – S_1 –Übergang paritätsverboten. Man beobachtet statt dessen einen intensiven S_0 – S_2 – Übergang in Absorption. Die spektralen Lagen von S_1 und S_2 werden über einen empirisch ermittelten Zusammenhang mit der effektiven Anzahl von Doppelbindungen korreliert [30]. Effektive Anzahl n_{eff} bedeutet, daß Substitutenten unter Umständen nicht vollständig mit der Polyenkette konjugieren können und deshalb ein nicht ganzzahliger Betrag angesetzt werden muß.

$$E = A + \frac{B}{n_{eff}} \qquad (2)$$

Die Beträge von A und B werden empirisch erhalten. Zu beachten ist, daß mit steigender Anzahl von Doppelbindungen der energetische Abstand zwischen S_1 und S_2 größer wird. Dies hat Auswirkung auf die Rate der internal conversion.

$$k_{ic} \sim e^{-\Delta E} \qquad (3)$$

Mit zunehmenden energetischen Abstand verringert sich die Rate der internal conversion [31]. Dies wiederum bestimmt die Quantität der Besetzung des S_1 – vom S_2 – Zustand aus. Manche Carotinoide zeigen aus diesem Grund die Möglichkeit der dualen Fluoreszenz, was vor allem bei Kettenlängen von 7 – 10 Doppelbindungen auftritt. Die Fluoreszenz-quantenausbeuten von S_2-Fluoreszenzen liegen bei etwa 10^{-4} , diejenigen von S_1- bei 10^{-5} bis 10^{-6} [32]. Mit steigender Anzahl der Doppelbindungen erhöht sich ebenso die Intensität des S_0 – S_2 – Übergangs. Zu beachten ist, daß die angeregten Zustände unterschiedlich auf die Polarisierbarkeit des Lösungsmittel reagieren [29, 33]. Während der 2 ^1A_g – Zustand kaum von der Umgebung beeinflußt wird, liegen die energetischen Unterschiede bei 1 ^1B_u im Bereich von ein paar hundert Wellenzahlen. Die Symmetrie des S_1 – Zustandes kann mittels 2

Photonenspektroskopie bestätigt werden bzw. die energetischen Lagen werden darüber direkt ermittelt. Die Methode kann ebenfalls zur Bestimmung der Lebensdauern verwendet werden, indem man den 2 ^1A_g direkt anregt. Die Lebensdauern verschiedener Carotinoide sind im LHC II bestimmt worden und liefern ein typisches Bild von den spektroskopischen Eigenschaften der Carotinoide. Demnach liegen die Fluoreszenzlebensdauern des S_2 – Zustandes bei rund 105 fs, die internal conversion bei 215 fs. Die Lebensdauer des S_1 – Zustandes befindet sich zwischen 10 – 20 ps [34]. Die Werte entsprechen derjenigen vom ß-Carotin mit 250 fs für den S_2 – und rund 8 – 12 ps für den S_1 – Zustand [32].

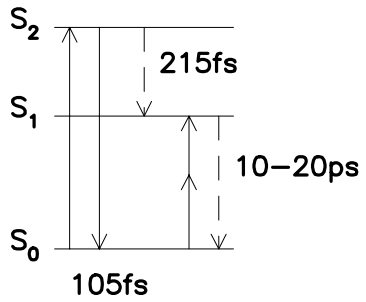

Abbildung 2.6: Lebensdauern der Carotinoide in LHC II

Die Carotinoide stellen hervorragende Quencher von Singulett-Sauerstoff dar. Dies beruht einerseits auf einer fast isoenergetischen Lage des Carotinoidtriplett zum Singulett-Sauerstoff sowie der guten Fähigkeit des Triplett-Zustandes strahlungslos zu deaktivieren [35].

$$^1Car + {}^1O_2^* \rightarrow {}^3Car^* + {}^3O_2 \rightarrow {}^1Car + {}^3O_2 + \Delta E \qquad (4)$$

Eine andere Funktion im LHC stellt das Quenchen von Triplett-Chlorophyll dar, welches selbst nicht photosynthetisch aktiv ist [36].

$$^3Chl^* + {}^1Car \rightarrow {}^1Chl + {}^3Car^* \rightarrow {}^1Car + {}^1Chl + \Delta E \qquad (5)$$

2.3 Spektroskopische Eigenschaften der Carotinoporphyrine

Die spektroskopischen Untersuchungen an Carotinoporphyrinen erfolgen mit besonderen Interesse im Hinblick auf den Energietransfer zwischen der Porphyrin- und der Carotinoideinheit [37- 40]. Eine daran anschließende Frage betrifft die Art bzw. den Mechanismus der Energieübertragung. Ein wichtiger Parameter stellt dabei der Typ der Verbrückung mit den verwendeten funktionellen Gruppen dar. In aller Regel verwendet man

sogenannte Spacer, die keine durchgehende Konjugation zwischen Carotinoid und Porphyrin herstellen, um möglichst deren isolierte Eigenschaften zu gewährleisten. Wenn auch ein Energietransfer über die Brücke durch die Art und Anzahl der Bindungen (through-bond-transfer) [41] oftmals unterbunden wird, können bei solchen Linkern trotzdem den Energietransfer begünstigende Effekte auftreten. Diese werden im Sinne einer Superaustausch-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor über einen elektronischen Zustand des verbrückenden Moleküls interpretiert [42]. Über die Spacer gibt man ebenso im größeren Maße die geometrische Anordnung in der Dyade oder größeren Einheiten vor. Zum einen beeinflußt die Länge des Spacers den mittleren Abstand der beiden Chromophore. Durch sukzessive Variation des Abstandes lassen sich Abstandsgesetze erhalten, die zum Aufklären des Mechanismus beitragen können (Kap. 2.6.1). Ein anderer wichtiger Parameter übt die Position der Verknüpfung am Porphyrin aus. In der Regel verknüpft man über einen Arylrest des Porphyrins. Der Ort der Verknüpfung beeinflußt dabei entscheidend die Geometrie des Carotinoporphyrins sowie besonders den Abstand zwischen den beiden Chromophoren. Ferner werden den Energietransfer beeinflussende Effekte beobachtet, die man den unterschiedlichen Konjugationsmöglichkeiten von ortho-, meta- und para-Position zuschreibt. Während die Verknüpfung über die para-Stellung das Carotinoid und das Porphyrin räumlich weit trennt, wird der Abstand bei meta- und vor allem bei ortho-Carotinoporphyrinen deutlich verringert. Bei den letzteren befindet sich das Carotinoid mehr oder weniger oberhalb des Porphyrinringes. Dies führt im Vergleich zum meta- und para-Isomer zu einer Erhöhung der Energietransferrate. Auf Grund der räumlichen Nähe kann es zur Überlappung der π-Systeme beider Chromophore führen, welches eine Voraussetzung für einen Transfer durch den Raum ist (through-space-transfer) [43]. Dabei wird ein Elektronenaustausch-Mechanismus begünstigt. Die Richtung des Energietransfers wird über die relativen Energien der elektronischen Zustände von Carotinoid und Porphyrin bestimmt. Die Carotinoide stellen ideale Moleküle zum Quenchen von Triplett-Zuständen dar. Ein solcher von einem Porphyrin vermag nur dann gequencht zu werden, wenn derjenige vom Carotinoid isoenergetisch oder sich energetisch tiefer befindet. Das gleiche trifft auf den Energietransfer über S_1-Zustände zu (Abb. 2.7). Aufgrund der äußerst geringen Absorption der S_1-Zustände von Carotinoiden wird dieser Weg in der Regel nur vom Carotinoid als Donor zum Porphyrin berücksichtigt. Auch hierbei geben die energetischen Lagen beider S_1-Zustände die entscheidende Voraussetzung für die Fähigkeit zum Energietransfer vor. Der S_2-Zustand der Carotinoide liegt energetisch hoch genug, um Anregungsenergie auf Singulett-Zustände des Porphyrins übertragen zu können.

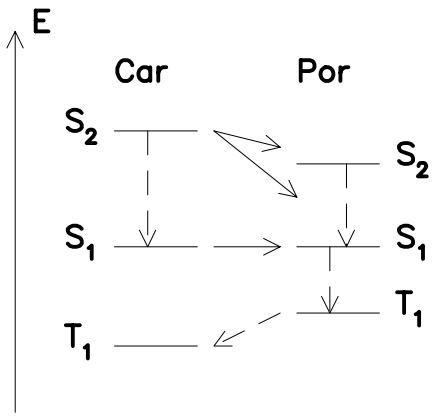

Abbildung 2.7: Mögliche Wege der Energiedissipation in Carotinoporphyrinen

Die energetische Einstellung der Lagen erfolgt über die Wahl der Verbindungen. Porphyrine lassen sich durch Substitution, Metallierung sowie Verwendung von Derivaten wie etwa Chlorinen der Fragestellung anpassen [44, 45]. Bei Carotinoiden lassen sich die energetischen Lagen gut über die Variation der konjugierten Doppelbindungen einstellen. Die Energien von S_2-, S_1- und T_1-Zuständen fallen reziprok mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen (Kap. 2.2). In einer Studie von Cardoso und der Arbeitsgruppe Moore wird dies konsequent betrieben [46]. Es wird eine Reihe von Carotinoiden verwendet, die sich um jeweils eine Doppelbindung unterscheiden. Das eine Ende der Polyenkette besteht aus einem β-Ionon-Ring, beim anderen Ende handelt es sich um eine Peptidbindung, die die Verknüpfung in para-Stellung zum Porphyrin herstellt. Unter Berücksichtigung der Doppelbindung im β-Ionon-Ring erstreckt sich die Reihe von 5 bis 11 Doppelbindungen. Die Messungen werden einmal im unpolaren Lösungsmittel Toluol sowie im polaren Acetonitril durchgeführt. Diese Eigenschaften dienen zur weiteren Aufklärung des Mechanismus. Das quenchen der Porphyrinfluoreszenz kann sowohl über strahlungslosen Dipol-Dipol Energietransfer als auch über Elektronenaustausch erfolgen, wobei letzterer durch polare Lösungsmittel begünstigt wird. Bei Carotinoporphyrinen mit 5 bis 7 Doppelbindungen des Carotinoids (CP5 – CP7) kann nur ein vernachlässigbar kleines Quenchen der Porphyrin-fluoreszenz beobachtet werden. CP8 zeigt erstmals stärkeres Quenchen, welches in Acetonitril ausgeprägter als in Toluol abläuft. CP9 quencht die Porphyrinfluoreszenz auf etwa 40%. Dabei spielt das Lösungsmittel keine so große Rolle mehr. Bei den Carotinoporphyrinen mit 10 und 11 Doppelbindungen dominiert die Löschung der Porphyrinfluoreszenz. In beiden Fällen wird die Ausgangsintensität auf einen Wert von etwa 10% gesenkt. Weniger stark als

bei CP9 ist die Abhängigkeit des Energietransfers vom Lösungsmittel. Mit CP10 scheint so eine Art von oberer Grenze für das Maß des Quenchen in diesem System erreicht zu sein, weil mit CP11 die gleiche Effektivität erreicht wird.

Diese Reihe mit steigender Anzahl der Doppelbindungen im Carotinoid zeigt deutlich den Einfluß der energetischen Lagen auf den Energietransfer. Bei den Carotinoiden mit 5 bis 7 Doppelbindungen tritt fast kein Quenchen der Porphyrinfluoreszenz auf. Hier liegen die korrespondierenden elektronischen Zustände im Carotinoid höher als im Porphyrin, so daß letzteres seine Anregungsenergie nicht über Energietransfer abführen kann. Carotinoide mit 8 und 9 Doppelbindungen quenchen die Fluoreszenz schon deutlich mit 80 und 40% bezogen auf das Ausgangsporphyrin. Bei CP8 liegen die elektronischen Zustände bereits günstig zum Energietransfer. Eine weitere Absenkung dieser Lagen führt zu einer weiteren Effektivität des Energietransfers. Ab CP10 scheinen weitere Erniedrigungen keine Erhöhung des Transfers zu bewirken. Bei CP8 und CP9 wird der Energietransfer durch polare Lösungsmittel begünstigt. Dies spricht für einen Elektronentransfer als Mechanismus. Die höhere Effektivität rührt von einem ladungsgetrennten Zustand her, der durch ein polares Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätszahl stabilisiert wird. Bei CP10 und CP11 gibt es ein effektives Quenchen, das nicht von der Polarität des Lösungsmittel mehr abhängt. Dies spricht dafür, daß der Energietransfer ohne Elektronenaustausch stattfindet. Die Voraussetzung zum Energietransfer besteht in gleichen oder tiefer befindlichen energetischen Lagen der zum Energietransfer beteiligten Zustände zwischen Porphyrin und Carotinoid. Dieses wird bei 8 und 9 Doppelbindungen des Carotinoids erreicht. Weitere Absenkungen der energetischen Lagen in den Carotinoiden bewirken weitere Erhöhung des Energietransfers. Gleichzeitig tritt ein Wechsel des Mechanismus auf.

Das Maß des Energietransfer läßt sich ebenso über Fluoreszenz bestimmen. Hierbei wird die Fluoreszenzintensität des Carotinoporphyrins auf die des Ausgangsporphyrins bezogen [44, 47]. Die Größe des Verhältnis gibt Ausmaß und Richtung des Energietransfers an. Wie oben bereits ausführlich diskutiert, hängen die relativen Quantenausbeuten der Porphyrinfluoreszenz von den relativen energetischen Lagen beider Chromophore, von deren Stellung zueinander und von der verbindenden Brücke ab. Deshalb können theoretisch sämtliche Werte von 0 bis 1 erreicht werden. Ein besonders starkes Quenchen der Porphyrinfluoreszenz findet man bei einem Carotinoporphyrin, wobei sich das Carotinoid oberhalb des Ringes befindet [47]. Diese Anordnung begünstigt besonders den Energietransfer. Die relative Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 0,076 in DMF, was nach den Autoren das stärkste Quenchen darstellt, das bis dahin in einer Dyade gemessen worden

ist. Neben den relativen Quantenausbeuten, die ein Maß des Energietransfers sind, läßt sich auch eine Quantenausbeute für den Energietransfer angeben. Dabei bedeuten k_{ET} die Ratenkonstante für den Energietransfer, k_f die Fluoreszenzrate, k_{ic} die Rate für die internal conversion und k_{isc} diejenige für das intersystem crossing. Der Ansatz bezieht sich auf einen intramolekularen Energietransfer, wie er in Dyaden auftritt.

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_f + k_{ic} + k_{isc}} \qquad (6)$$

Eine große Rolle zur Aufklärung des Energietransfers spielen zeitaufgelöste Messungen der Porphyrinfluoreszenz. Quenchen des S_1-Zustandes des Porphyrins durch das Carotinoid bewirkt eine Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer. Liegen die Fluoreszenzlebensdauern von einfachen, unsubstituierten Porphyrinen bei etwa 10 – 12 ns, so werden diese entsprechend dem Ausmaß an Energietransfer zum Carotinoid verkürzt. Dafür typische Werte liegen zwischen 1 und 8 ns [42, 47]. Ein Vorteil der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie liegt in der direkten Bestimmung der Ratenkonstante des Energietransfers. Dabei nimmt man an, daß sich die molekülinternen Ratenkonstanten des Donors in der Dyade gegenüber dem ungebundenen Molekül nicht ändern. Die Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer resultiert dann ausschließlich durch den Energietransfer:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_{ET}} = \frac{1}{\tau_f^{CP}} - \frac{1}{\tau_f^{Por}} = k_f^{CP} - k_f^{Por} \qquad (7)$$

Die Ratenkonstante der Fluoreszenz des Carotinoporphyrins muß um diejenige des Porphyrins abgezogen werden. Das, was zusätzlich an Rate auftritt, rührt vom Energietransfer her, ausgedrückt durch k_{ET}. Die Ratenkonstanten der Fluoreszenz sind reziprok zu den entsprechenden Lebensdauern der Fluoreszenz. Um die Größenordnungen der Ratenkonstanten des Energietransfers abzuschätzen, werden jetzt Werte eingesetzt. Für die Fluoreszenzlebensdauer des Porphyrins werden 10 ns verwendet. Fluoreszenzlebensdauern von Carotinoporphyrin mit 1, 6 und 8 ns entsprechen dann Ratenkonstanten von $9*10^8$, $6{,}6*10^7$ und $2{,}5*10^7$ s^{-1}.

Eine weitere Besonderheit liefert die Untersuchung des Fluoreszenzabklingverhaltens. Meistens wird monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenz beobachtet, das heißt man erkennt nur eine bestimmte Spezies in Lösung. In einigen Fällen jedoch klingt die

Fluoreszenz in einer bi- oder triexponentiellen Weise ab. Die letztere tritt speziell bei ortho-Carotinoporphyrinen auf. Dieses wird unterschiedlichen Konformeren zugeordnet, deren verschieden starkes Vorhandensein an unterschiedlich großen Beiträgen des multiexponentiellen Abklingen zu erkennen ist [47].

Energietransfer, der über die Triplett-Zustände abläuft, wird bei Carotinoporphyrinen ebenfalls beobachtet. Eine Methode, um diesen Prozeß zu verfolgen, besteht in der zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie [42, 48]. Man nützt dabei die Tatsache aus, daß sich die Absorptionsmaxima des Porphyrin Tripletts deutlich von demjenigen des Carotinoids unterscheiden. Liegt es bei Porphyrinen um 440 nm, so sind es bei Analogen von β-Caroten etwa 540 nm. So läßt sich ein Triplett-Triplett-Energietransfer von Porphyrin zum Carotinoid verfolgen. Bei direkter Anregung eines Porphyrin Triplett-Zustandes mit einem kurzen Puls, zeigt sich eine erhöhte Absorbanz bei 440 nm. Mit der Abnahme dieser Absorption erhöht sich diejenige bei 540 nm. Man erkennt daran deutlich, daß das Porphyrin Triplett die Vorstufe des Carotinoid Tripletts ist.

Der Triplett-Triplett-Transfer läuft über einen konzertierten Elektronen-Austausch Mechanismus (Dexter-Transfer) [42]. Für diesen wird räumliches Überlappen der Orbitale von Donor und Akzeptor benötigt. In einem Vergleich von para-, meta- und ortho-substituierten Carotinoporphyrinen nehmen die Transferkonstanten aus diesem Grund in der genannten Reihenfolge zu (Kap. 2.6.2).

2.4 Aggregate und deren spektroskopische Eigenschaften

Um die optischen Spektren von Aggregaten zu erklären, verwendet man das sogenannte Exzitonen Modell [49, 50, 51]. Bei Festkörpern versteht man unter Exzitonen mehr oder weniger stark aneinander gebundene Elektron-Loch Paare, die durch optische Anregung gebildet werden [52, 53]. Bei molekularen Aggregaten muß dabei die geometrische Anordnung der Übergangsmomente der Monomere berücksichtigt werden. In einem Fall können die Übergangsmomente in Phase liegen. Dies führt zu einer mitunter enormen Verstärkung des optischen Übergangs, der um so stärker wird, je größer die Anzahl N der in Phase befindlichen Übergangsmomente ist. Es wird ein Gesamtübergangsmoment mit einer dazugehörenden Gesamtoszillatorenstärke erzeugt. Liegen die Übergangsmomente nicht in Phase, so wird die Intensität der einzelnen Übergangsmomente destruktiv gelöscht. Es gibt dann kein resultierendes Gesamtübergangsmoment. Die Folge davon ist ein verschwindener Übergang. Bei vielen untereinander koppelnden Übergangsmomenten bestehen viele

Einstellmöglichkeiten bezüglich ihrer Phasenlage. Dies führt zu einer mehr oder weniger starken Löschung des Gesamtübergangsmomentes. Diesen verschiedenen Verstärkungen entsprechen unterschiedlichen energetischen Lagen innerhalb der exzitonischen Aufspaltung.
Die energetischen Verschiebungen gegenüber der Lage im Monomer sind Kennzeichen der Aggregation. Im Exzitonen-Modell wird dies durch die elektrostatische Wechselwirkung der Übergangsmomente erklärt. Attraktive Anordnungen führen zu einer Energieabsenkung, repulsive zu einer Erhöhung. Die geometrisch einfachsten Anordnungen von Monomeren verlaufen eindimensional. Einmal können sich die Übergangsmomente entlang einer Geraden befinden. Dabei können sich die Richtungen der einzelnen Übergangsmomente in je zwei Richtungen anordnen, so daß sich daraus eine Vielzahl von energetischen Lagen einstellt. Die andere Möglichkeit der Einstellung der Übergangsmomente in einer Dimension besteht in einer parallelen Anordnung. Zur vereinfachten Analyse der Eigenschaften solcher Aggregate behandelt man am besten Dimere. Daraus läßt sich dann für eine beliebige Anzahl N an Monomeren analog erweitern.

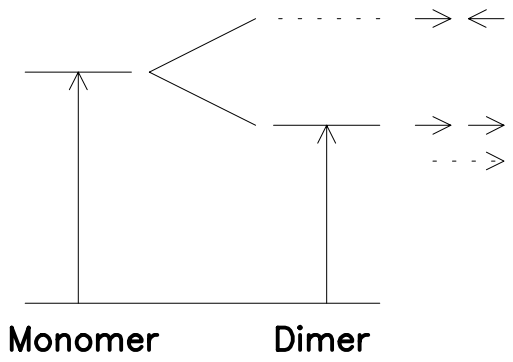

Abbildung 2.8: Kopplung von linear angeordneten Übergangsdipolmomenten

Im Grundzustand koppeln die Monomere untereinander nur schwach. Bloß van der Waals Kräfte bestehen als stärkste Wechselwirkung zwischen den Monomeren. Nur im angeregten Zustand tritt eine stärkere Kopplung über die Übergangsmomente ein. In Abbildung 2.8 wird dies für den Fall zweier in einer Linie liegenden Übergangsmomente deutlich. Links ist der Übergang für das Monomer eingezeichnet. Wie bereits erwähnt, ändert sich die Energie des Grundzustandes im Dimer nicht. Im angeregten Zustand hingegen bestehen zwei neue Niveaus, die von der Kopplung der Übergangsmomente herrühren. Ein im Vergleich zum Monomer energetisch tiefer liegender Übergang rührt von der gleichgerichteten Lage der Übergangsmomente her. Das bedeutet eine attraktive Wechselwirkung, das

Gesamtübergangsmoment entspricht den beiden Übergangsmomenten der Monomere. Der andere angeregte Zustand des Dimers befindet sich energetisch höher im Vergleich zum Monomer. Dies liegt an der entgegengerichteten Anordnung der Übergangsmomente, die repulsiv wirkt. Gleichzeitig heben sich die Übergangsmomente zu null auf, das heißt der Übergang wird unsichtbar. Eine solch lineare Anordnung zeichnet sich durch eine Rotverschiebung und Intensitätserhöhung eines Übergangs im UV/Vis-Spektrum aus. Im Emissionsspektrum erfolgt die Fluoreszenz von der unteren Bandkante aus, das heißt auch diese wird rotverschoben. Aggregate, die solche Charakteristiken aufweisen, bezeichnet man nach ihrem Entdecker Jelley als J-Aggregate. Jelley und Scheibe entdeckten sie in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts [54, 55].

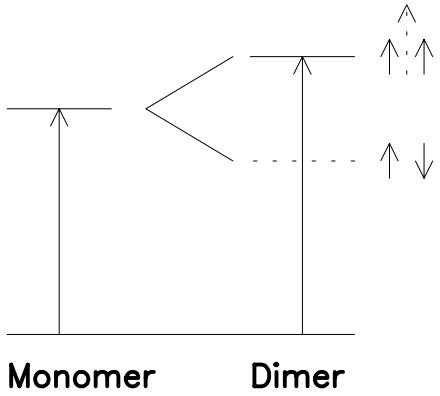

Abbildung 2.9: Kopplung von parallel liegenden Übergangsdipolmomenten

Der andere Fall von paralleler Anordnung wird in Abbildung 2.9 dargestellt. Auch hier bestehen im Dimer zwei angeregte Niveaus, die sich energetisch unterhalb bzw. oberhalb des angeregten Niveaus des Monomeren befinden. Auch hier werden die Energien von der Orientierung der Übergangsmomente der einzelnen Monomere bestimmt. Im Fall der antiparallelen Anordnung besteht eine attraktive Wechselwirkung, die Energie senkt sich ab. Es besteht aber auch kein resultierendes Übergangsmoment mehr, so daß der Übergang in den unteren angeregten Zustand keine Intensität mehr besitzt. Statt dessen steht dem Übergang in den energetisch höheren Zustand die doppelte Intensität zur Verfügung. Dies rührt von der parallelen Ausrichtung der Übergangsmomente her. Die repulsive Wechselwirkung führt zur Energieerhöhung. Im UV/Vis-Spektrum beobachtet man eine Verschiebung in den hypsochromen Bereich, die Intensität wird ebenfalls erhöht. Solche Anordnungen von Monomeren bezeichnet man als H-Aggregate wegen ihrer Bande im Hypsochromen. Charakteristisch für H-Aggregate ist deren verschwindene Fluoreszenz. Während die

Anregung in die obere Bandkante erfolgt, relaxiert die Anregung zur unteren Kante hin. Diese besitzt aber im Idealfall kein resultierendes Übergangsmoment , das heißt ein strahlender Übergang kann nicht erfolgen.

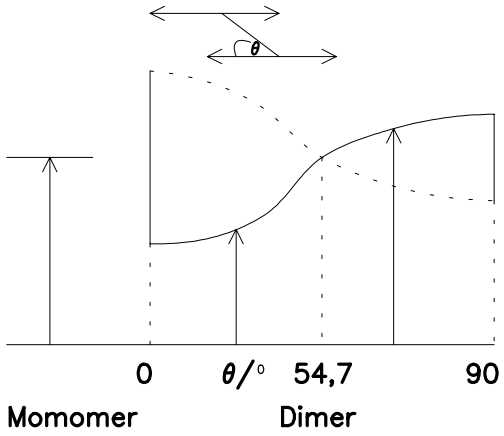

Abbildung 2.10: Übergang von linearer zu paralleler Anordnung der Übergangsmomente

Die eben dargestellten Fälle von linearer sowie paralleler Anordnung in einer Dimension stellen Grenzfälle dar. Es gibt aber einen stufenlosen Übergang vom J- zum H-Aggregat. Dabei schieben sich die Übergangsmomente von der linearen Hintereinanderreihung zur parallelen Stapelung. Dies kann durch einen Scherwinkel θ beschrieben werden, welcher den Winkel zwischen der Verbindungslinie zweier Monomere mit einem Übergangsmoment beschreibt. In Abbildung 2.10 wird dies gezeigt. Auf der linken Seite bei 0° entspricht die Anordnung dem J-Aggregat, auf der rechten Seite bei 90° dem H-Aggregat. Die durchgezogene Linie gehört zu der Bandkante, wohin ein optischer Übergang wegen der in Phase befindlichen Übergangsmomente möglich ist. Bei der gestrichelten Linie handelt es sich um diejenige Bandkante, wo sich die Übergangsmomente gegenseitig aufheben und dadurch keine Intensität des Überganges besteht. Der Schnittpunkt beider Bandkanten liegt bei 54,7°. Aggregate mit kleineren Winkeln ordnet man dem J-Typ zu, mit größeren dem H-Typ. Die energetische Aufspaltung des Exzitonenbandes ist an den Grenzen am höchsten. Die Abhängigkeit der Aufspaltung vom Scherwinkel θ ergibt sich aus:

$$\Delta E = \frac{2|\mu|^2}{r^3}(1-3\cos^2\vartheta) \qquad (8)$$

Die Aufspaltung hängt quadratisch von dem Übergangsmoment μ des Monomers ab und mit der dritten Potenz vom intermolekularen Abstand r im Nenner ab. Die Exzitonen Aufspaltung

wird bei intensiven Übergängen sowie kleinen Abständen zwischen den Monomeren groß. Der Scherwinkel geht dabei quadratisch in eine Cosinusbeziehung ein. Bei einem J-Aggregat wird der winkelabhängige Ausdruck in Klammern zwei, bei einem H-Aggregat hingegen eins, das heißt bei gleichem Übergangsmoment μ und Abstand r spaltet das Band bei J-Aggregaten doppelt so stark als bei H-Aggregaten auf. Eine Besonderheit besteht beim Winkel von 54,7°, dem sogenannten magic angle. Bei diesem Winkel verschwindet jegliche Aufspaltung. Weder die Stärke des Übergangsmomentes noch der Abstand können die Aufspaltung beeinflussen. Den magic angle erhält man, wenn man den Ausdruck in der Klammer null werden läßt:

$$\vartheta = \arccos\frac{1}{\sqrt{3}} = 54{,}7° \qquad (9)$$

Es lassen sich nun diese Anordnungen für eine beliebige Anzahl N von Monomeren übertragen. Dabei stellt man völlig analoge Überlegungen über die Lage und Phasenbeziehung der Übergangsmomente an. Dies kann in Abbildung 2.11 veranschaulicht werden.

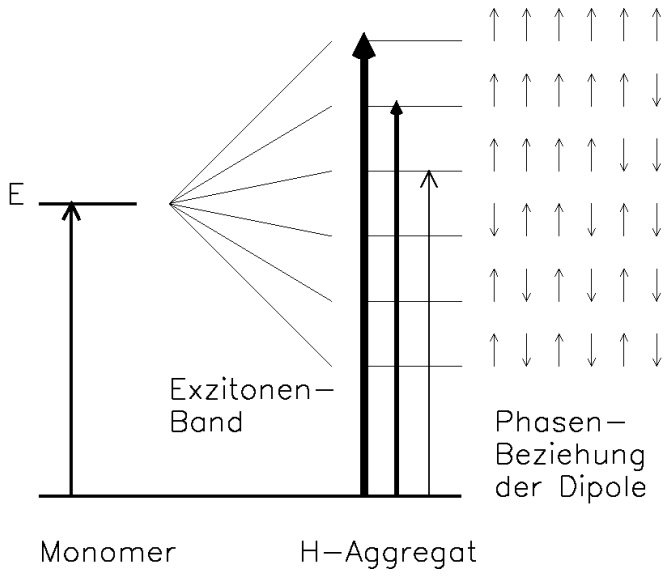

Abbildung 2.11: Kopplung der Übergangsmomente im H-Aggregat

Im H-Aggregat befindet sich der erlaubte Übergang an der oberen Kante des Exzitonenbandes. Dort liegen sämtliche Übergangsmomente phasengleich vor. Bei den energetisch tiefer liegenden Zuständen befinden sich nicht alle Übergangsmomente in Phasengleichheit. Jedoch ergibt sich in der Summe ein resultierendes Gesamtübergangsmoment, so daß ein optischer Übergang mit kleinerer Oszillatorenstärke

stattfinden kann. Dieses setzt sich bei den energetisch tiefer liegenden Zuständen weiter fort, bis eine vollständige Kompensation der Übergangsmomente eintritt und somit kein Übergang mehr erfolgen kann.

Ganz analog dazu sieht es bei J-Aggregaten aus, die aus vielen Monomeren bestehen (Abb. 2.12). Die größte Intensität des Übergangs liegt an der unteren Bandkante, da dort maximale Phasengleichheit besteht. Bei sich verringernder Phasengleichheit nimmt sukzessive die Oszillatorenstärke zur oberen Bandkante hin ab. Das Exzitonenband von J-Aggregaten erstreckt sich von $E = E_0 - 2J$ bis $E = E_0 + 2J$, wobei E_0 die energetische Lage des Monomers darstellt und J die mittlere Kopplungsenergie zwischen benachbarten Molekülen mit durchschnittlichem Abstand r [56, 57]:

$$J = \frac{\mu_{Mono}^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(1-3\cos^2\alpha)}{r^3} \qquad (10)$$

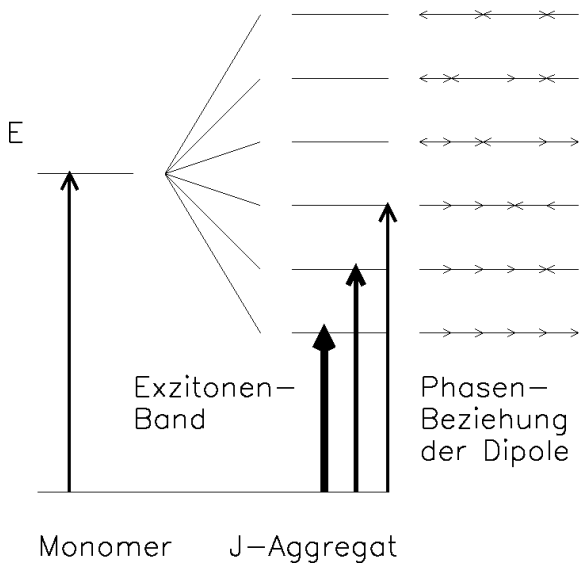

Abbildung 2.12: Kopplung der Übergangsmomente im J-Aggregat

Die Energie des k-ten Zustand im Band ergibt sich zu

$$E_k = E_0 - 2J\cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \qquad (11)$$

In J-Aggregaten besitzt der Zustand k=1 das größte Übergangsmoment. Für eine große Anzahl N an Monomeren besitzt dieser Zustand nach theoretischen Rechnungen 81% der

gesamten Oszillatorenstärke [56]. Das Gesamtübergangsmoment kann in guter Näherung abgeschätzt werden über

$$|\mu_1|^2 = \frac{8}{\pi}(N+1)|\mu_{Mono}|^2 \qquad (12)$$

Aufgrund der hohen Oszillatorenstärke besitzen Aggregate eine hohe Absorptionsrate sowie eine kurze Fluoreszenzlebensdauer. Ebenso wird das Ausmaß der Verschiebung durch die Anzahl der koppelnden Monomere bestimmt.

$$\nu_{Agg} - \nu_{Mono} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{(N-1)}{N}\frac{2}{h}\frac{|\mu_{Mono}|^2}{r^3}(1-3\cos^2\alpha) \qquad (13)$$

Die spektrale Bandbreite der Absorption sollte gegenüber der Absorption des Monomers um den Faktor $N^{0,5}$ schmaler werden [58]. Tatsächlich läßt sich die Zahl N für ein Aggregat in der Regel nicht genau einstellen, so daß man aus der Verschiebung nach Gleichung (13) nicht auf die wirkliche Anzahl N schließen kann. Oftmals tritt eine Verbreiterung der Absorptionsbande des Aggregates ein, wenn es eine große Verteilung mit einer unterschiedlichen Anzahl N an Monomeren gibt (N-Verbreiterung) [56]. Ein besonderes Verhalten besteht in der Temperaturabhängigkeit der Aggregatefluoreszenz. Bei Temperaturerniedrigung nimmt die Ordnung in Aggregaten zu, es können mehr Monomere miteinander koppeln. Dies führt zu einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauern, was im Gegensatz zum Fluoreszenzverhalten nicht aggregierter Moleküle steht [56, 59].

2.5 Aggregate von Porphyrinen und deren spektroskopische Eigenschaften

Aggregate von Porphyrinen und deren Derivate werden in der Literatur in vielfältiger Weise beschrieben. Dabei bieten sich verschiedene spektroskopische Methoden zur weiteren Charakterisierung an. Insbesondere die Frage nach Anzahl der Monomere, Struktur, Art der geometrischen Anordnung sowie Größe und Form bleiben immanentes Interesse der Untersuchungen. Eine vollständige Klärung dieser Parameter hingegen steht durch die begrenzten und oftmals schwierig zu interpretierenden Meßergebnisse dementsprechend aus.
Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, erkennt man die Aggregation direkt im UV/Vis-Spektrum wieder. Aus der Verschiebung und den veränderten Bandbreiten der entsprechenden

elektronischen Übergänge lassen sich erste Aussagen über den Typ des Aggregates sowie unter günstigen Voraussetzungen über die Anzahl der Monomere pro Aggregat treffen. Deshalb wird zur ersten Charakterisierung stets das UV/Vis-Spektrum verwendet. Demgegenüber gibt es weitergehende Untersuchungen, die speziell die UV/Vis-Spektroskopie nutzen. Dazu gehören zum Beispiel die Beobachtung der Kinetik der Aggregatbildung [58, 60, 61] und die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten bei Heteroaggregaten [62]. Die Erhöhung des Absorptionsquerschnittes der Aggregatebande hat auch eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer zur Folge. Dies ist ebenso charakteristisch für Aggregate. Oftmals erniedrigen sich dabei die Fluoreszenzquantenausbeuten deutlich aufgrund der verstärkten dissipativen Prozesse im Aggregat. Einmal erhöht sich die gegenseitige Quenchung durch die räumliche Nähe der Moleküle im Aggregat. Ebenso gibt es durch das Exzitonenband eine bessere Verteilung der Anregungsenergie [56].

Es lassen sich verschiedene Komponenten eines Aggregates durch die unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern unterscheiden. Dies zeigen R.F. Khairutdinov und N. Serpone [63] bei einem Porphyrin mit einer Fluoreszenzlebensdauer des Monomers von 10,4 ns. In einem Aggregat davon treten gleichzeitig 4 Komponenten auf, deren Lebensdauern sich im Bereich von 3,1 – 700 ps und Fluoreszenzquantenausbeuten von 10^{-2} bis 10^{-5} verringern.

Weitere Informationen aus der Fluoreszenz über Aggregate erhält man aus der Messung der Polarisations-Anisotropie. Die Depolarisation der Fluoreszenz entsteht durch die Bewegung der Porphyrine und Aggregate während der Lebenszeit des angeregten Zustandes. Die Depolarisation wird um so größer, je länger die Lebensdauer und je stärker die Rotation der Moleküle aus ihrer ursprünglichen Lage ist. Aus der zeitaufgelösten Fluoreszenz Polarisations-Anisotropie konnten die oben erwähnten Autoren Rotationsrelaxationszeiten von 100 – 200 ps erhalten und daraus die Größe des Aggregates abschätzen. Sie haben den Durchmesser der Aggregate von 15 – 27 Å bestimmt, was einer Zusammensetzung von 3 – 20 Porphyrinen entspricht. Ein anderes Beispiel ergibt eine Anisotropie von 0,008 für ein freies Porphyrin Monomer, was aus einer zeitstationären Fluoreszenzmessung erhalten wird. In einem micellaren Aggregat hingegen erhöht sich der Wert auf 0,025, was von der geringeren Rotationsdynamik der Porphyrine in der Mizelle herrührt [58].

Eine andere Methode die Größe von Aggregaten zu bestimmen, ist die resonante Lichtstreuung (RLS), die für Porphyrine und Chlorophylle vor allem von R.F. Pasternack angewendet wird [64 - 67]. Die Aggregate vermögen aufgrund ihrer Größe das eingestrahlte Licht stark zu streuen. Fällt noch eine Absorption mit dem eingestrahlten Licht zusammen, wird die Streuung resonanzverstärkt. Man kann also damit die spektralen Verschiebungen der

Absorption aufgrund der Aggregation gut verfolgen. Aus der Winkel- und dynamischen Lichtstreuung erhält man Werte, womit man Größe und Form der Aggregate abschätzen kann. Für eine 2,33 µM Lösung wird eine Anzahl von Monomeren auf 610.000 bestimmt, bei einer Länge von 0,86 µm sowie einem Durchmesser von 0,07 µm. Für eine höher konzentrierte Lösung von 3,71 µM wird eine geringere (!) Anzahl von Monomeren mit 320.000 ermittelt. Die Form des Aggregates ergibt sich mit rund 10.000 Porphyrinen entlang der Achse, bei etwa 20 im Durchmesser [64].

CD-Effekte spielen ebenfalls eine Rolle zur Aufklärung der Strukturen von Aggregaten. Bei chiralen Monomeren lassen sich damit Änderungen durch die Aggregation verfolgen. Beobachtet werden aber auch extrinsische CD-Effekte, das heißt, achirale Monomere bilden aufgrund äußerer Einflüsse chirale Überstrukturen im Aggregat aus, welche wiederum CD-aktiv sind. Oftmals tritt dies unter Beigabe von einem chiralem Induktor wie dem Enantiomer einer Aminosäure auf [68 - 70]. Ein interessantes Beispiel besteht in der Rührrichtung als das Vorzeichen des CD-Effektes bestimmenden Einfluß. Wenn bei der Bildung des Aggregates die Rührrichtung des Magnetrührers umgekehrt wird, ändert sich ebenso das Vorzeichen des CD-Effektes [71-73].

Weitere Aussagen über die Art und Position der geometrischen Überlappung kann aus Resonanz-Raman Daten gewonnen werden. Strahlt man resonant in die Absorptionsbande des Aggregates ein, erfahren einzelne Moden eine spezielle Verstärkung. Die meisten Schwingungen ändern sich nur innerhalb von +/- 8 cm^{-1} , was für die weitgehende Beibehaltung der Geometrie des Porphyrins im Aggregat spricht. Einige Moden erfahren hingegen eine Frequenzerniedrigung gegenüber dem Monomer, womit man Aussagen über die Anordnung der Monomere, Deformation und Art der Wechselwirkung treffen kann [71, 74].

Die NMR-Spektroskopie liefert in einigen Fällen ein detailiertes Bild der räumlichen Überlappung zweier Porphyrine. Wegen der auftretenden Ringströme treten starke chemische Verschiebungen an einzelnen Atomen auf. Dadurch läßt sich ein detailiertes Bild über die geometrische Anordnung gewinnen [75, 76].

Ebenso liefern mikroskopische Techniken wie die Kraftfeld- oder optische Nahfeldmikropie Aussagen über Form und Größe der Aggregate [77, 78].

2.6 Energietransfer

2.6.1 Energietransfer nach Förster

Die Förster-Theorie [31, 79, 80] zum Energietransfer läßt sich in vielen Fällen dann anwenden, wo zwischen Donor und Akzeptor keine ausreichende räumliche Überlappung von Elektronendichte besteht. Das bedeutet, daß kein direkter Kontakt zwischen Donor und Akzeptor besteht. In solchen Fällen wird oftmals ein Energietransfer über wechselseitigen Elektronenaustausch favorisiert. Die energetischen Lagen der am Energietransfer beteiligten Zustände von Donor und Akzeptor stellen dabei eine grundsätzliche Voraussetzung dar (Kap. 2.6.2). Beim Energietransfer, wie er von der Förster-Theorie verstanden wird, handelt es sich anschaulich betrachtet um einen Mechanismus, der über molekulare Antennen verläuft, wobei die Energie strahlungslos vom Sender auf den Empfänger übertragen wird. Aus diesem Grund vermag die Energie über atomar betrachtet große Entfernungen übertragen zu werden. In der Regel können über den Förster-Mechanismus Distanzen von bis zu 50 Å überbrückt werden [81]. Die Förster-Theorie basiert auf der Übertragung der Idee des Hertzschen Dipols auf Moleküle. Es handelt sich also um einen klassischen Ansatz [82]. Als Ergebnis erhält man eine Ratenkonstante für den Energietransfer, die von den molekularen Eigenschaften von Donor und Akzeptor abhängen.

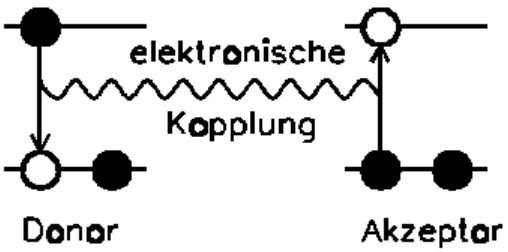

Abbildung 2.13: Resonanz der Anregungsenergie zwischen Donor und Akzeptor

Beim Förster-Energietransfer erfolgt die Übertragung strahlungslos (Abb. 2.13). Es handelt sich dabei nicht um den trivialen Vorgang der Emission des Donormoleküls mit anschließender Absorption durch den Akzeptor. Es besteht vielmehr eine elektronische Kopplung zwischen Donor und Akzeptor über Coulomb-Wechselwirkung. Die Übertragung geschieht anschaulich dadurch, daß der schwingende Dipol des Donors den Dipol des Akzeptors zum Anschwingen bringt, wobei der erste seine Energie dabei vollständig abgibt.

Aus diesem Grund spricht man auch vom strahlungslosen Dipol-Dipol-Mechanismus. Als Ergebnis des Energietransfers nach Förster erhält man für die Energietransferkonstante k_{ss}

$$k_{SS} = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2}{128\pi^5 n^4 N_A \tau_D^\circ R^6} \int f_D(\tilde{\nu}) \varepsilon_A(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-4} d\tilde{\nu} \qquad (14)$$

Die Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor wird durch ein spektrales Überlappungsintegral angegeben. Dieses stellt sozusagen ein Maß für die Resonanz zwischen Donor und Akzeptor dar. Es entspricht der spektralen Überlappung des Fluoreszenzspektrums des Donors, was auf seine Fluoreszenzquantenausbeute normiert wird, und des Absorptionsspektrums des Akzeptors. Das spektrale Überlappungsintegral beschreibt somit die grundlegende Möglichkeit zum Energietransfer. Aber weitere Größen nehmen ebenso Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers. Im Nenner stehen neben dem Brechungsindex n des Lösungsmittels und der Avogadrokonstanten N_A die Strahlungslebensdauer τ_d° des Donors. Je kleiner die Strahlungslebensdauer ist, desto höher ist die Rate des Energietransfers. Großen Einfluß übt der Abstand R zwischen Donor und Akzeptor aus. Sind beide Partner nicht verbrückt, gibt die jeweilige Konzentration den mittleren Abstand vor. Bei kovalenter Verknüpfung verwendet man den Abstand zwischen den Zentren der Chromophore. Der Abstand geht reziprok mit der sechsten Potenz in die Transferkonstante ein, was als Abstandsgesetz zur Bestätigung für einen Energietransfer nach Förster genutzt werden kann.

Im Zähler befindet sich der Orientierungsfaktor κ^2 , was die relative geometrische Anordnung zwischen Donor und Akzeptor angibt. Dieser kann Werte von 0 bis 4 annehmen und ist gegeben durch 3 Winkel:

$$\kappa^2 = (\cos\gamma - 3\cos\alpha\cos\beta)^2 \qquad (15)$$

Der Winkel γ gibt an, unter welchem Winkel sich die Übergangsmomente von Donor und Akzeptor schneiden (Abb. 2.14). Die Winkel α und β beschreiben, unter welchem Winkel die Verbindungslinie der Zentren von Donor und Akzeptor mit dem jeweiligen Übergangsmoment stehen. Der maximale Wert von 4 wird erreicht, wenn die beiden Übergangsmomente parallel angeordnet sind. Dann werden alle Winkel null, die Cosinuswerte entsprechend eins. Eine Orientierung der Winkel, wobei sich die Cosinusterme

aufheben, ist für verschiedene Werte von α, β und γ konstruierbar, zum Beispiel α = β = 63,4° und γ = 53° .

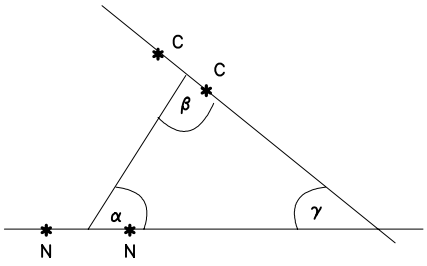

Abbildung 2.14: Ermittlung der relativen Orientierung

Ein wichtiger Fall stellt die zufällige Verteilung von Donor und Akzeptor dar, wie dies für Mischungen zutrifft. Bei einer solchen gleichverteilten Einstellung aller Übergangsmomente setzt man den Orientierungsfaktor κ^2 mit 0,67 an. Dieser Wert liegt somit näher an einer kompletten Auslöschung als an einer optimalen Orientierung.

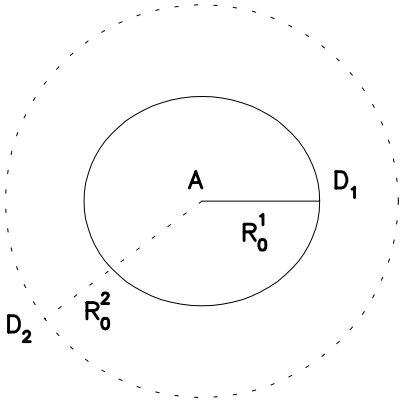

Abbildung 2.15: Der kritische Försterradius

Ein anderes Maß für den Energietransfer stellt der kritische Förster Radius dar. Das ist derjenige Abstand zwischen Donor und Akzeptor, wo eine gleiche Wahrscheinlichkeit zum Energietransfer wie auch allen anderen Deaktivierungsprozessen besteht. In Abbildung 2.15 wird mit der durchgezogenen Linie der kritische Förster Radius R^1_0 zwischen Donor D_1 und den sich im Zentrum befindlichen Akzeptor A dargestellt. Befindet sich D_1 außerhalb des kritischen Förster Radius R^1_0 , so sind alle anderen Deaktivierungsprozesse, wozu auch die Emission gehört, gegenüber dem Energietransfer begünstigt. Wird der kritische Förster Radius unterschritten, so wird der Energietransfer der wahrscheinlichste Prozeß. Der kritische Förster Radius R^2_0 zwischen Donor D_2 und Akzeptor A (gestrichelte Linie) ist größer, das

heißt der Energietransfer verläuft effektiver als zwischen D_1 und A. Formelmäßig lautet der kritische Förster Radius

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2}{128\pi^5 n^4 N_A} \int f_D(\tilde{\nu})\varepsilon_A(\tilde{\nu})\tilde{\nu}^{-4} d\tilde{\nu} \qquad (16)$$

Zu bemerken ist, daß R_0 unabhängig von der Lebensdauer des Donors ist, abgesehen von der Quantenausbeute, die implizit im Integral steht [80]. Stattdessen ist R_0 abhängig von der Akzeptorstärke sowie dem Überlappungsintegral. Die Ratenkonstante für den Energietransfer lautet nun unter Berücksichtigung des kritischen Förster Radius

$$k_{SS} = \frac{1}{\tau_D^0}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \qquad (17)$$

Das Modell zum Energietransfer nach Förster enthält Annahmen, die durch aufwendigere Ansätze zu besseren Ergebnissen führen. Die Ratenkonstanten nach Förster liefern in der Regel zu niedrige Werte. Das liegt in der Behandlung der Übergangsmomente als Punktdipole im Zentrum der Chromophore. Der Ansatz mit Punktdipolen funktioniert gut bei intermolekularen Entfernungen, die viel größer als die Moleküle selbst sind. Entsprechend schlechter wird das Ergebnis bei hohen Konzentrationen von Mischungen sowie kovalent verknüpften Chromophoren. Ferner wird angenommen, daß der Donor vibronisch relaxiert, bevor der Energietransfer stattfindet. Erweiterungen des Förster Modells führen Multipol-Übergänge ein. Ferner werden statt Übergangsmomenten Übergangsdichten verwendet. Mit dem Ansatz von Elektronendichtevolumina kann man die exakten Coulomb-Wechselwirkung von allen Atomen berücksichtigen. Man muß kein Zentrum mehr annehmen. Diese aufwendigen Ansätze führen zu einer Erhöhung der Ratenkonstanten, welche mit den Meßwerten eher übereinstimmen [44, 83, 84].

2.6.2 Energietransfer nach Dexter

Beim Dexter-Mechanismus erfolgt die Energieübertragung über doppelten Elektronenaustausch [31, 85]. Der Donor überträgt das energetisch angeregte Elektron auf den Akzeptor, dieser wiederum gibt ein nicht angeregtes zurück auf den Donor. Dieser doppelte Übertragungsschritt kann mehr oder weniger konzertiert erfolgen. Als Zwischenstufe tritt

dabei ein charge transfer Zustand auf, wobei Radikalionenpaare entstehen. Dieser ist umso ausgeprägter, je weniger konzertiert die Elektronenübertragung verläuft.

$$^1D - A \rightarrow D^{\bullet +} - A^{\bullet -} \rightarrow D - A^1 \qquad (18)$$

Notwendigerweise müssen für den Dexter-Mechanismus die Orbitale von Donor und Akzeptor räumlich überlappen. Man beobachtet ein exponentielles Abfallen des Energietransfers mit dem Abstand. Deshalb wirkt dieser Mechanismus im Nahbereich von Molekülen bis etwa 5-10 Å.
Die Energietransferkonstante k_{et} ergibt sich wie folgt:

$$k_{ET} = KJe^{\frac{-2R_{DA}}{L}} \qquad (19)$$

Wie beim Förster-Transfer spielt die geometrische Anordnung eine Rolle, die durch die spezifische Orbital-Wechselwirkung K wiedergegeben wird. Ebenso stellt das spektrale Überlappungsintegral J die grundlegenden Voraussetzungen zum Energietransfer her. In einer exponentiellen Weise geht der Abstand R da zwischen Donor und Akzeptor ein, der sich auf ihre van der Waals-Radien bezogen wird. Abbildung 2.16 vergleicht die Abstandsabhängigkeit von Dexter- und Förster-Mechanismus [31].

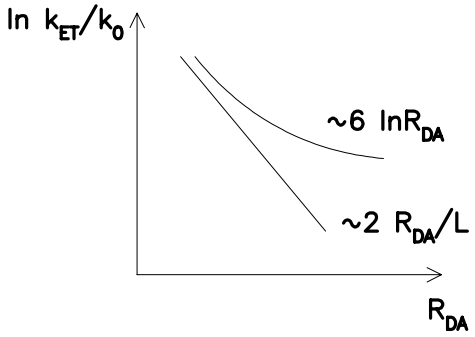

Abbildung 2.16: Abstandsabhängigkeit des Energietransfers nach Förster (oben) und nach Dexter (unten)

2.7 Quenchmodelle

2.7.1 Einleitung

Der Einfluß von Quenchern auf die Fluoreszenz ist schon lange untersucht worden. Dabei haben sich Modelle herausentwickelt, mit denen am geläufigsten das Quenchen beschrieben wird. Das dynamische Quenchen, das über freie Diffussion von Quencher und Fluorophor mittels Kollision erfolgt, ist das heute bekannteste Stern-Volmer Quenchen. Dieses haben sie 1919 für die Gasphase entwickelt, bis Vavilov dieses 1929 [86] auch auf Flüssigkeiten angewendet hat, wonach heute häufig ausgewertet wird. Die Stern-Volmer Gleichung lautet

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{1}{1 + k[Q]} \qquad (20)$$

Dabei setzt man die Quantenausbeute Φ bei Anwesenheit des Quenchers in Beziehung zur Quantenausbeute Φ_0 , wo kein Quencher vorliegt. Das Verhältnis der Quantenausbeuten ist umso kleiner, je größer die Konzentration an Quencher sowie die Quenchkonstante ist. Geht die Konzentration an Quencher gegen null, so wird das Verhältnis 1.
Das dazu alternative Modell ist von Perrin 1924 eingeführt worden [87, 88]. Es beschreibt das statische Quenchen, das heißt, wo zum Beispiel in sogenannten starren Lösungen die Diffussion auf das Quenchen keinen Einfluß ausübt. Hier nimmt das Verhältnis der Quantenausbeuten mit der Konzentration an Quencher exponentiell ab.

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = e^{-k'[Q]} \qquad (21)$$

Mit der Kombination beider Modelle haben 1931 Frank und Vavilov eine Berücksichtigung beider Grenzfällle des Quenchen geschaffen [89].

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{e^{-k'[Q]}}{1 + k[Q]} \qquad (22)$$

In der Abbildung 2.17 wird das Perrin Modell mit dem Modell von Frank und Vavilov gegenübergestellt. Für den Fall, daß beide Quenchkonstanten die gleiche Größe aufweisen, fällt das Quantenausbeuteverhältnis im Perrin Modell mit steigender Konzentration stärker ab.

Bei Verdoppelung der Quenchkonstanten im Modell von Frank und Vavilov kommt es zu einem deutlichen Abfall des Quantenausbeuteverhältnis mit der Konzentration im Vergleich zum Perrin-Modell. Dabei wirkt sich eine doppelt so große Quenchkonstante im Zähler (2:1) stärker aus als im Nenner (1:2).

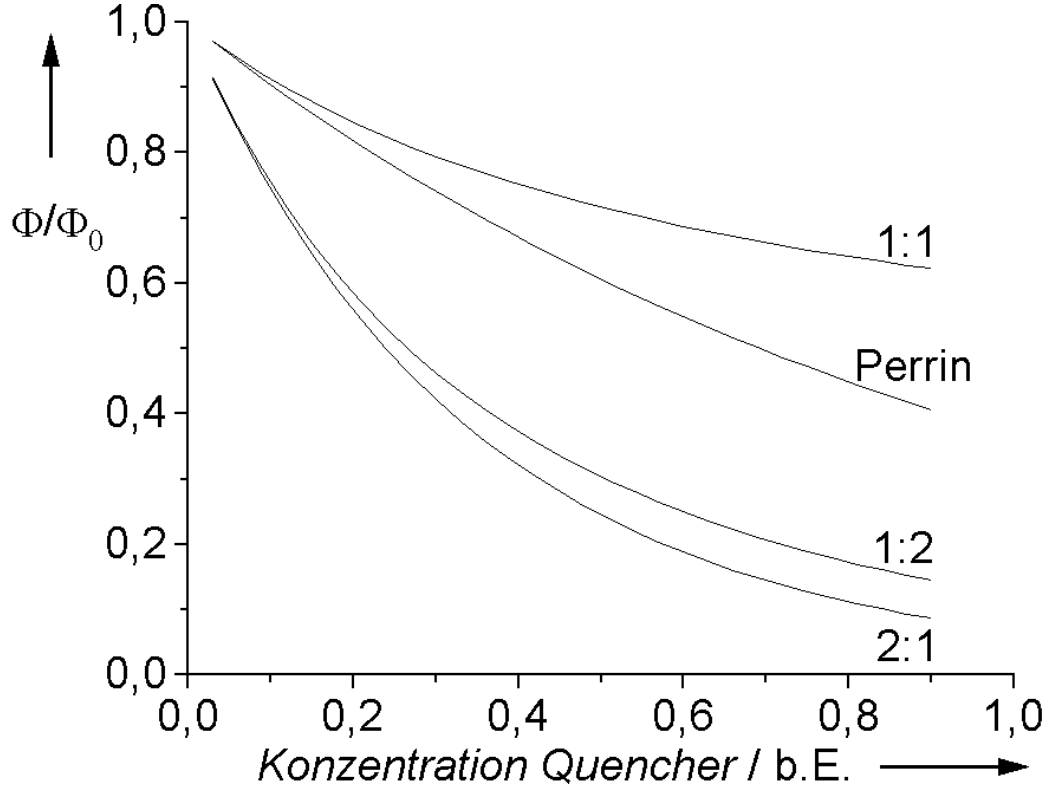

Abbildung 2.17: Konzentrationsverlauf bei dynamischen und statischen Quenchen nach (22). Das Zahlenverhältnis an den Kurven steht für das Verhältnis von statischer zu dynamischer Quenchkonstante.

2.7.2 Quenchen nach dem Modell von Stern-Volmer

Das Stern-Volmer-Quenchen beschreibt die Fluoreszenzlöschung durch Verunreinigung sowie den Fall des Selbstquenchens [80, 90]. Dabei liegen Fluorophor und Quencher frei in der Lösung vor. Die Löschung erfolgt über einen Stoßvorgang zwischen Fluorophor und Quencher, die sich über Diffusion treffen. Charakteristisch ist der Zerfall des Stoßkomplexes nach der Deaktivierung des angeregten Zustandes des Fluorophors.

$$M^* + Q \rightarrow (MQ^*) \rightarrow M + Q + \Delta E \qquad (23)$$

Herleiten läßt sich die Stern-Volmer-Gleichung aus den Ansätzen für die Quantenausbeute sowohl für den Fall ohne (24) Anwesenheit des Quenchers als auch bei Vorhandensein (25). Dabei stehen k_f für die Ratenkonstante der Fluoreszenz, k_i für die Summenrate der strahlungslosen Deaktivierungsprozesse, k_q für die Ratenkonstante des Quenchens bei einer Konzentration an Quencher [Q].

$$\Phi_0 = \frac{k_f}{k_f + k_i} \tag{24}$$

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_q[Q]} \tag{25}$$

Die Verhältnisbildung ergibt dann

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{k_f + k_i + k_q[Q]}{k_f + k_i} \tag{26}$$

Unter Berücksichtigung der Fluoreszenzlebensdauer $\tau=1/(k_f+k_i)$ ergibt sich schließlich

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + k_q[Q]\tau \tag{27}$$

Aufgetragen werden die Fluoreszenzintensitäten I mit und I_0 ohne Quencher.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K[Q] \tag{28}$$

Die Steigung entspricht dann der dynamischen Quenchkonstante K. Man bezeichnet K auch als Stern-Volmer Koeffizient. Dieser stellt diejenige Konzentration an Quencher dar, wo der halbe Wert von der ungequenchten Intensität I_0 erreicht wird. Die dynamische Quenchkonstante K erhält die Quenchkonstante k_q und die Fluoreszenzlebensdauer τ. Unter der Annahme, daß k_q diffussionskontrolliert ist, läßt sich die Fluoreszenzlebensdauer τ bestimmen. Ist τ hingegen bekannt, so läßt sich die Quenchkonstante k_q ermitteln [91, 92].

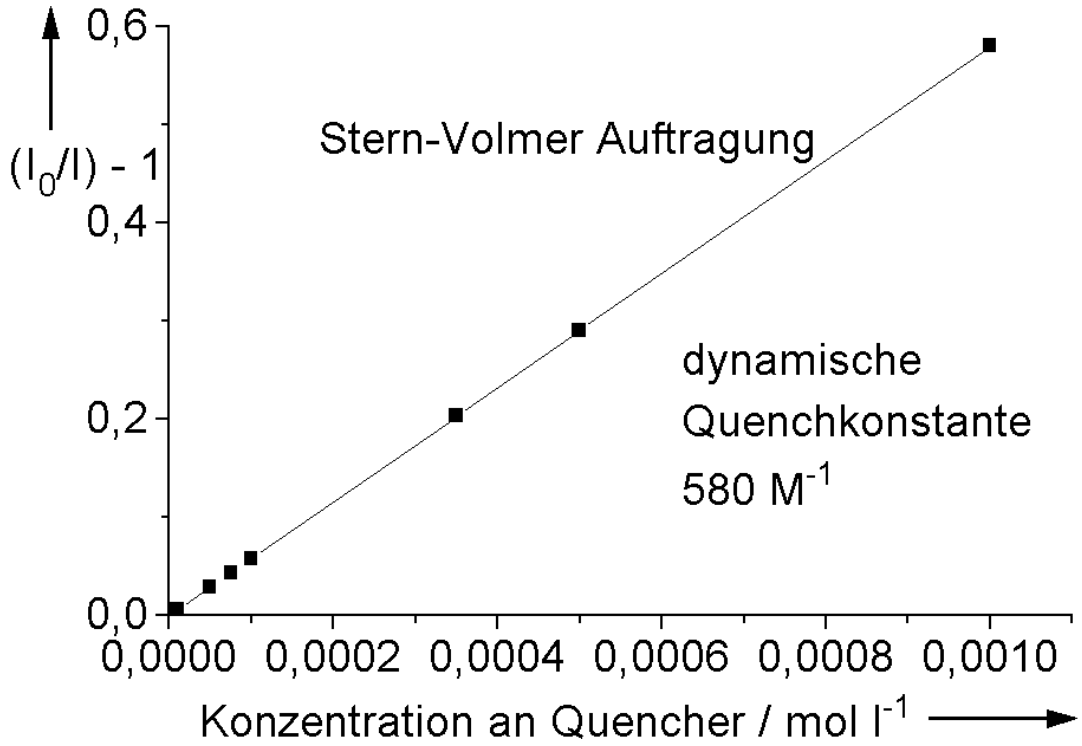

Abbildung 2.18: Beispiel einer Auftragung nach Stern-Volmer

2.7.3 Quenchen nach dem Modell von Perrin

Im Gegensatz zum Ansatz von Stern-Volmer spielt die Diffussion im Modell von Perrin keine Rolle. Angewendet wird dieses speziell auf rigide Lösungen, das heißt auf hochviskose Lösungen, wo keine Platzverrückungen von Fluorophor und Quencher innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer stattfinden [31, 80]. Anstelle der Diffussion charakterisiert eine sogenannte aktive Sphäre den Quenchvorgang. Diese stellt ein Volumen um den Quencher dar. Befindet sich der Fluorophor innerhalb dieser aktiven Sphäre, so wird die Fluoreszenz in jedem Fall gequencht (Abb. 2.19), außerhalb dieser Sphäre wird die Wahrscheinlichkeit für einen Quenchvorgang null (Abb. 2.20).

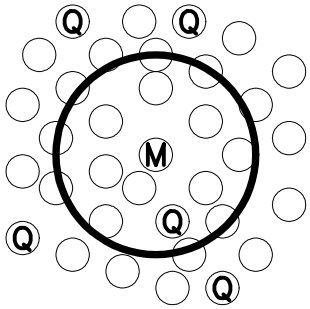

Abbildung 2.19: Quencher Q innerhalb der aktiven Sphäre

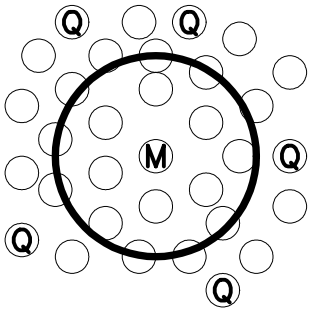

Abbildung 2.20: Quencher Q außerhalb der aktiven Sphäre

Anstelle des Diffussionskomplexes läßt sich diese als Komplexbildung im Grundzustand beschreiben.

$$M + Q \overleftrightarrow{} (MQ) \rightarrow (MQ)^* \rightarrow (MQ) + \Delta E \qquad (29)$$

Trägt man das relative Quantenausbeuteverhältnis gegen die Konzentration an Quencher auf, so erhält man das Volumen der aktiven Sphäre in cm^3. Wie bereits gezeigt, nimmt das relative Quantenausbeuteverhältnis exponentiell mit der Konzentration an Quencher Q ab:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = e^{-k'[Q]} \qquad (30)$$

Dabei bedeutet k´ (in M^{-1}) die Anzahl der Moleküle pro Millimol N`(=10^{-3} N_A = 6,02*10^{20}) im Volumen der aktiven Sphäre v der Quenchermoleküle in cm^3.

$$k' = vN' \qquad (31)$$

Unter Berücksichtigung des Kugelvolumens der aktiven Sphäre v erhält man daraus als Radius

$$R_Q = \left(\frac{3k´}{4\pi N´} \right)^{1/3} \approx \sqrt[3]{400k´} \text{ Å} \qquad (32)$$

2.7.4 Vergleich der Quenchmodelle

Es werden nun beide Quenchmodelle miteinander verglichen. Einmal werden die angeregten Moleküle M^* innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes von M^* gequencht, indem über Herandiffundieren des Quenchers Q ein Kollisionskomplex gebildet wird. Dieser zerfällt anschliessend strahlungslos unter Abgabe von Wärmeenergie.

$$M + h\nu + Q \rightarrow M^* + Q \rightarrow MQ^* \rightarrow M + Q + \Delta E \qquad (33)$$

Beim anderen Fall von Quenchen besteht von vornherein eine Komplexbildung (MQ) zwischen dem Fluorophor M sowie dem Quencher Q. Bei Absorption von Strahlung bleibt der Komplex in seiner angeregten Form $(MQ)^*$ erhalten. Unter Fortbestand des Komplexes (MQ) wird die Anregungsenergie strahlungslos deaktiviert.

$$(MQ) + h\nu \rightarrow (MQ)^* \rightarrow (MQ) + \Delta E \qquad (34)$$

Um die Art und die Intensität des Quenchprozesses zu untersuchen, mißt man die Intensität I der Fluoreszenz bei verschiedener Konzentration c des Quenchers und vergleicht diese mit der Intensität I_0 ohne Quencher. Die Auftragung geschieht dann in der folgenden Weise und man erhält die dynamische Quenchkonstante K (Abb. 2.18).

$$\frac{I_0}{I} = 1 + Kc \qquad (35)$$

Für gewöhnlich schreibt man einen solchen Verlauf einem Quenchen über Kollision zu (Kap. 2.7.2). Es soll nun gezeigt werden, daß man ebenso bei Komplexbildung (MQ) im Grundzustand einen solchen funktionalen Zusammenhang erhält. Im Anschluß daran wird

eine Möglichkeit der Unterscheidung beider Arten des Quenchens dargelegt. Dies führt zu einer Aufhebung dieser Grenzfälle des Quenchens. Die Quantenausbeute Φ_0 , die porportional zur gemessenen Fluoreszenzintensität I_0 ist, wird wie folgt über die Ratenkonstanten der Fluoreszenz k_f sowie den intramolekularen Deaktivierungsprozessen k_i definiert.

$$\Phi_0 = \frac{k_f}{k_f + k_i} \tag{36}$$

Bei Anwesenheit eines Quenchers mit der Konzentration c muß man den Zähler mit der konzentrationsabhängigen Quenchkonstante k_c erweitern, da es sich dabei um eine weitere Möglichkeit der Deaktivierung handelt. Die Quantenausbeute Φ, die proportional zur Fluoreszenzintensität I ist, lautet:

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_c c} \tag{37}$$

Bildet man nun das Verhältnis Φ_0/Φ , so erhält man:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{k_f + k_i + k_c c}{k_f + k_i} \tag{38}$$

Die Fluoreszenzlebensdauer τ ist nichts anderes als die reziproke Summe aller den angeregten Zustand entleerenden Prozesse:

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_i} \tag{39}$$

Verwendet man die letzte Beziehung und setzt sie in das Verhältnis Φ_0/Φ in (38) ein, so erhält man

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + k_c c \tau \tag{40}$$

An dieser Beziehung erkennt man die Abhängigkeit der Steigung von der Fluoreszenzlebensdauer τ. Wie bereits in Kapitel 2.7.2 gezeigt, erhält man dadurch auch die eigentliche Quenchkonstante k_c.

Am Beginn dieses Kapitels ist bereits erwähnt worden, daß man einen zur Stern-Volmer Gleichung strukturgleichen Ausdruck bekommt, der für das Quenchen im stabilen Komplex gilt. Auf deren Herleitung wird auf die Literatur verwiesen [93]. Aufgrund der getroffenen Annahmen bezieht sich diese auf starke Fluorophore. Statt einer dynamischen Quenchkonstante wird bei der statischen Löschung die Gleichgewichtskonstante K_D der Komplexbildung wirksam [94]. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes geht dabei nicht mehr ein. Der Komplex MQ steht im Gleichgewicht zu den einzelnen Komponenten M und Q (Gl. 41). Dies kann durch die Dissoziationskonstante K_D des Komplexes beschrieben werden.

$$\frac{[MQ]}{[M][Q]} = K_D \qquad (41)$$

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = 1 + K_D c \qquad (42)$$

Diese Gleichung entspricht der Struktur der Stern-Volmer Gleichung, wobei statt der dynamischen Quenchkonstante die Dissoziationskonstante K_D des Komplexes bestimmend wird. Man erkennt daran die Linearität des Quantenausbeuteverhältnisses zu der Konzentration von Quenchmolekülen. Es gibt keine eindeutige Unterscheidung durch diese Art der Auftragung. Eine Fallunterscheidung wird durch die Ermittlung der Fluoreszenzlebensdauer als Funktion der Quencherkonzentration erhalten, wie dies in Abbildung 2.21 geschieht. Beim Quenchen über Kollision nimmt die Fluoreszenzlebensdauer mit steigender Konzentration ab. Die maximale Fluoreszenzlebensdauer besteht dabei bei Abwesenheit von Quenchermolekülen. Mit steigender Konzentration an Quencher verringert sich wegen der immer größer werdenden Stoßwahrscheinlichkeit die mögliche Zeit zwischen Anregung und Emission des Fluorophors. Die Fluoreszenzlebensdauer besitzt eine bestimmte Verteilung. Durch die ansteigende Frequenz von Kollisionen mit den Quenchern werden zunächst diejenigen Moleküle betroffen, die innerhalb der Verteilung eine hohe Lebensdauer aufweisen. Durch weitere Erhöhung der Quencherkonzentration werden nun zunehmend solche innerhalb der Verteilung mit kleinerer Lebensdauer gequencht, so daß ab einer

bestimmten Konzentration alle Fluorophore gequencht werden. Dies erklärt den Abbruch des Verlaufes in der Darstellung (Abb. 2.21).

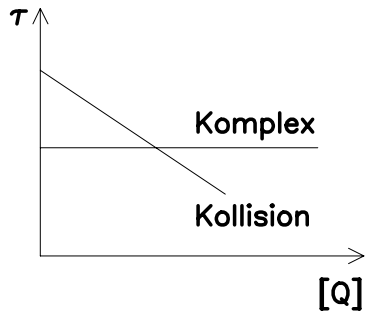

Abbildung 2.21: Fluoreszenzlebensdauern als Funktion der Quencherkonzentration beim Mechanismus über Komplexe und Kollisionen

Beim Quenchen durch Komplexbildung im Grundzustand verkürzt sich die Fluoreszenzlebensdauer bereits deutlich bei kleinen Konzentrationen an Quencher. Liegen bereits alle Fluorophore gebunden mit dem Quencher vor, führt auch weitere Erhöhung der Konzentration an Quencher nicht zu einer weiteren Erniedrigung der Fluoreszenzlebensdauer. Dies erklärt den konstanten Verlauf in Abbildung 2.21.

Während beim Kollisionsmechanismus die Fluoreszenzquantenausbeute durch den Quencher und die intramolekulare strahlungslose Deaktivierung bestimmt werden, übernimmt beim Komplexmechanismus die Gleichgewichtskonstante zur Komplexierung den entscheidenden Einfluß auf die Fluoreszenzquantenausbeute. Zu einer vereinheitlichten Sichtweise findet man, wenn man den Kollisionskomplex als Komplex mit einer bestimmten Lebensdauer betrachtet. So bestimmt nur das relative Verhältnis der Komplexlebensdauern zwischen Grundzustands- und Kollisionskomplex, welcher Mechanismus vorliegt. Liegen die Komplexlebensdauern nah beieinander, so können bei einer Sorte von Quencher zwei verschiedene Arten des Quenchens auftreten.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Untersuchte Substanzen

3.1.1 Das Porphyrin TTP

Das Meso-Tetratolylporphyrin erhält die Abkürzung TTP.

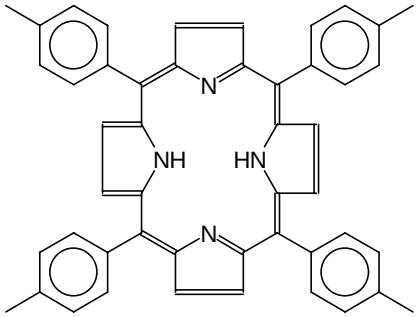

Abbildung 3.1: Strukturformel des TTP , $C_{48}H_{38}N_4$,das Molgewicht beträgt 670,86 $gmol^{-1}$

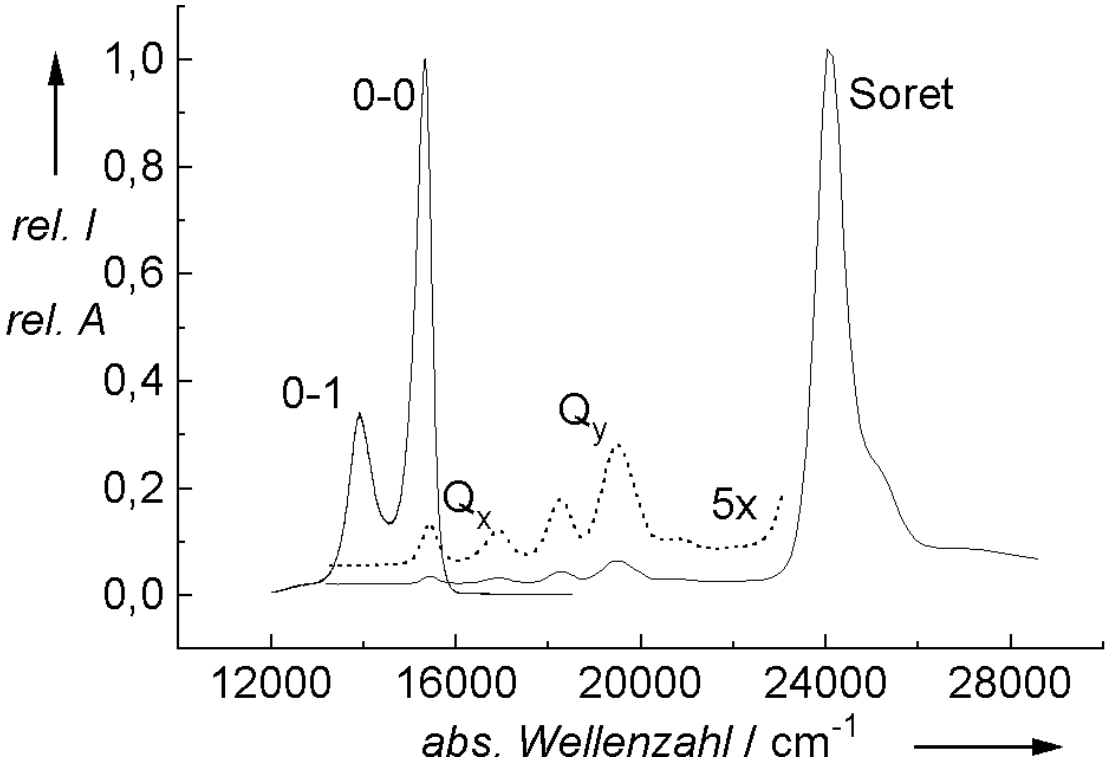

Abbildung 3.2: UV/Vis-Spektrum des TTP (durchgezogene Linie) in Aceton, die Q-Banden werden fünffach vergrößert dargestellt (gestrichelte Linie). Zwischen 16.000 und 12.000 cm^{-1} befinden sich die Emissionen 0-0 und 0-1 aus der Q_x-Bande ebenfalls in Aceton bei Anregung mit 514 nm.

Das Absorptionsspektrum von TTP in Aceton stellt die durchgezogene Linie zwischen 28.000 und 12.000 cm^{-1} dar (Abb. 3.2). Die Q-Banden werden fünffach vergrößert mit gepunkteter Linie abgebildet. Das Fluoreszenzspektrum von TTP in Aceton bei Anregung mit 19.436 cm^{-1} wird ebenso dargestellt. Es zeigt die typische Q_x-Emission bei 15.350 (0-0) und 13.920 (0-1) cm^{-1}. Der Stokes-Shift liegt bei etwa 80 cm^{-1}, das Maximum der Q_x-Bande befindet sich bei 15.432 cm^{-1}. Es folgt die Q_x-(0-1)-Bande bei 16.949 cm^{-1} sowie die Q_y-Banden bei 18.248 (0-0) und 19.531 cm^{-1} (0-1). Die intensive Soret-Bande erscheint bei 24.096 cm^{-1}. Dabei befinden sich die B_x- und die B_y-Bande innerhalb der Soret-Bande.

Das TTP stammt von Porphyrin Systems und hat eine Reinheit von größer als 98 %. Für alle spektroskopischen Messungen wird frisches TTP, so wie es geliefert wird, eingesetzt. Eine Verdünnungsreihe wird durch konsequente 1:10 Verdünnung einer 10^{-4} M Stammlösung hergestellt. Die Kolben werden mit Chromschwefelsäure gereinigt, zum Pipettieren werden Einwegspitzen für Eppendorf-Pipetten verwendet. Zur Vermeidung von Memory-Effekten wird stets in aufsteigender Konzentration gemessen. Weder chemische noch photochemische Reaktionen, die während der Messung ablaufen können, werden beobachtet. Dies wird über eine nachfolgende Messung der Fluoreszenz bereits bestrahlter Proben überprüft. Adsorptionseffekte an Rundküvette und Kolben können nicht beobachtet werden. So erhöht sich die Intensität der Fluoreszenz nicht, wenn man den Anregungsstrahl aus dem inneren der Küvette zu einer Position, wo das Innenfenster der Küvette streifend getroffen wird.
Den Verdünnungsfehler schätzt man mit etwa 4% je Vedünnungsschritt ab, wobei 3% als Pipettierfehler und 1% als Fehler infolge des Auffüllens angenommen werden. Somit liegt der maximale Konzentrationsfehler bei der 10^{-13} M Lösung bei etwa 31%, bei der 10^{-19} M Lösung bei etwa 67%.
Die Spektren mit der Anregung von 19.436 cm^{-1} (514 nm) werden mit einer Leistung von 50 mW aufgenommen, die mit Anregung von 21.839 cm^{-1} (457 nm) mit 40 mW. Die einzelnen Messpunkte des Fluoreszenzanregungsspektrums werden mit unterschiedlichen Leistungen von 8 bis 30 mW registriert.

3.1.2 Die Porphyrineinheit Por

Unter der Abkürzung Por wird in der Arbeit das 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin verstanden.

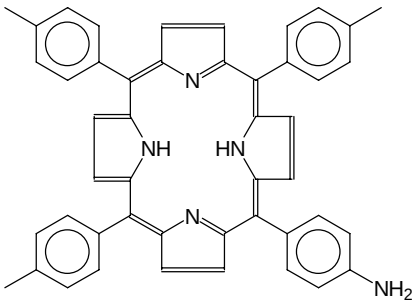

Abbildung 3.3: Strukturformel von Por, $C_{47}H_{37}N_5$,das Molgewicht beträgt 671,85 $gmol^{-1}$

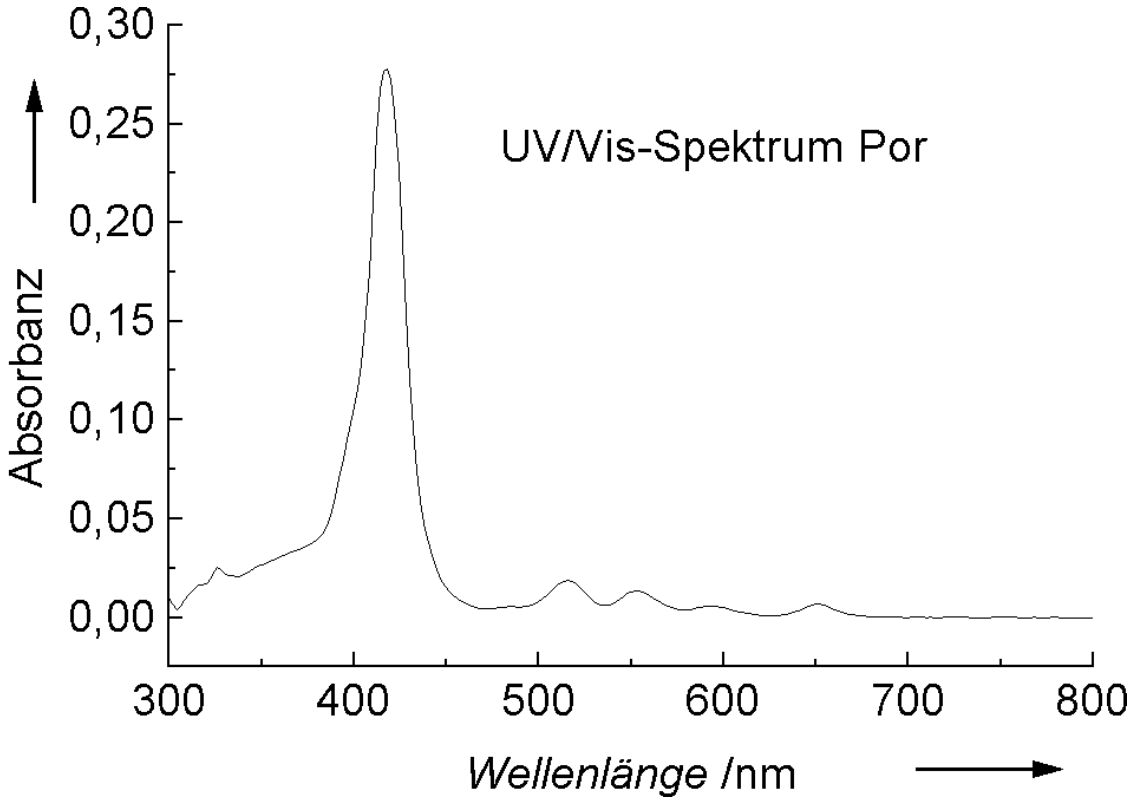

Abbildung 3.4: UV/Vis-Spektrum einer 10^{-5} M Lösung von Por in Aceton

Die Soret-Bande bei Por in Aceton liegt bei 418 nm. Der Extinktionskoeffizient beträgt etwa 270.000 $lmol^{-1}cm^{-1}$. Die Maxima der Q-Banden erscheinen bei 652 (Q_x 0-0) und 594 (0-1) nm, die der Q_y-Übergänge bei 554 (0-0) und 516 (0-1) nm. Mit der Anregung von 514 nm strahlt man damit beinahe in das Maximum der vierten Q-Bande ein (Abb. 3.4).

Die Fluoreszenz von Por wird durch die Q_x-Emissionen bei 15.200 (0-0) und 13.800 cm^{-1} (0-1) bestimmt (Abb. 3.5).

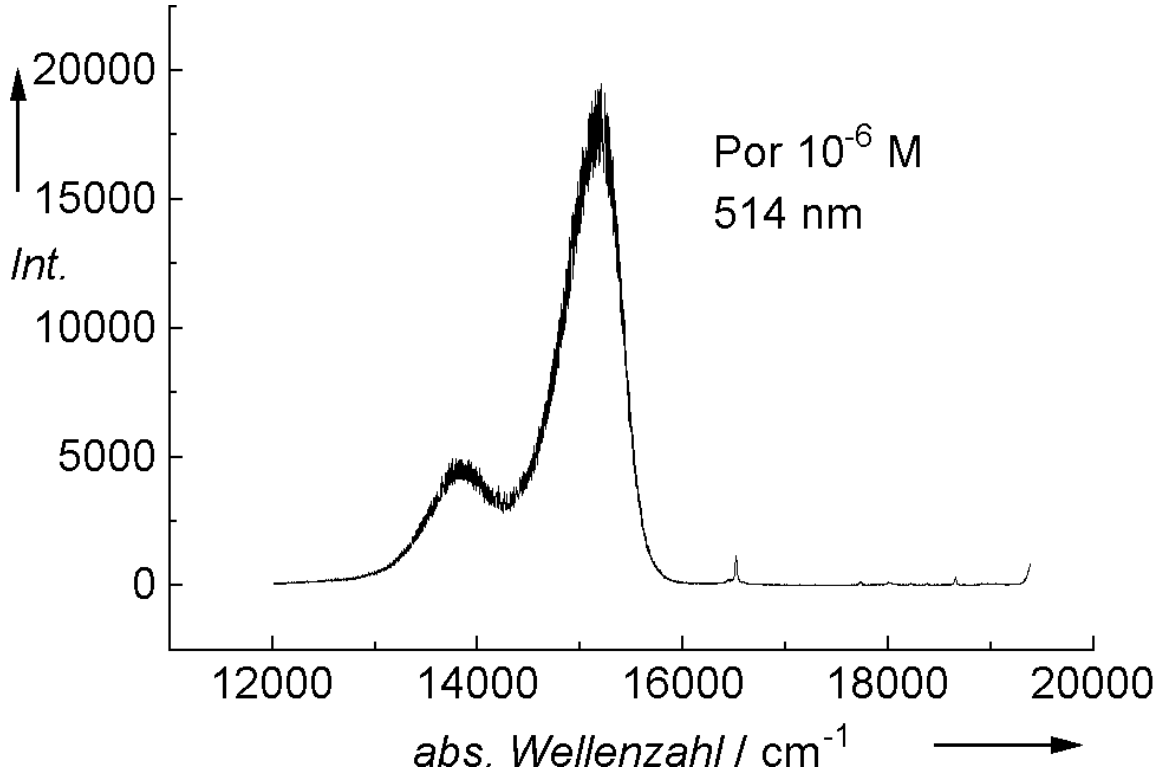

Abbildung 3.5: Fluoreszenzspektrum einer 10^{-6} M Lösung von Por in Aceton bei Anregung mit 19.436 cm^{-1}

3.1.3 Die Carotinoideinheit Car

Das 11´-apo-11´-(4-carbomethoxyphenyl)-β-carotene wird im folgenden mit Car abgekürzt.

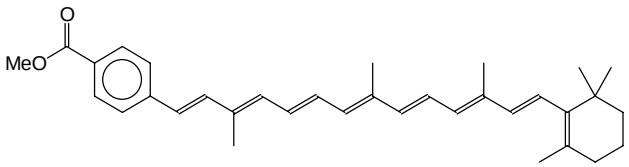

Abbildung 3.6: Strukturformel von Car, $C_{34}H_{42}O_2$,das Molgewicht beträgt 482,71 $gmol^{-1}$

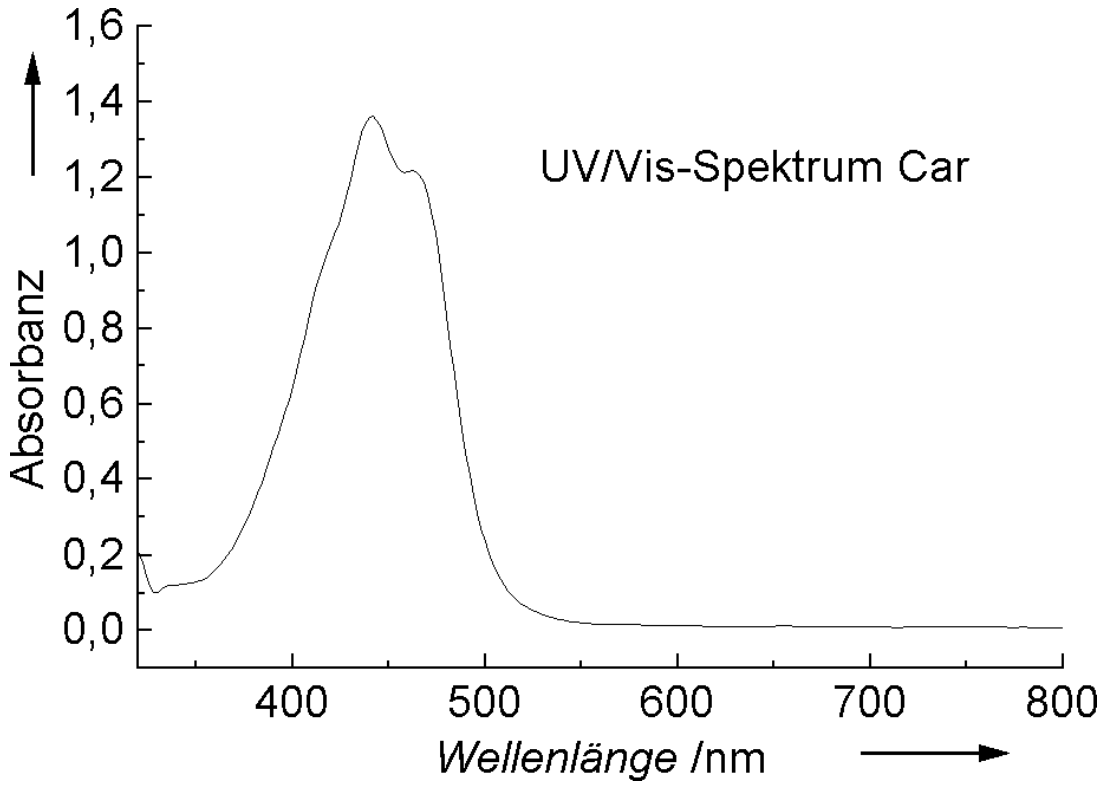

Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektrum einer $2*10^{-5}$ M Lösung von Car in Aceton

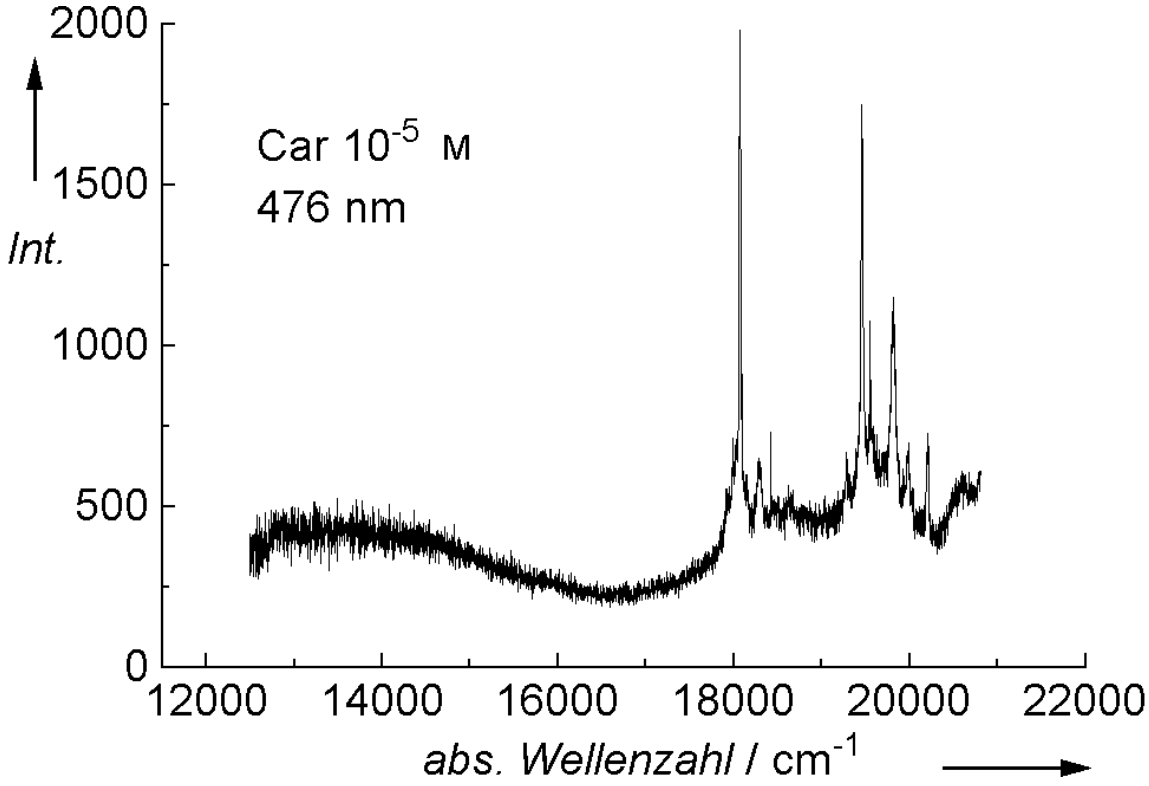

Abbildung 3.8: Fluoreszenzspektrum einer 10^{-5} M Lösung von Car in Aceton; Anregung mit 20.986 cm^{-1}

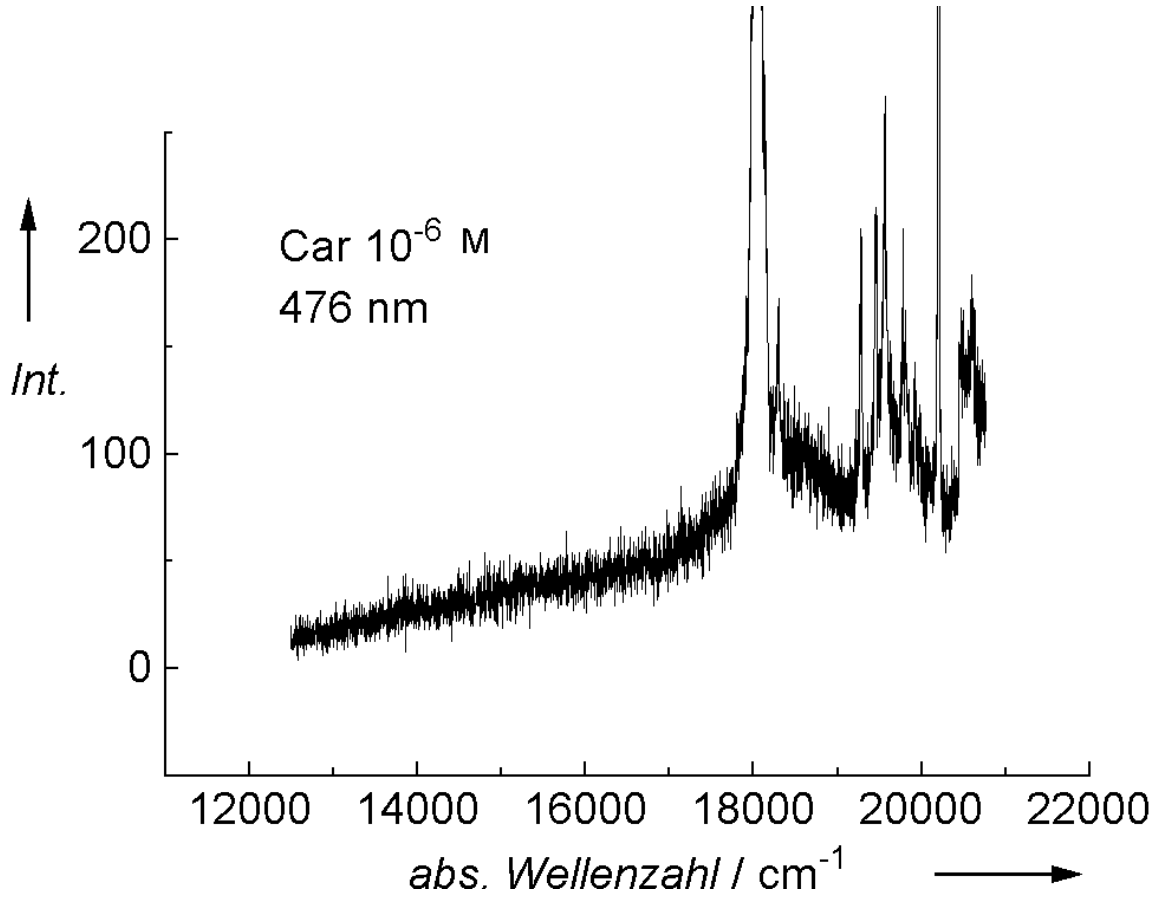

Abbildung 3.9: Fluoreszenzspektrum einer 10^{-6} M Lösung von Car in Aceton mit einer Anregung von 20.986 cm^{-1}

Das UV/Vis-Spektrum von Car in Aceton besitzt das Maximum des S_0-S_2-Übergangs bei 442 nm, ein weiteres bei 464 nm (Abb. 3.7). Bei Anregung mit 476 nm strahlt man in die Flanke der letzteren Bande ein. Man beobachtet dann duale Fluoreszenz aus dem S_2 - wie auch dem S_1 –Zustand (Abb. 3.8). Darüber kann die Lage des S_1 – Zustandes mit etwa 17.000 cm^{-1} abgeschätzt werden. Die Fluoreszenz aus dem S_2 –Zustand erfolgt im Bereich von 21.000 bis 17.000 cm^{-1}. Die scharfen Übergänge in diesem spektralen Bereich gehören zu den Ramanübergängen des Lösungsmittels. Die S_1 – Fluoreszenz erscheint im Bereich von 17.000 bis 12.500 cm^{-1}. Das Intensitätsmaximum kann bei etwa 13.500 cm^{-1} angegeben werden. Die S_1 – Fluoreszenz geht über den spektral aufgezeichneten Bereich hinaus. Bei weiterer Verdünnung verschwindet die S_1 – Fluoreszenz rasch, während die S_2 – Fluoreszenz erhalten bleibt (Abb. 3.9).

3.1.4 Das Carotinoporphyrin Carpor

Die Verknüpfung der beiden Chromophore Por und Car erfolgt über die Aminosäure Alanin. Die Dyade wird Carpor genannt und besitzt den IUPAC-Namen 5-{4-⌠N-[4-(11´-apo-β-caroten-11´-yl) benzoyl]-(S)-alanyl⌡aminophenyl}-10,15,20-tris-(4-methylphenyl)porphyrin. Die Brücke zwischen Car und Por stellt ein Dipeptid dar, welches die beiden π–Systeme elektronisch separiert. Dieses wird durch das UV/Vis-Spekrum bestätigt.

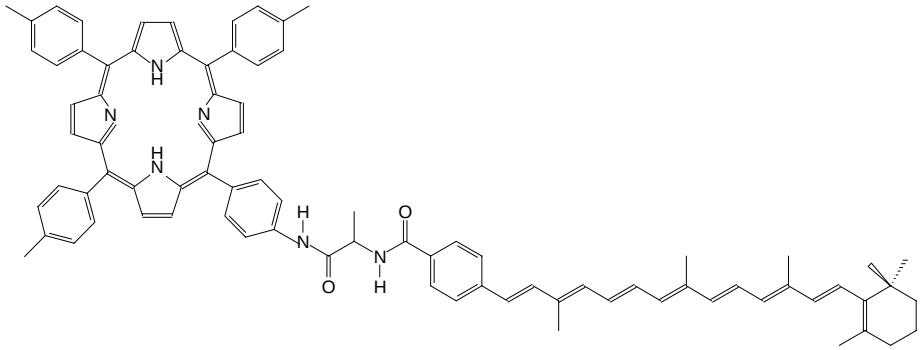

Abbildung 3.10: Strukturformel von Carpor, $C_{83}H_{80}N_6O_2$,das Molgewicht beträgt 1193,59 $gmol^{-1}$

Das UV/Vis-Spektrum von Carpor zeigt keine spektralen Verschiebungen in den zu dem Porphyrin gehörenden Übergängen. So liegt die Soret-Bande wie bei Por bei 418 nm, die Q-Banden entsprechend bei 652 (Q_x , 0-0) und 594 nm (0-1), 554 (Q_y , 0-0) und 516 (0-0) nm. Das Maximum der Carotinoid-Einheit ist mit 466 nm um 2 nm rotverschoben (Abb. 3.11).
Strahlt man mit einer Anregung von 514 nm in den 0-1-Übergang der Q_y-Bande ein, so erhält man die typische Q_x-Emission bei 15.300 (0-0) und 13.900 cm^{-1} (0-1) (Abb. 3.12). Während sich die spektralen Lagen der Q_x-Übergänge in Fluoreszenz von Por und Carpor um etwa 100 cm^{-1} unterscheiden, beobachtet man keine Verschiebungen der S_2-Fluoreszenz von Car und Carpor (Abb. 3.13). Das oberere Spektrum zeigt die Carotinoidfluoreszenz von Carpor, das unterere diejenige von Car. Bezogen auf die spektralen Lagen und Maxima der S_2-Fluoreszenz des Carotinoids bestehen bei beiden Verbindungen keine Unterschiede.

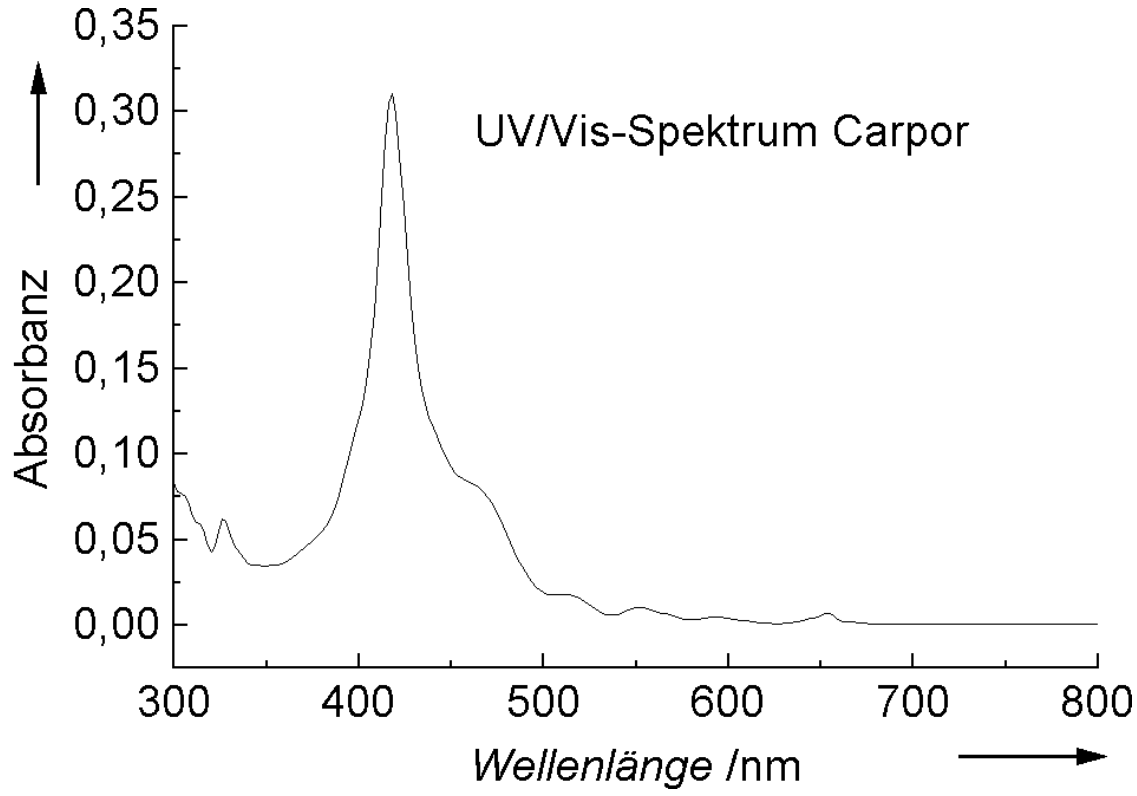

Abbildung 3.11: UV/Vis-Spektrum einer 10^{-5} M Lösung von Carpor in Aceton

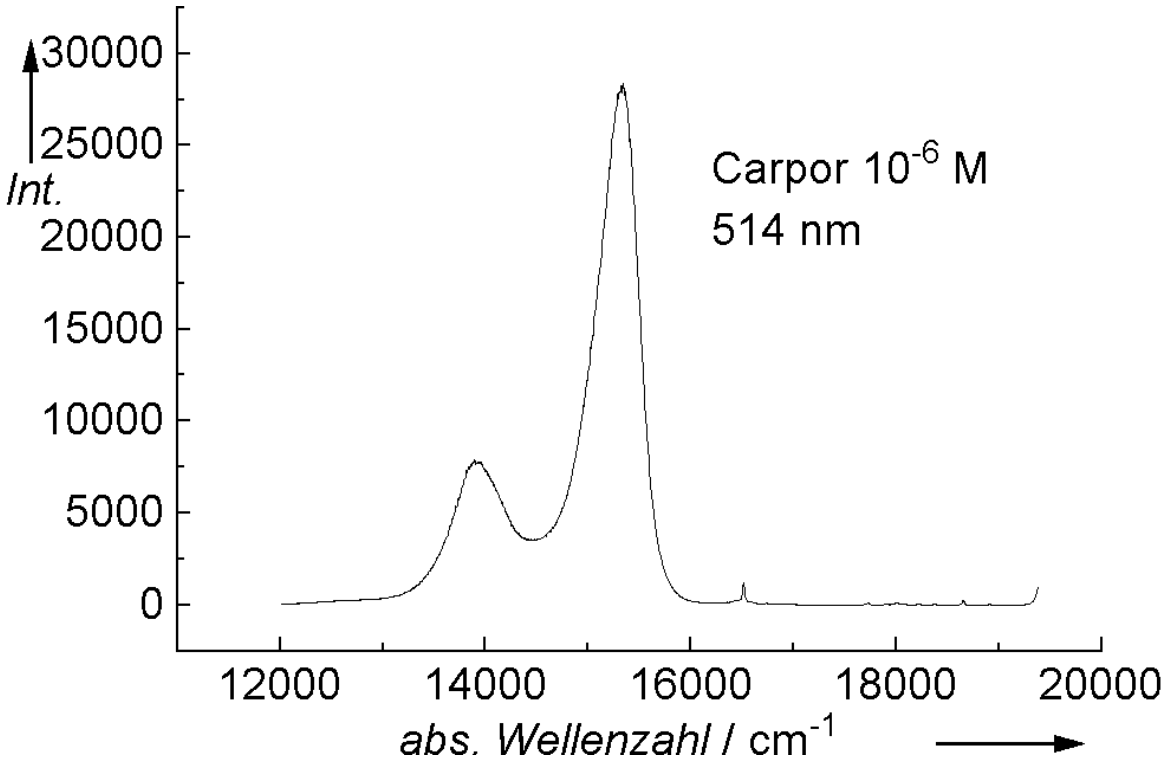

Abbildung 3.12: Fluoreszenzspektrum einer 10^{-6} M Lösung von Carpor in Aceton; Anregung mit 19.436 cm^{-1}

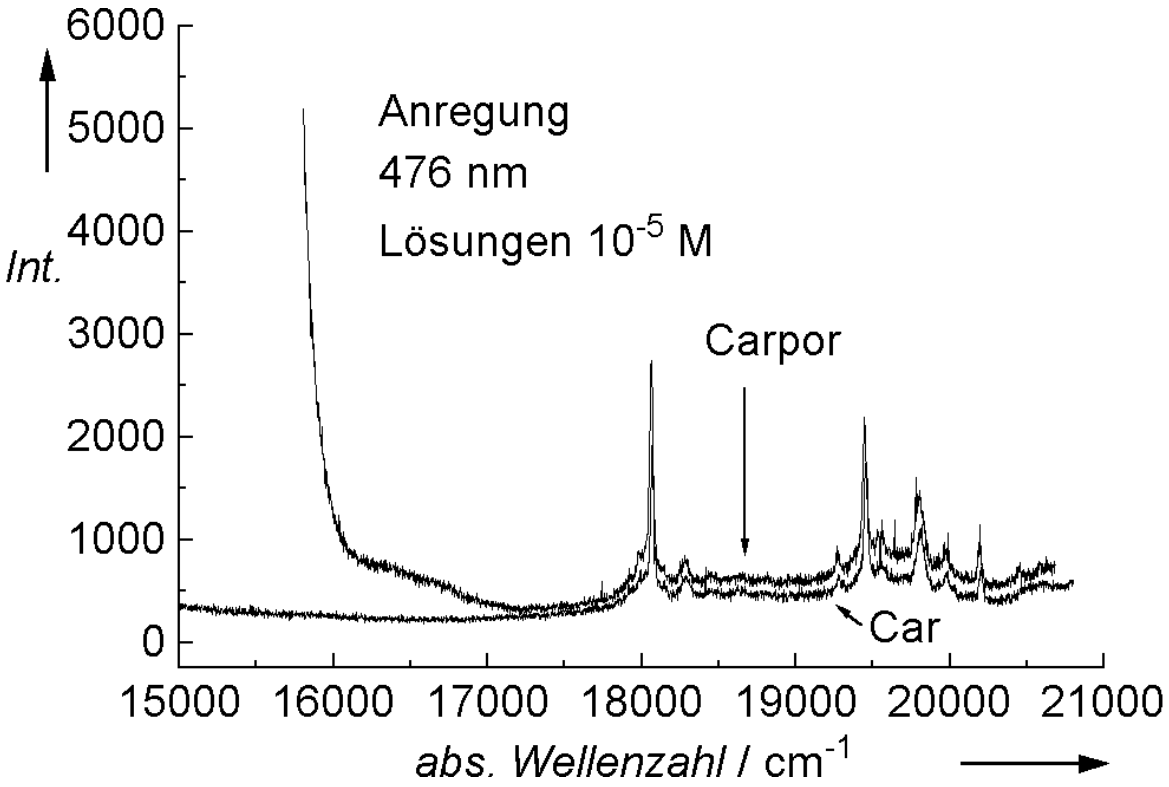

Abbildung 3.13: Vergleich der S_2-Fluoreszenz von Car mit derjenigen in Carpor. Das untere Spektrum stellt das Spektrum von Car dar, das obere von Carpor. Der Anstieg an Intensität ab 17.300 cm^{-1} im Spektrum von Carpor rührt von der Porphyrineinheit her.

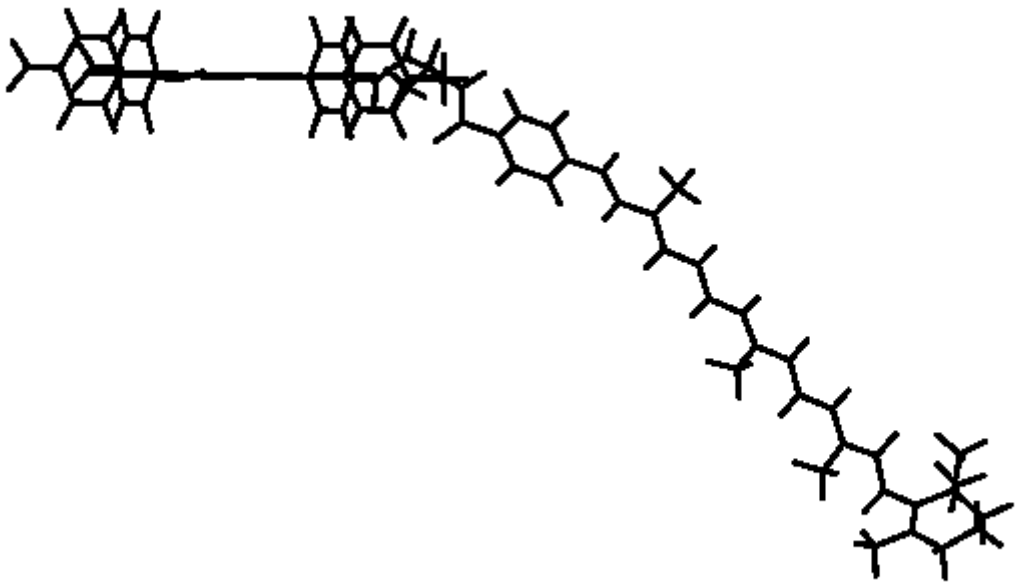

Abbildung 3.14: Berechnete Grundzustandsgeometrie von Carpor mit PM3

Zur Veranschaulichung der Anordnung des Carotinoids und Porphyrins in Carpor wird die berechnete Geometrie in Abbildung 3.14 dargestellt. Das Carotinoid zeigt vom Porphyrinring weg, wie es für die para-Stellung her zu erwarten ist. Aufgrund der Anordnung der Peptidbindungen wird das Carotinoid schräg nach unten orientiert. Dabei geschieht eine Verdrehung der Polyenkette, so daß sich die Ebenen beider π-Systeme beinahe senkrecht zueinander befinden. In der Abbildung 3.14 wird dies dadurch deutlich, daß man auf die Polyenkette draufschaut. Dessen π-System befindet sich dann sozusagen ober- und unterhalb der Papierebene. Beim Porphyrin hingegen betrachtet man den Ring von der Seite und dessen π-System befindet sich dann in der Papierebene. Eine weitere eingehende Beschreibung der Geometrie von Carpor und den Einfluß der Brücke findet sich im Kapitel 5.14 über den Energietransfer in Carpor nach Förster.

Die Synthese der Verbindungen Por, Car und Carpor wird in der Arbeit von Betuel Incekara-Fleck [95] beschrieben. Als Mitglied des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin sind diese von ihr am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der HHU Düsseldorf hergestellt worden. Por, Car und Carpor werden vor den spektroskopischen Untersuchungen mittels Säulenchromatograhie frisch gereinigt. Die festen Proben sowie die angesetzten Lösungen werden mit Argon gespült und bei –20 °C aufbewahrt. Die bestrahlten Lösungen werden im Anschluß der Messung über UV/Vis-Spektroskopie auf Zersetzung und Folgeprodukte hin geprüft. Der photochemische Abbau von Carpor beläuft sich nach der Ablauf der Messung auf einen Wert von kleiner 5%.

3.2 Geräte

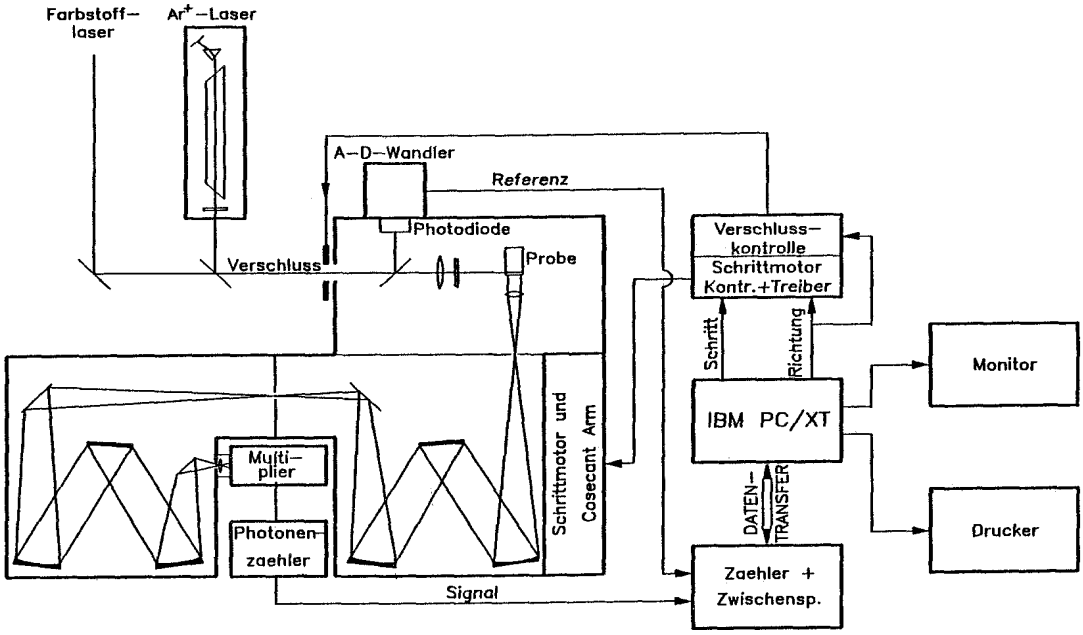

Abbildung 3.15: Experimenteller Aufbau des verwendeten Spectrometers Jarrel-Ash 25-400 [32]

Die Fluoreszenzspektren werden mit dem Raman Spektrometer Jarrel-Ash 25-400 aufgenommen. Dieser verfügt über einen Doppelmonochromator mit 1 m Brennweite, der aufgrund seines Aufbaus quasi frei von Falschlicht ist. Abbildung 3.15 zeigt den experimentellen Aufbau der Fluoreszenzmessungen [32]. Bei diesen werden Eintritts- und Austrittsspalt auf 2 mm gestellt, der Mittelspalt auf 500 µm. Die Auslesung der Daten geschieht mit einem Photonenzählsystem, das über eine 16 bit Auflösung verfügt [96]. Die Anregung erfolgt mit dem Argonionenlaser BeamLok^{TM} 2085-15 und den Modellen 165 für Argon- und Kryptonionenlaser von Spectra-Physics. Die Proben befinden sich in einer rotierenden Küvette [97], die sich mit etwa 33 Hz bewegt. Durch die Verwendung von Irisblenden, die sich vor den Proben befinden, wird eine räumlich konstante Bestrahlung gewährleistet. Zur Feinskalierung werden die Fluoreszenzspektren auf Ramansignale des Lösungsmittels intern normiert.

Die UV/Vis-Spektren werden mit dem Diodenarray Spektrophotometer Modell 8452A von Hewlett-Packard aufgenommen.

3.3 Quantenmechanische Rechnungen

Die quantenmechanischen Rechnungen werden auf dem Parallelrechner Origin2000 der Firma Silicon Graphics des Rechenzentrums der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Dieser verfügt zum Zeitpunkt der Rechnungen über 32 MIPS R10000 Prozessoren und das Betriebssystem Irix 6.5. Die Geometrieoptimierung und Konformationsanalyse von Carpor werden unter Gaussian 98 Revision A.7 durchgeführt [98]. Diese semiempirischen Rechnungen erfolgen mit den für Peptidbindungen erweiterten PM3 Ansatz. Die Optimierungen für den Komplex zwischen Car und Por werden unter Spartan 5.02 berechnet. Für das Kraftfeld der molekülmechanischen Rechnungen wird Merck MMFF18 verwendet [99].

3.4 Anpassung

Die mathematischen Anpassungen der relativen Quantenausbeuteverhältnisse erfolgen mit dem Programm Microcal (TM) Origin 6.0. Dazu wird der Programmpunkt nicht-lineare Anpassung verwendet und die zu benutzende Funktion selbst definiert. Der Fit erfolgt in zweckmäßiger Weise so, daß die Werte für die Konzentration scheinbar höher werden. So wird der Konzentrationsbereich von 10^{-9} bis 10^{-5} M beispielsweise transformiert nach 10^{-2} bis 100 M. Dieses Vorgehen ist für die mathematische Anpassung sinnvoll und entspricht einem Umrechnen in einer anderen Einheit, also zum Beispiel von mol in µmol. Um schließlich an die Ratenkonstanten zu gelangen, muß dieser Umrechnungsfaktor der Konzentration berücksichtigt werden. Dazu wird dieser mit dem benutzten Wert für die Konzentration multipliziert, da unabhängig vom gewählten Wertebereich das gleiche Ergebnis erhalten werden muß.

4 Spektrale Daten und Messungen

4.1 TTP in Aceton

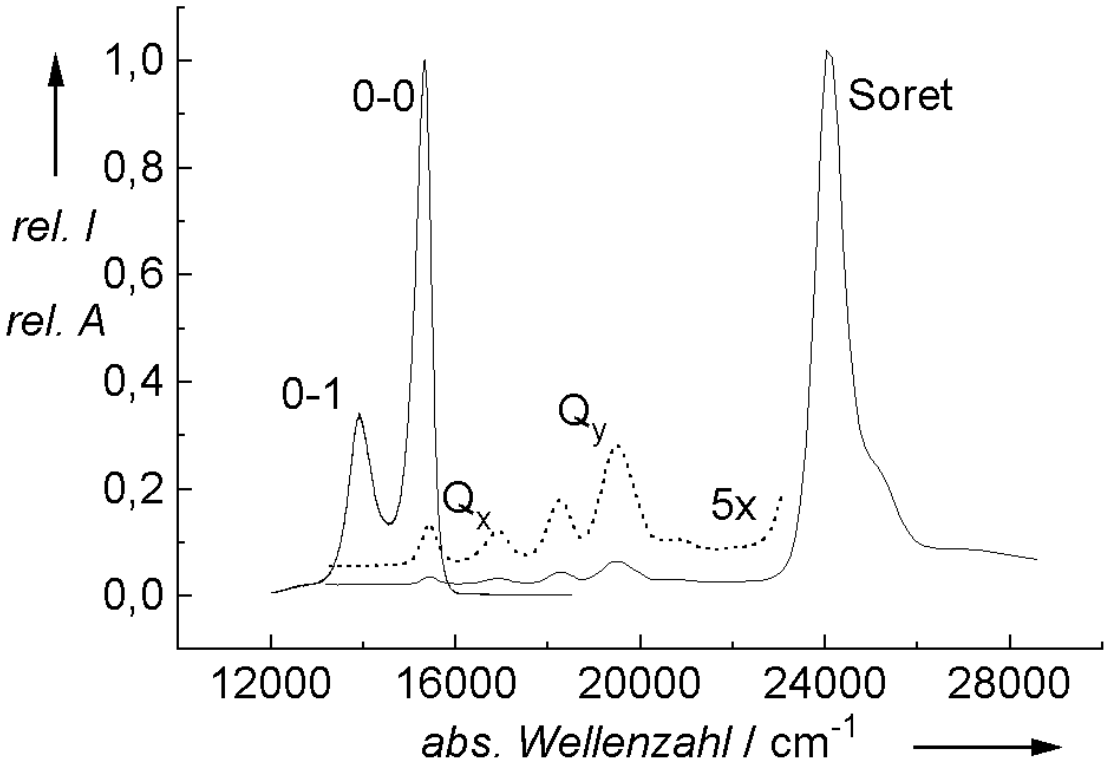

Abbildung 4.1: UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von TTP in Aceton

Das TTP in Aceton liefert ein UV/Vis-Spektrum, wie es für Porphyrine typisch ist. Die intensive Soret-Bande erscheint bei 24.040 cm^{-1}. Bathochrom dazu liegen die vier Q-Banden. Die zu dem Q_x-Übergang gehörenden Banden erscheinen bei 15.430 (0-0) und 16.950 (0-1) cm^{-1}, die zu den Q_y-Übergängen gehörenden bei 18.250 (0-0) und 19.531 (0-1) cm^{-1}. Die gestrichelte Linie in der Abbildung 4.1 zeigt eine Vergrößerung der vier Q-Banden. Der 0-1-Übergang der Q_y-Bande besitzt die größte Intensität, die drei anderen sind etwa gleich intensiv. Auf der bathochromen Seite des UV/Vis-Spektrum findet man in der Abbildung 4.1 das Fluoreszenzspektrum vor. Es zeigt die für Porphyrine typische Fluoreszenz, deren Ursprung die Q_x-Bande ist. Der 0-0-Übergang liegt bei 15.350 cm^{-1} und ist gegenüber dem Absorptionsspektrum um 80 cm^{-1} rotverschoben. Der 0-1-Übergang erfolgt bei 13.920 cm^{-1} und das Verhältnis der Intensitäten von 0-0- zu 0-1-Übergang ist etwa 3 zu 1. Die Progression von 1.430 cm^{-1} wird einer totalsymmetrischen Schwingung des Porphyrins zugeordnet.

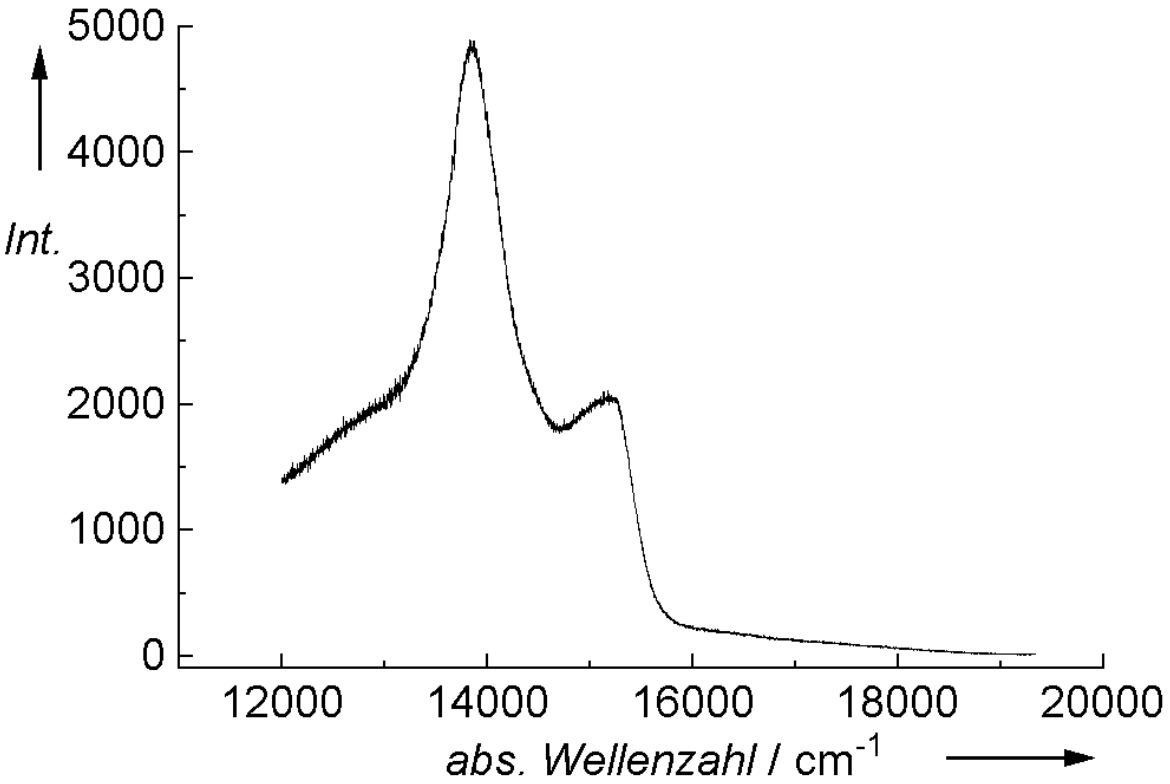

Abbildung 4.2:Fluoreszenzspektrum von TTP als Festkörper bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

Nimmt man ein Fluoreszenzspektrum von TTP als Feststoff auf (Abb. 4.2), so erkennt man deutliche Unterschiede zur Lösung. Nach wie vor liefert die Q_x-Emission die größte Intensität. Auffällig hieran ist die Umkehrung der Intensitätsverhältnisse. Der 0-1-Übergang ist deutlich intensiver als der 0-0-Übergang. Darüber hinaus sind beide Übergänge mit 15.200 (0-0) und 13.850 (0-1) cm^{-1} gegenüber den spektralen Lagen in Aceton rotverschoben. Für die weiteren Untersuchungen sind die neu dazukommenden Emissionen von besonderen Interesse. So beobachtet man einen schwachen, aber kontinuierlichen Fluoreszenzanstieg im Bereich von 19.000 bis 16.000 cm^{-1}. Die Q_x-Emission selbst liegt auf einem Emissionssockel, dessen abfallende Flanke zwischen 13.000 und 12.000 cm^{-1} zu erkennen ist. Das Maximum dieses Sockels läßt sich mit etwa 14.000 cm^{-1} abschätzen. Am Fluoreszenzspektrum des Festkörpers wird deutlich, daß sehr breite und strukturlose Emissionen auftreten. Diese lassen sich nicht von Übergängen ableiten, die im UV/Vis-Spektrum von TTP in Aceton erscheinen. Die zusätzlichen Lumineszenzen müssen somit aufgrund der vorhandenen Wechselwirkungen der Porphyrine im Festkörper auftreten.

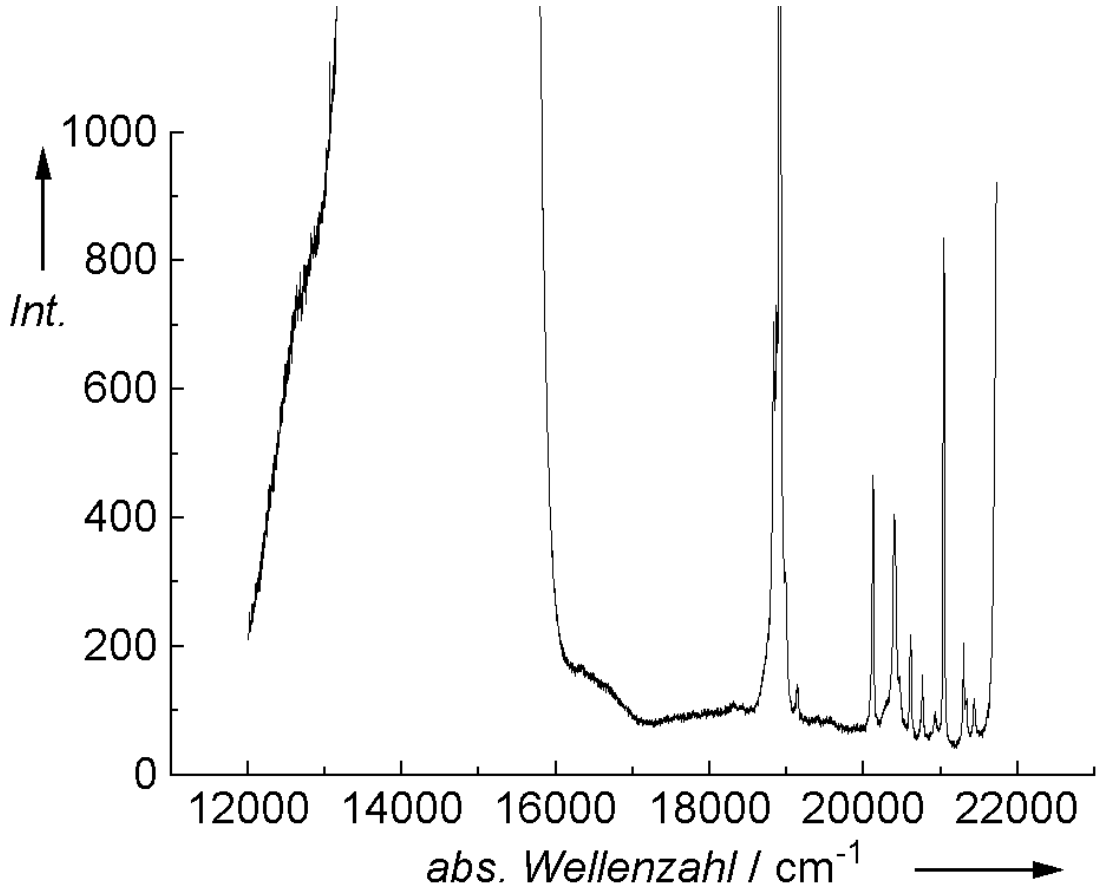

Abbildung 4.3: Fluoreszenzspektrum von 10^{-5} M TTP in Aceton mit einer Anregung von 21.839 cm^{-1}.
Die scharfen Übergänge zwischen 22.000 und 18.000 cm^{-1} gehören zu den Raman-Übergängen des Lösungsmittels. Die aus der Skalierung gehende Bande zwischen 16.000 und 12.000 cm^{-1} entspricht der Q_x-Emission.

Schaut man sich ein Fluoreszenzspektrum einer 10^{-5} molaren Lösung von TTP in Aceton in Vergrößerung genauer an, so erscheinen ebenso äußerst schwache, breite Emissionen (Abb. 4.3). Die schmalen Banden zwischen etwa 21.500 und 18.800 gehören zu Raman-Übergängen des Lösungsmittel. Die über die Ordinatendarstellung hinausgehenden Banden zwischen 16.000 und 12.000 cm^{-1} gehören zu den intensiven Q_x-Emissionen. Darüber hinaus bleiben breite und strukturlose Emissionen, deren Maxima ungefähr bei 18.500 und 16.000 cm^{-1} angegeben werden können.

Wie weiterere Verdünnungsschritte im folgenden zeigen, bleiben solche Übergänge erhalten, vielmehr treten sie sogar relativ zu den Q_x-Emissionen stärker in Erscheinung. Die nächste Abbildung 4.4 zeigt das Fluoreszenzspektrum einer Lösung von 10^{-8} molaren TTP in Aceton. Die scharfen Übergänge zwischen etwa 19.000 und 18.000 cm^{-1} sowie etwa um 16.500 cm^{-1} gehören wiederum zu den Raman-Übergängen des Acetons. In der Vergrößerung sind die Q_x-Emissionen bei 15.350 und 13.920 cm^{-1} wieder gut zu erkennen. Ebenso deutlich ist die breite in den bathochromen Bereich verlaufende Emission mit einem Maximum bei 18.000 cm^{-1}.

In weiteren Verdünnungsschritten treten ausgesprochen nicht-lineare Effekte der Fluoreszenzintensität bezogen auf die Konzentration auf. In der Sequenz 10^{-8}, 10^{-9} und 10^{-10} molar steigt die Q_x-Emission, während die der breiten Emission bei 18.000 cm^{-1} fällt (Abb. 4.5).

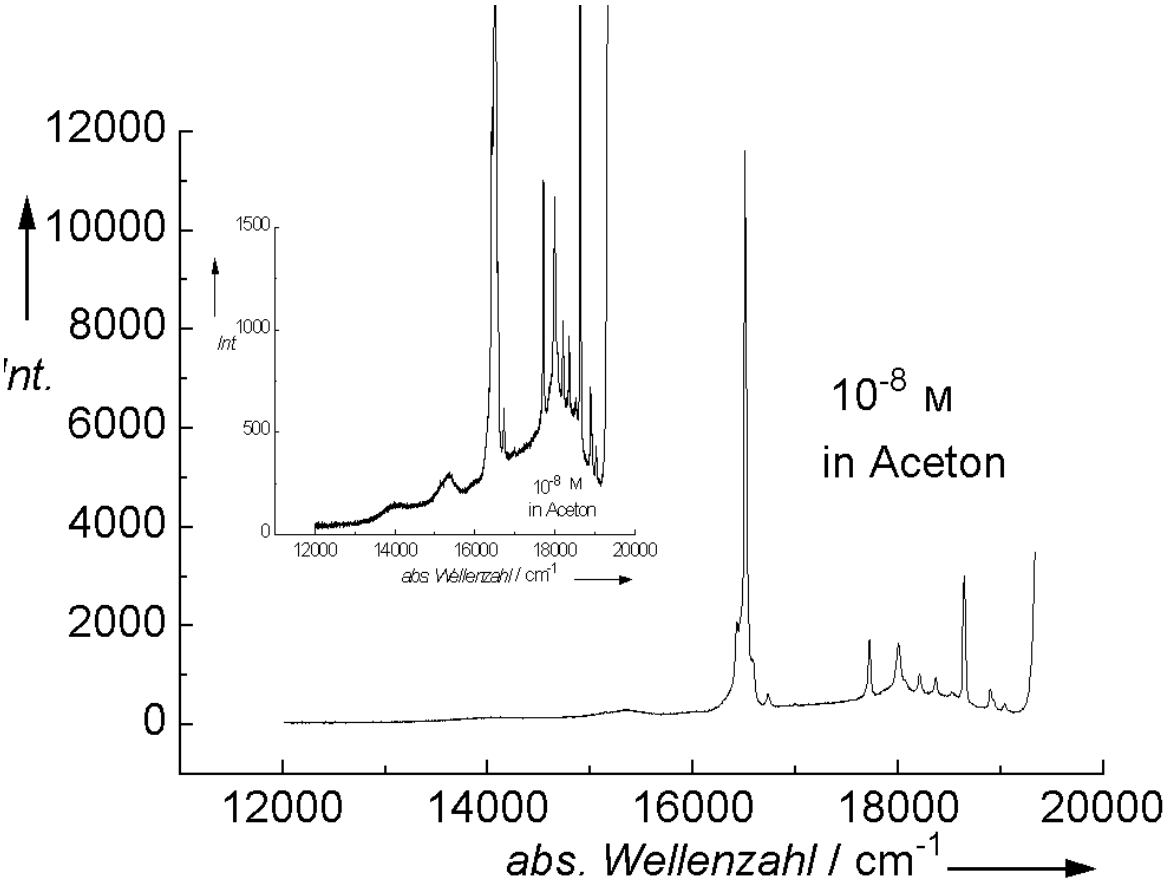

Abbildung 4.4: Fluoreszenzspektrum einer 10^{-8} M Lösung von TTP in Aceton bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

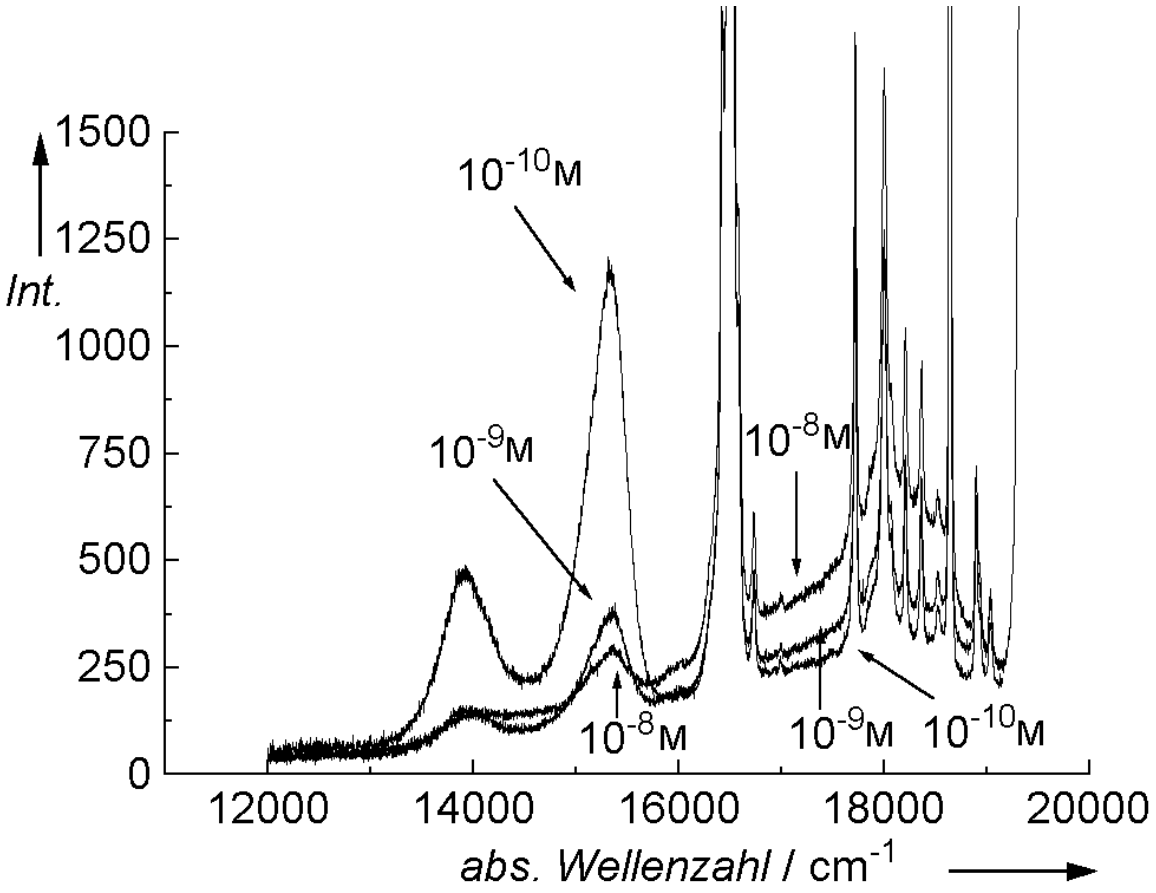

Abbildung 4.5: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei Anregung mit 19.436 cm^{-1}

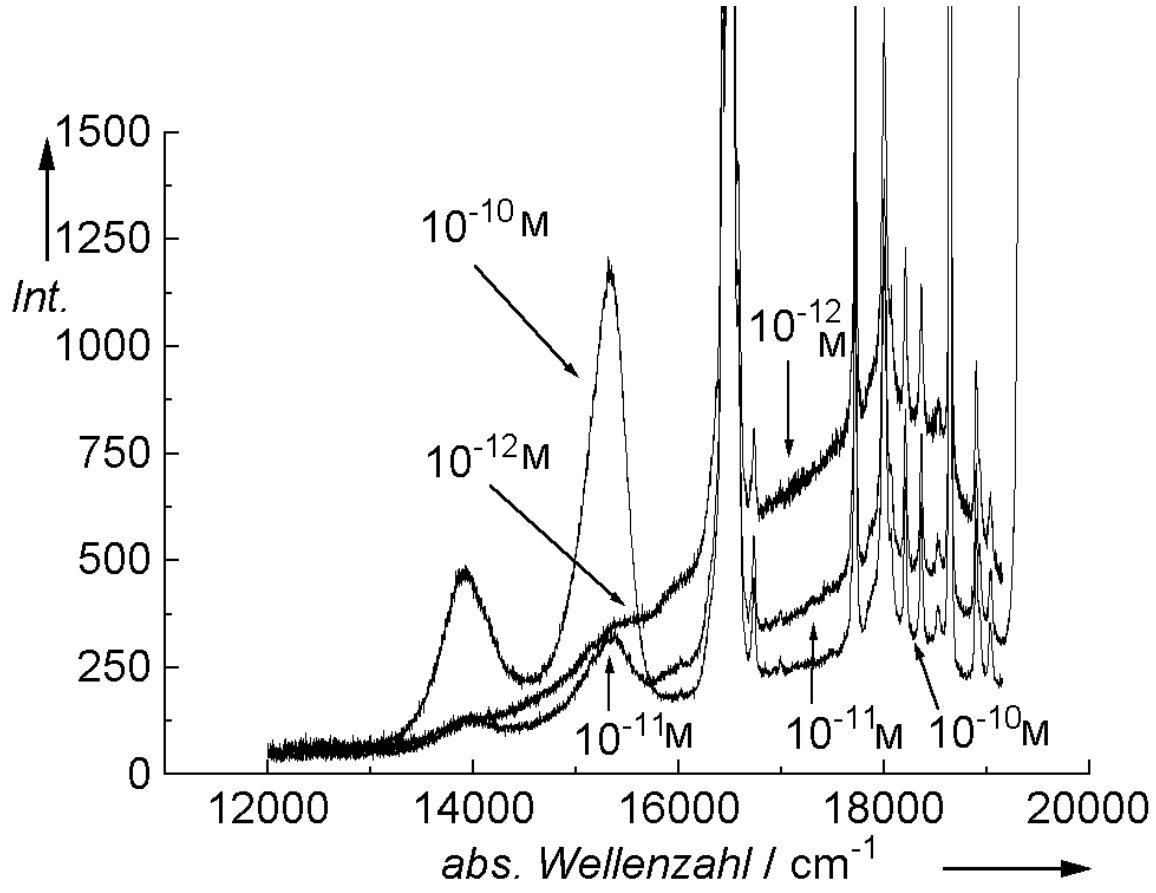

Abbildung 4.6: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei Anregung mit 19.436 cm^{-1}

In der Sequenz 10^{-10}, 10^{-11} und 10^{-12} molar beobachtet man den umgekehrten Trend (Abb. 4.6). Die Intensität der Q_x-Emission sinkt wieder, während die Emission bei 18.000 cm^{-1} ansteigt. Im Fall der 10^{-12} molaren Lösung ist dies mit einer in den bathochromen Bereich auslaufende Emission verbunden, die Q_x-Emission zeigt kaum Intensität. Diese bathochrom verlaufende Emission gewinnt bei der 10^{-13} molaren Lösung enorm an Intensität. Das Maximum des Übergangs liegt bei etwa 16.000 cm^{-1}. Die Intensität der Emission bei 18.000 cm^{-1} läßt sich aufgrund der breiten und intensiven Emission bei 16.000 cm^{-1} nur schwer abschätzen, die Q_x-Emissionen hingegen sind nicht erkennbar. Bei der 10^{-14} molaren Lösung nimmt die Intensität der Emission bei 16.000 cm^{-1} über die Hälfte ab, die der bei 18.000 cm^{-1} verbleibt auf dem fast gleich hohem Niveau. Zusätzlich erscheinen die Q_x-Emissionen wieder mit erhöhter Intensität (Abb. 4.7).

Die ungewöhnlich starke und breite Fluoreszenz der 10^{-13} molaren Lösung bei 16.000 cm^{-1} bedarf weiterer Charakterisierung. Die Abbildung 4.8 stellt das Fluoreszenzspektrum einer frisch präparierten 10^{-13} molaren Lösung dar. Dies ist die obere Kurve in der Abbildung 4.8 mit großer Intensität. Man beobachtet das Maximum der Intensität bei 18.000 cm^{-1}, welche die Q_x-Emission der 10^{-12} molaren Lösung um das Neunfache übertrifft. Weiterhin erscheint bereits die Schulter der bekannten Emission bei 16.000 cm^{-1}.

Das untere Fluoreszenzspektrum in Abbildung 4.8 gehört ebenfalls zu der 10^{-13} molaren Lösung, welches sich aber zeitlich nicht mehr weiter ändert. Der zeitliche Abstand beider Spektren beträgt zwei Stunden. Die integrale Fluoreszenz des zeitlich stationären Spektrums besitzt nur noch ein Viertel der Intensität von der frisch angesetzten Lösung. Die Fluoreszenzintensität der Emission bei 18.000 cm^{-1} schwächt sich deutlich ab, hingegen bestimmt die breite Emission von 16.000 cm^{-1} das Spektrum. Um den Ursprung dieser bathochromen Emission weiter zu charakterisieren, wird ein Fluoreszenzanregungsspektrum aufgenommen. Dieses ist mit der gestrichelten Linie mit den quadratischen Meßpunkten abgebildet, welches die verschiedenen Anregungslinien des Argonionen-Lasers darstellen.

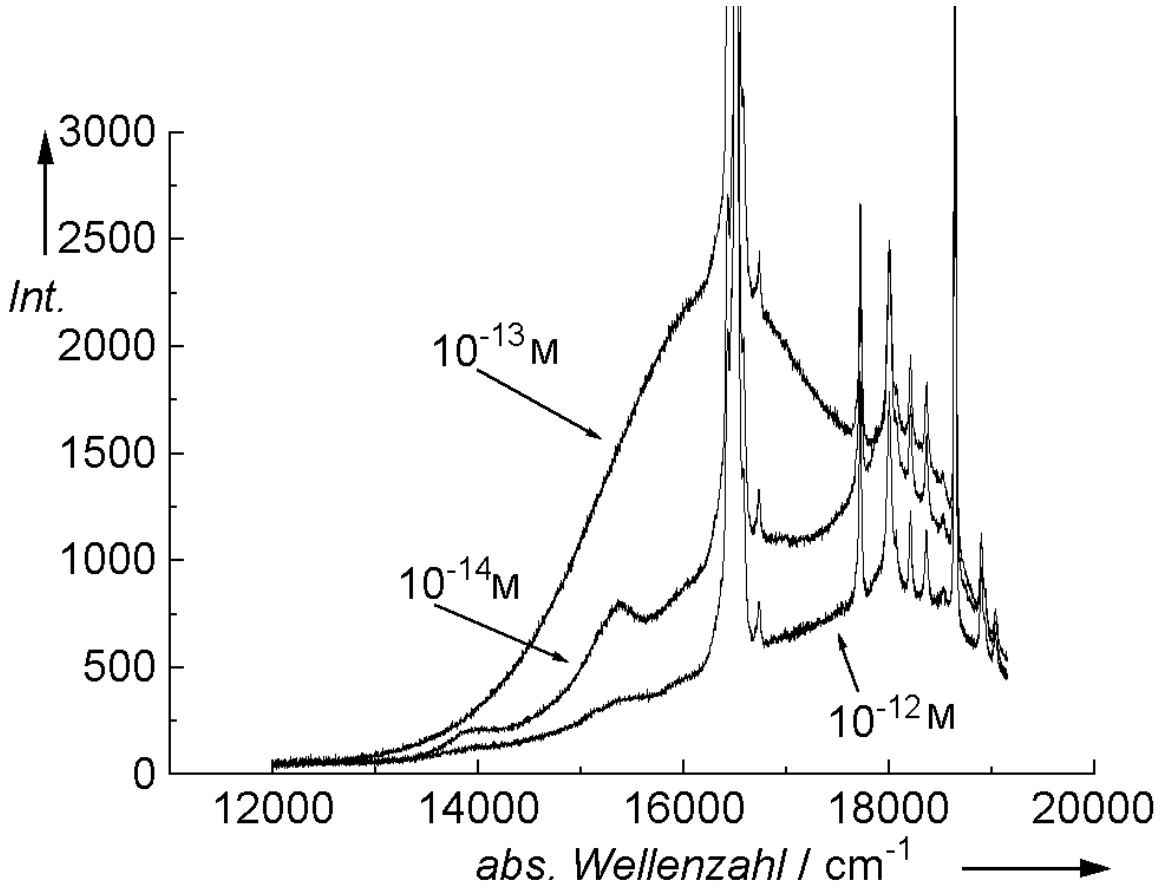

Abbildung 4.7: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

Es tritt eine starke Absorption mit Maximum bei etwa 21.400 cm^{-1} auf. Dieses Absorptionsmaximum läßt sich nicht aus dem UV/Vis-Spektrum des TTP in Aceton erklären. Auf Grund der Vielzahl von sich zusammenfügenden Meßergebnissen wird diese Bande und das resultierende Fluoreszenzspektrum der Bildung von Aggregaten zurückgeführt. Dies wird aber an anderer Stelle ausführlich diskutiert.

Die weiteren Verdünnungsschritte liefern immer noch ausgesprochen nicht-lineares Verhalten der untersuchten Fluoreszenzen. Die Emission bei 16.000 cm^{-1} verliert bei Verdünnung auf 10^{-14} molar deutlich an Intensität, während diejenige bei 18.000 cm^{-1} auf fast konstantem Niveau bleibt. Da die Intensität der Emission bei 18.000 cm^{-1} im Spektrum der 10^{-13} molaren Lösung sich auf Grund der breiten und intensiven Emission bei 16.000 cm^{-1} nur schwierig abzuschätzen läßt, muß man von einem effektiven Anstieg jener Emission im Fall der 10^{-14} molaren Lösung ausgehen. Ebensfalls erscheinen die Q_x-Emissionen wieder.

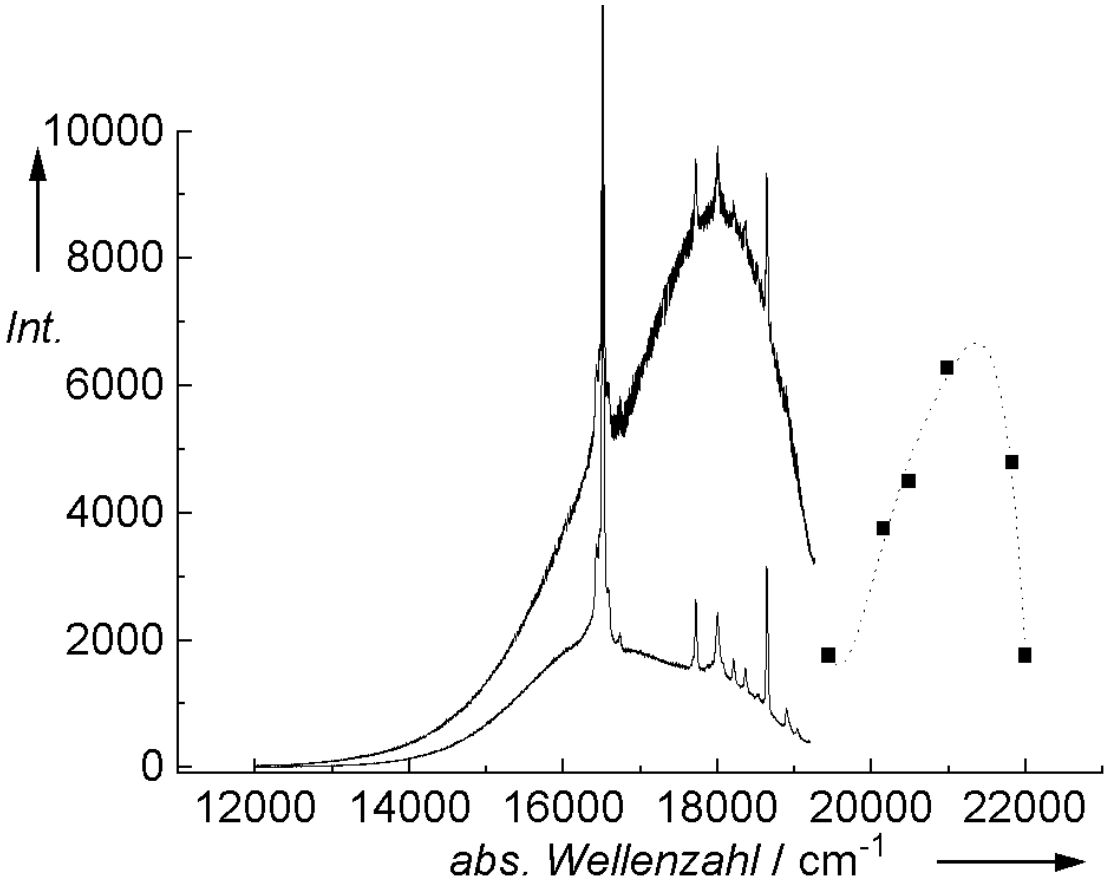

Abbildung 4.8: Fluoreszenzspektren von 10^{-13} M Lösungen von TTP in Aceton; Anregung mit 19.436 cm^{-1}. Oberes Spektrum rührt von einer frisch präparierten Lösung her, das untere von einem zeitlich stationären. Die Quadrate zeigen die Meßpunkte des Fluoreszenzanregungsspektrums.

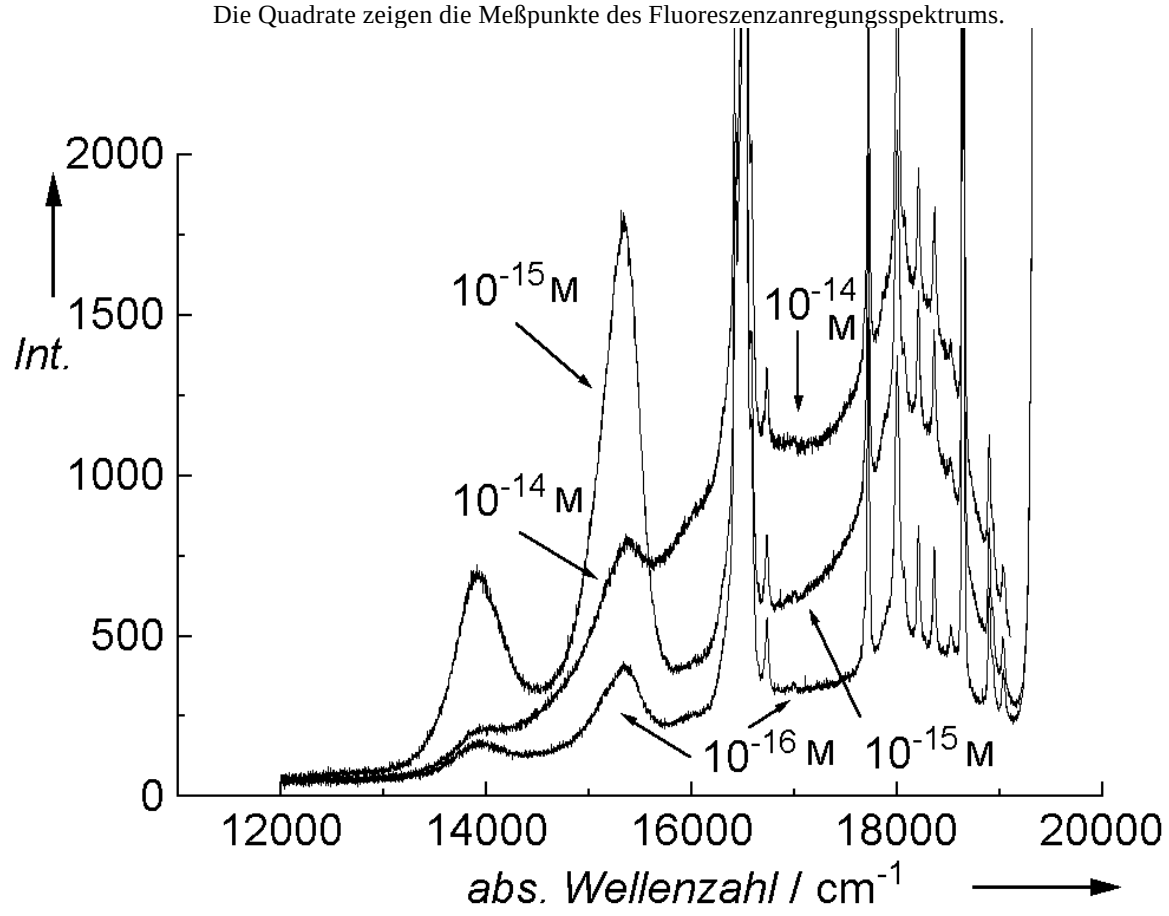

Abbildung 4.9: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

Beim Verdünnungsschritt von 10^{-14} zu 10^{-15} molar geschieht etwas ähnliches wie beim denjenigen von 10^{-9} zu 10^{-10} molar. Es steigt die Q_x-Emission stark an, während die Emission bei 18.000 cm^{-1} sich abschwächt. Die Emission bei 16.000 cm^{-1} nimmt ebenfalls ab, bestimmt aber nicht mehr das Bild des Spektrums. Bei der folgenden Verdünnung auf 10^{-16} molar fallen sowohl die Intensitäten der Q_x-Emission, als auch derjenigen bei 18.000 cm^{-1}. Der Abfall ist um etwa jeweils 50 % höher, als er vom Verdünnungsschritt herrühren sollte.

Von diesem Konzentrationsbereich aus ergeben sich nun generelle Intensitätsschwächungen, die aber weiterhin ausgesprochen nicht-linear sind. So schwächen sich die Intensitäten der Q_x- und der 18.000 cm^{-1} Emission bei der Verdünnung von 10^{-16} zu 10^{-17} molarer Lösung ab, bleiben aber mit ungefähr 20 und 60 % relativer Abnahme deutlich oberhalb eines linearen Abfalls. Die Spektren der 10^{-17}, 10^{-18} und 10^{-19} molaren Lösung unterscheiden sich nur graduell. Deshalb sind zur besseren Übersicht in den Abbildungen 4.11 und 4.12 jeweils ein Spektrum als grau unterlegte Fläche dargestellt. Das andere ist im Vergleich wie üblich als schwarzer Graph gezeichnet. Diese graduellen Änderungen der Intensitäten zeigen, daß äußerst geringfügige Intensitätsunterschiede der Emission bei 18.000 cm^{-1} auf der einen Seite mit einer vergleichsweisen großen Kompensation der Q_x-Fluoreszenzintensität einhergehen. Trotz allem beobachtet man auch hier die gegenläufigen Intensitätsunterschiede der Q_x- und 18.000 cm^{-1} – Emission. Wenn die Intensität der Q_x-Emission steigt, sinkt die Intensität der Emission bei 18.000 cm^{-1} und umgekehrt.

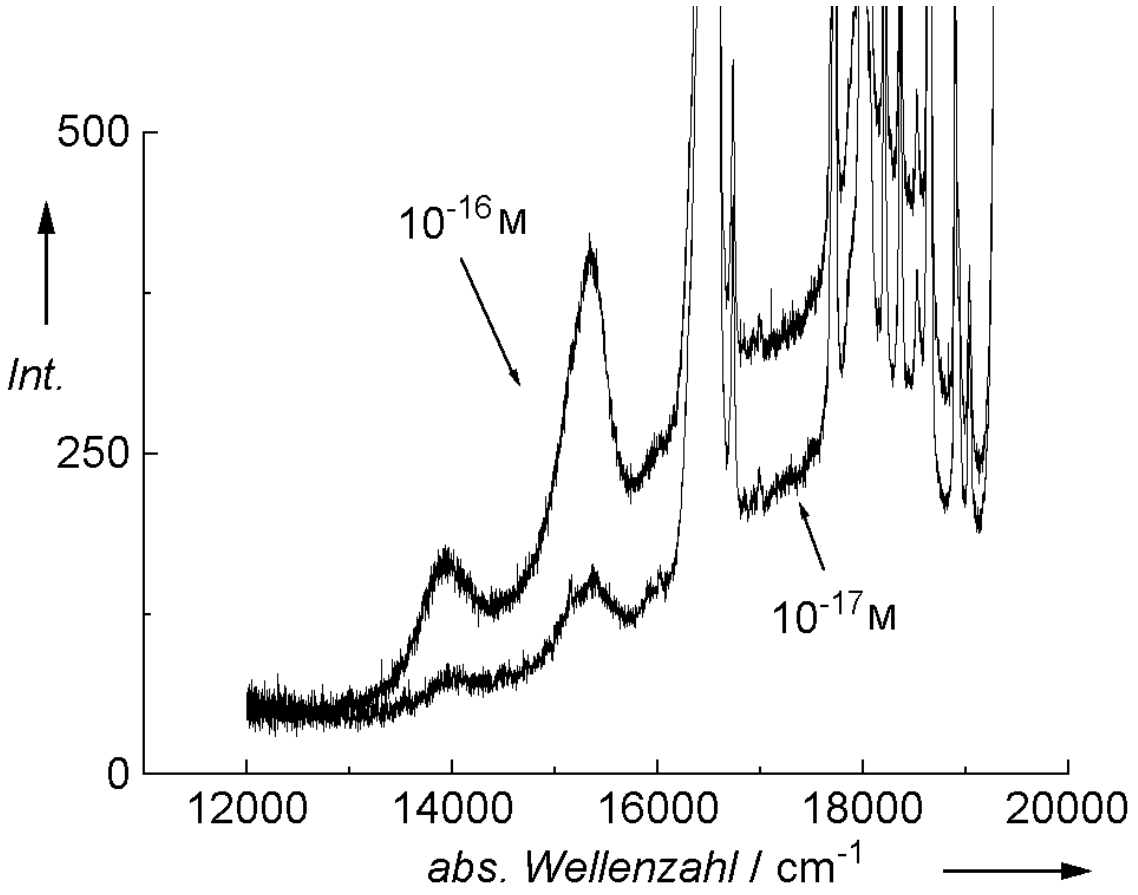

Abbildung 4.10: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

In der folgenden Abbildung 4.11 ist das Spektrum der 10^{-17} molaren Lösung als graue Fläche dargestellt. Das Spektrum der 10^{-18} molaren Lösung unterscheidet sich davon nur äußerst gering. Die Q_x-Emission ist hier geringfügig intensiver, während die Emission bei 18.000 cm^{-1} geringfügig schwächer ist.

Im Vergleich der Spektren zwischen der 10^{-18} und 10^{-19} molaren Lösung ist die 10^{-18} molare Lösung als graue Fläche dargestellt. Die Intensität der Q_x-Emission schwächt sich nicht-linear auf etwa 40 % ab, während die Emission bei 18.000 cm^{-1} nahezu konstant bleibt, aber geringfügig intensiver wird.

Die ausgesprochen nicht-linearen Effekte bezüglich der Fluoreszenzintensität im Konzentrationsbereich von 10^{-16} bis 10^{-19} molar verdeutlichen die dort existierenden Wechselwirkungen und Gleichgewichte zwischen Monomeren sowie Komplexen. Einen besonders deutlichen Einblick in solch bestehende Wechselwirkungen und den enormen Einflüssen auf das Fluoreszenzverhalten liefert die anschließende Abbildung 4.13.

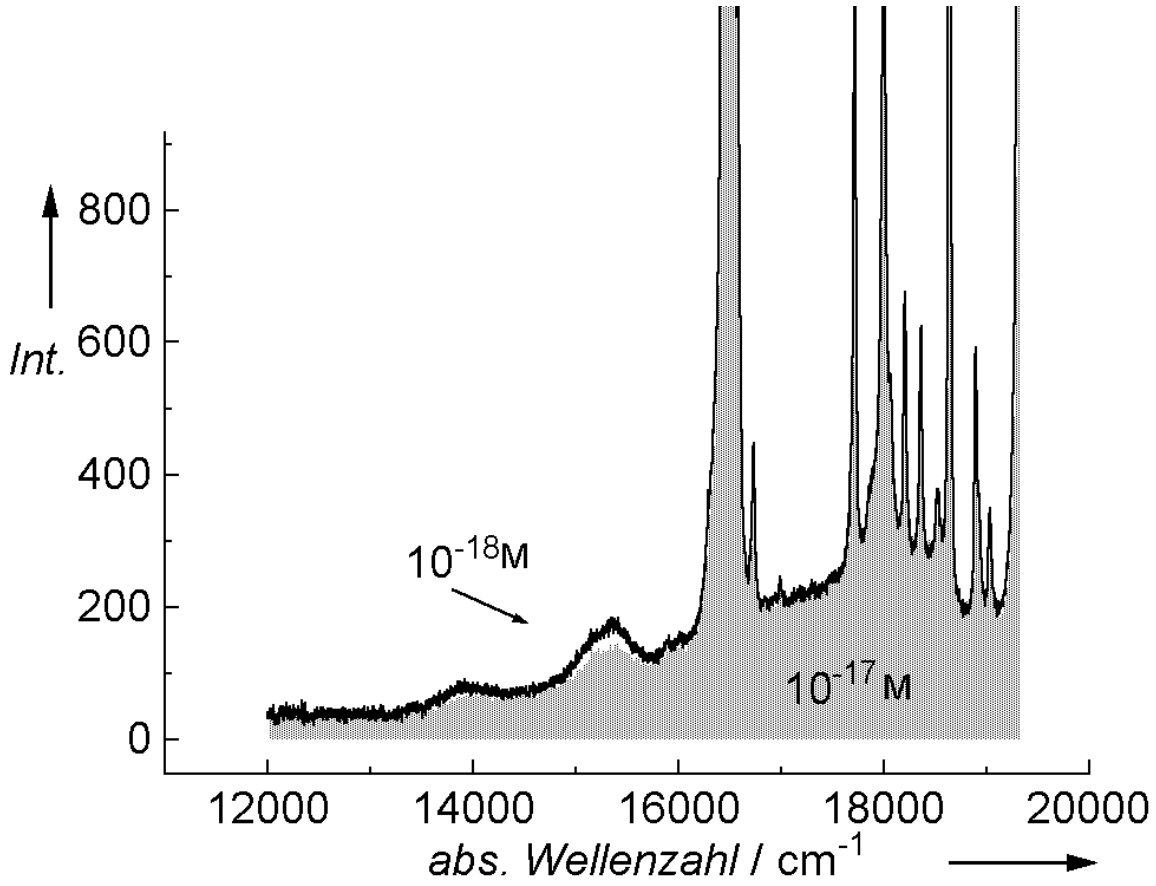

Abbildung 4.11: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

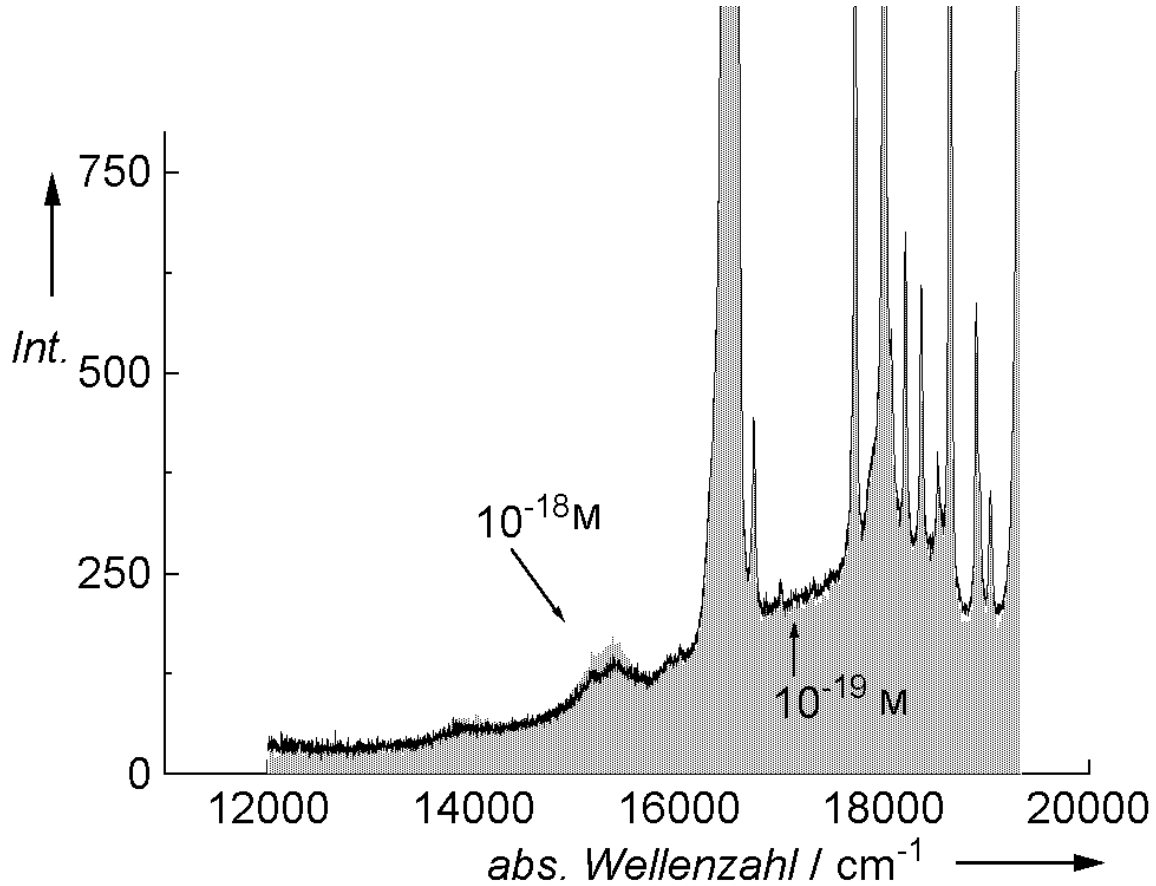

Abbildung 4.12: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}

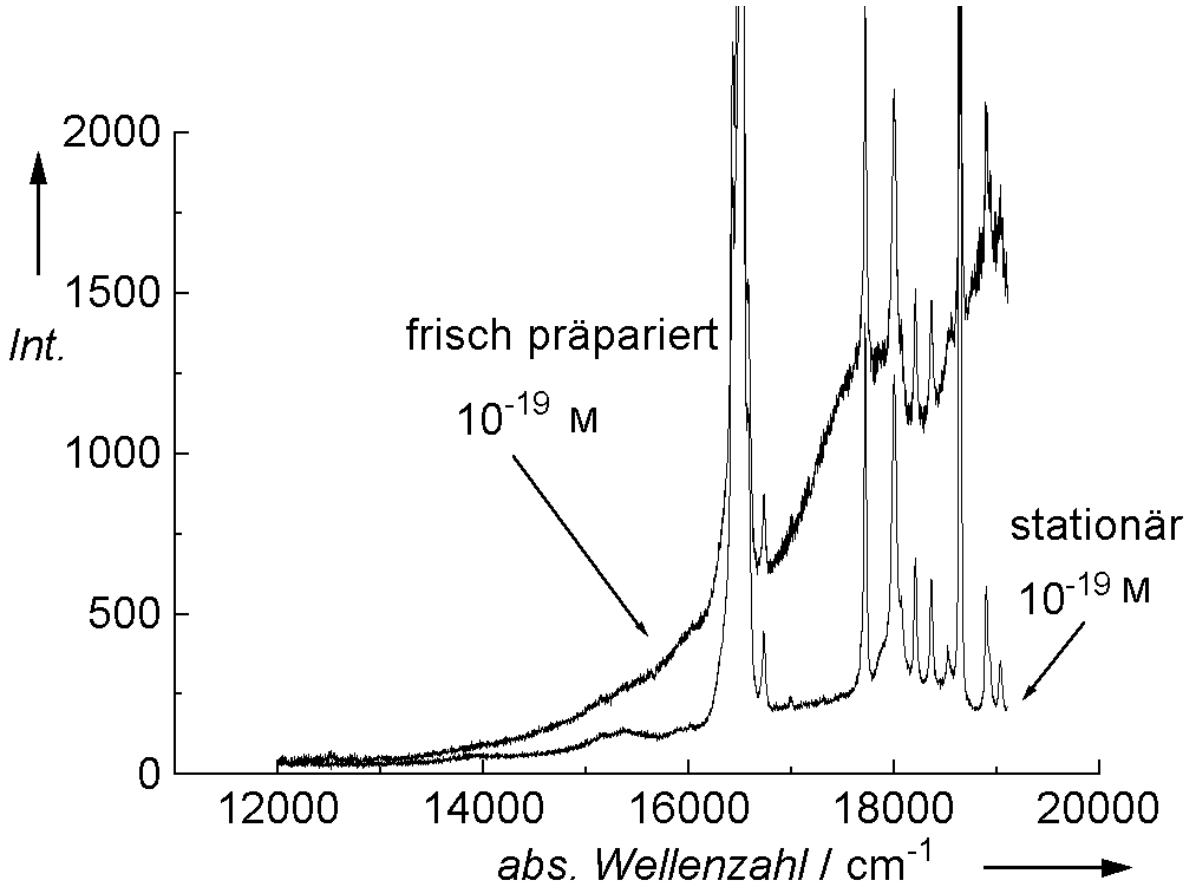

Abbildung 4.13: Vergleich der Fluoreszenzspektren von 10^{-19} M Lösungen von TTP in Aceton.

Die Anregung erfolgt mit 19.436 cm^{-1}. Das obere Spektrum rührt von einer frisch präparierten Probe her, das untere von einer Probe, deren Lumineszenz sich nicht mehr mit der Zeit ändert.

Ähnlich zu den Spektren der 10^{-13} molaren Lösung gibt es auch im Fall der 10^{-19} molaren Lösung zeitlich nicht stationäre Emissionen. Diese unterscheiden sich deutlich von der zeitlich stationären aus Abbildung 4.12, welches zum Vergleich auch in dieser Abbildung 4.13 als unteres Spektrum dargestellt ist. Wie im Fall der 10^{-13} molaren Lösung beobachtet man eine starke Intensitätserhöhung im Gebiet um 18.000 cm^{-1}. Es tritt eine größere Strukturierung der gewohnten Emission mit zwei Maxima um 19.000 und 17.800 cm^{-1} auf. Diese laufen weit in den bathochromen Bereich aus, die Q_x-Emission liefert keine Intensität. Innerhalb von zwei Stunden nimmt die integrale Fluoreszenz um etwa das zweieinhalbfache ab. Die Bande bei 19.000 cm^{-1} besteht nicht mehr, wie auch die über 16.000 cm^{-1} auslaufende Emission. Statt dessen erscheint das gewohnte Bild mit Q_x- sowie 18.000 cm^{-1}-Emission.

Das nicht-lineare Fluoreszenzverhalten der untersuchten Emissionen gibt eine Vorstellung von den komplexen Gleichgewichten und geometrischen Anordnungen der Porphyrine. Besonders deutlich wird dies bei den zeitlich nicht stationären Spektren, da man hier quasi die Umordnungen der Porphyrine über die resultierenden Änderungen der Fluoreszenz direkt mitverfolgen kann. Die Abfolge der Verdünnung läßt die Existenz von Porphyrinkomplexen

selbst bis in Konzentrationen von 10^{-19} molar augenscheinlich erkennen. Wie bereits erwähnt, wird dies unter Berücksichtigung aller zur Verfügung stehender Sachverhalte weiter unten gesondert diskutiert.

4.2 TTP in Aceton-Wasser Mischung

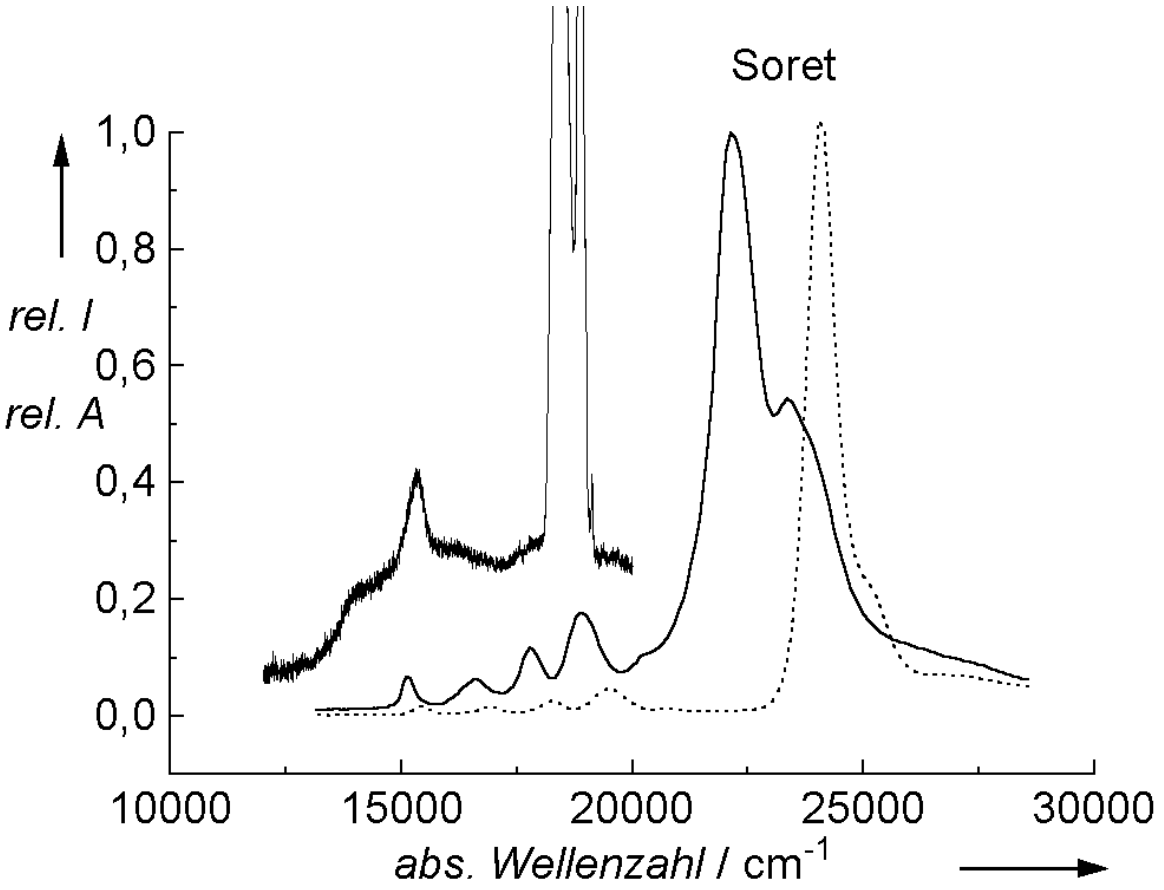

Abbildung 4.14:UV/Vis-Spektrum von TTP in einer 1:1 Aceton-Wasser Mischung (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist dasjenige in Aceton abgebildet (gepunktete Linie). Im oberen Spektrum ist das Fluoreszenzspektrum der Aceton-Wasser Mischung bei Anregung mit 21.839 cm^{-1} dargestellt. Bei den aus der Ordinatenskalierung hinausgehenden Bande handelt es sich um Ramanübergänge des Lösungsmittelgemisches.

Fügt man zu den acetonischen TTP-Lösungen Wasser hinzu, wird dadurch für die Porphyrine eine polarere Umgebung geschaffen, die eine Aggregation induziert. Diesen Vorgang kann man gut im UV/Vis-Spektrum verfolgen. Die Absorptionsübergänge in den Aceton-Wasser-Mischungen sind bathochrom verschoben (Abb. 4.14). Dies wird besonders an der Soret-Bande mit einer Verschiebung von ca. 1.900 cm^{-1} sowie an den Q-Banden deutlich. Entsprechend den verschieden intensiven Übergängen fallen die Verschiebungen unterschiedlich aus. So wird der 0-1-Übergang der Q_y – Bande um 664 cm^{-1} und 0-0-Übergang der Q_x – Bande um 327 cm^{-1} rotverschoben. Regt man nun mit 21.839 cm^{-1} (457,9

nm) an, so kann man direkt in die rotverschobene Soret-Bande des J-Aggregats einstrahlen. Die resultierende Emissionen sind breit und strukturlos, deren Maxima befinden sich bei ca. 18.000 und 16.000 cm^{-1}. Es treten ebenso die Q_x-Emissionen bei 15.350 und 13.920 cm^{-1} auf. Diese Lagen entsprechen aber denen in reinen Aceton. Es handelt sich hierbei offensichtlich um Q_x-Emissionen von Monomeren, da die Q-Banden in den Aceton-Wasser-Mischungen rotverschoben werden. Die direkte Anregung der Soret-Bande des J-Aggregats liefert zwei breite Emissionen, wie sie von der Aggregatefluoreszenz von TTP in Aceton beobachtet wird. Gleichzeitig ist die Emission aus der Q_x-Bande im Aggregat unterbunden.

Die weitere Analyse des UV/Vis-Spektrums des J-Aggregates mittels zweimaliger und viermaliger Differenzierung deckt mehrere Übergänge in der J-Bande auf (Kap. 5.4). Eine Absorption erscheint bei 21.368 cm^{-1}. Diese befindet sich auf dem bathochromen Anstieg der Soret-Bande des J-Aggregats. Diese Lage entspricht dem Maximum des im Fluoreszenzanregungsspektrums (Abb. 4.8) gefundenen. Wegen der gleichen spektralen Lagen sowohl der Absorption wie auch Fluoreszenz in Aceton sowie Aceton-Wasser ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine sehr ähnliche Form von J-Aggregat handelt.

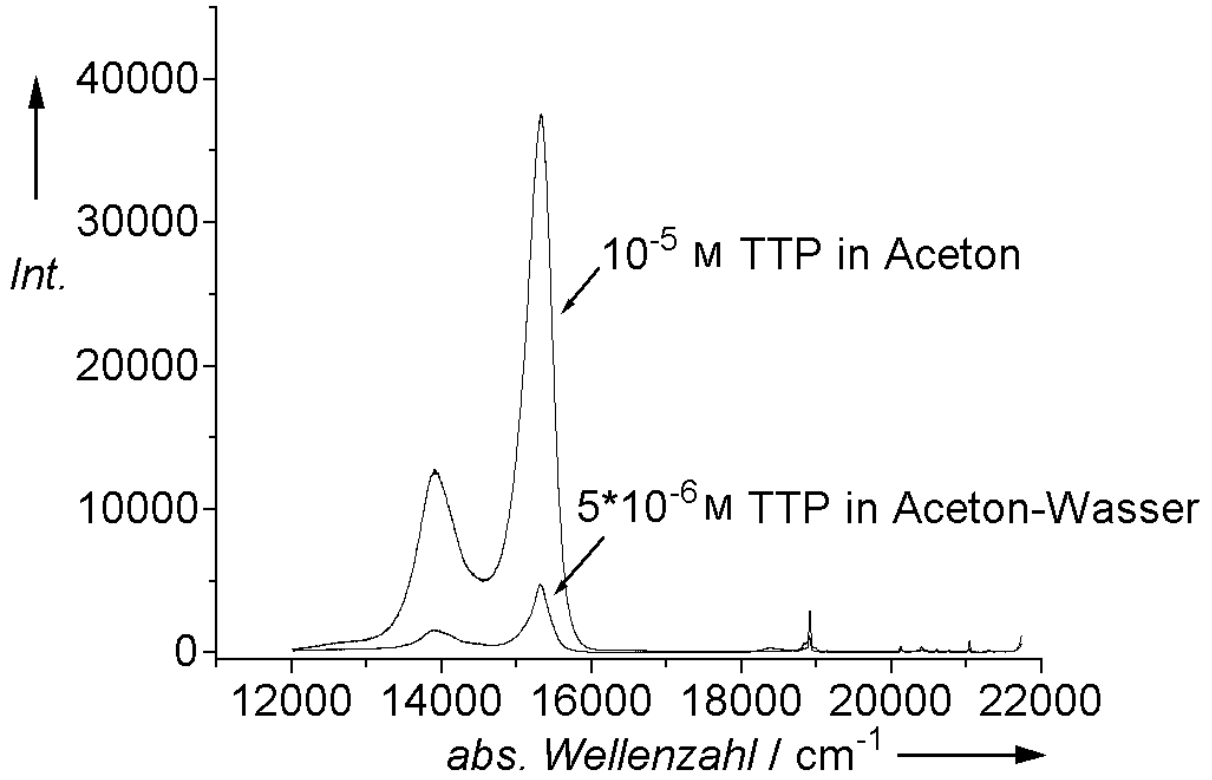

Abbildung 4.15: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton sowie in einer 1:1 Aceton-Wasser Mischung bei Anregung mit 21.839 cm^{-1}.

Vergleicht man die Intensitäten zwischen acetonischen Lösungen und den Aceton-Wasser Mischungen von TTP bei Anregung mit 21.839 cm^{-1}, erkennt man in Abbildung 4.15 die deutliche Schwächung des Fluoreszenzsignals im Lösungsmittelgemisch. Berücksichtigt man den Konzentrationsunterschied wird die Intensität um den Faktor vier verringert. Die tatsächliche Schwächung ist nochmals deutlich größer, da die Absorbanz in der Mischung aufgrund der rotverschobenen Soret-Bande gegenüber dem UV/Vis-Spektrum des Monomers stark erhöht wird. Obwohl eine direkte Anregung des Aggregates erfolgt, erscheint im Spektrum der $5 \cdot 10^{-6}$ molaren Mischungen im Vergleich zur acetonischen Lösung keine zusätzlichen Emissionen.

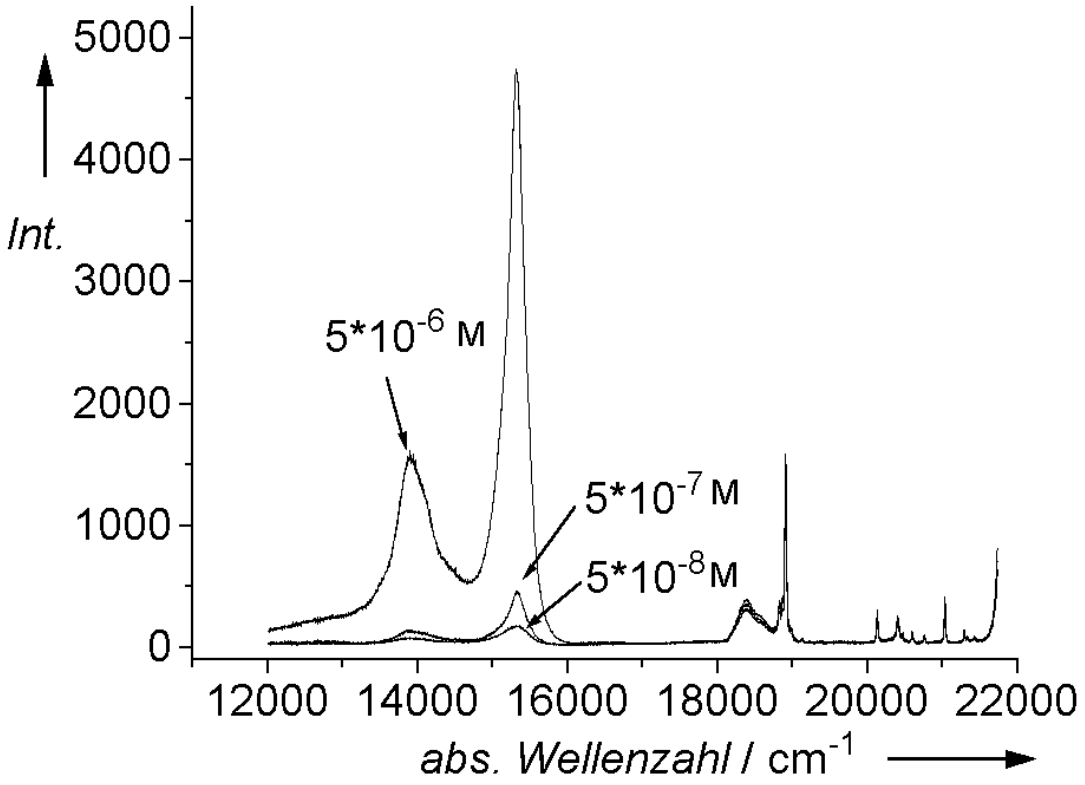

Abbildung 4.16: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton-Wasser Mischung bei einer Anregung mit 21.839 cm^{-1}.

Bei weiterer Verdünnung auf $5 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-8}$ verringert sich die Q_x-Emission in dieser Weise weiter ab (Abb.: 4.16) . Während bei dem Verdünnungsschritt von $5 \cdot 10^{-6}$ zu $5 \cdot 10^{-7}$ molarer Mischung die Fluoreszenzintensität linear abnimmt, ist dies beim folgenden von $5 \cdot 10^{-7}$ zu $5 \cdot 10^{-8}$ molar nicht mehr der Fall. Die Q_x-Emission der $5 \cdot 10^{-8}$ molaren Lösung ist etwa viermal intensiver, als dies bei linearer Abnahme sein dürfte. Zusätzliche intensive Emissionen, die Aggregaten zugeordnet werden können, sind erstmals bei der $5 \cdot 10^{-9}$ molaren Lösung zu beobachten. Hinzu kommen die strukturlosen Emissionen mit ihren Maxima bei

18.000 und 16.000 cm^{-1}. Es gibt ebenfalls Q_x-Emissionen, die um etwa die Hälfte an Intensität abnehmen. Bei der nächsten Verdünnung auf $5{\cdot}10^{-10}$ molar verschwindet die Emission bei 16.000 cm^{-1} fast vollständig, wohingegen die Intensität der 18.000 cm^{-1} Emission auf etwa die Hälfte verringert ist (Abb.: 4.17).

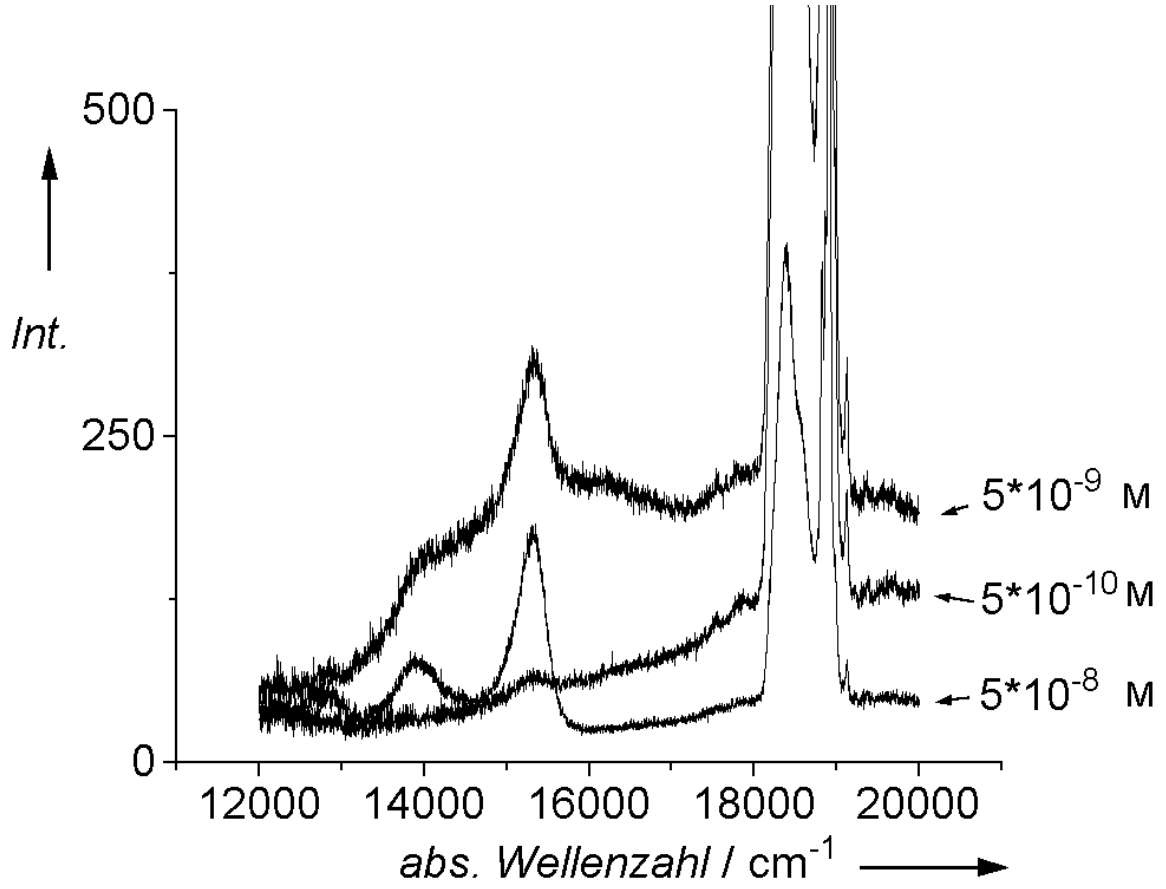

Abbildung 4.17: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton-Wasser Mischung bei einer Anregung mit 21.839 cm^{-1}.

Ein in diesem Konzentrationsbereich charakteristischer Anstieg der Q_x-Emission erscheint ebenfalls im Spektrum der Mischungen bei der Verdünnung von $5{\cdot}10^{-10}$ zu $5{\cdot}10^{-11}$ molar (Abb.: 4.18). Die Intensität der Emission bei 18.000 cm^{-1} bleibt gleich. Bei der $5{\cdot}10^{-13}$ molaren Lösung nimmt die Intensität beider Aggregate-Emissionen bei 18.000 und 16.000 cm^{-1} sowie die Q_x-Emission zu. Beim Übergang von $5{\cdot}10^{-13}$ zu $5{\cdot}10^{-14}$ molar erscheint die ungewöhnlich intensive Fluoreszenz bei 15.500 cm^{-1} (Abb.: 4.19).

Die Emission bei 18.000 cm^{-1} wird ebenso erhöht. Bei der $5{\cdot}10^{-15}$ molaren Lösung fällt die 16.000 cm^{-1} – Emission stark ab, während die 18.000 cm^{-1} – Emission halb so intensiv bleibt. Die Q_x – Emission erscheint wieder bei der $5{\cdot}10^{-16}$ molaren Mischung (Abb.: 4.20). Die Emission bei 16.000 cm^{-1} nimmt um etwa die Hälfte ab, während die Emission bei 18.000 cm^{-1} etwa 75 % der Intensität zeigt. Bei der $5{\cdot}10^{-15}$ molaren Lösung bleibt die Intensität der Emission bei 18.000 cm^{-1} nahezu konstant, die Q_x- und die 16.000 cm^{-1} - Emission nehmen merklich ab.

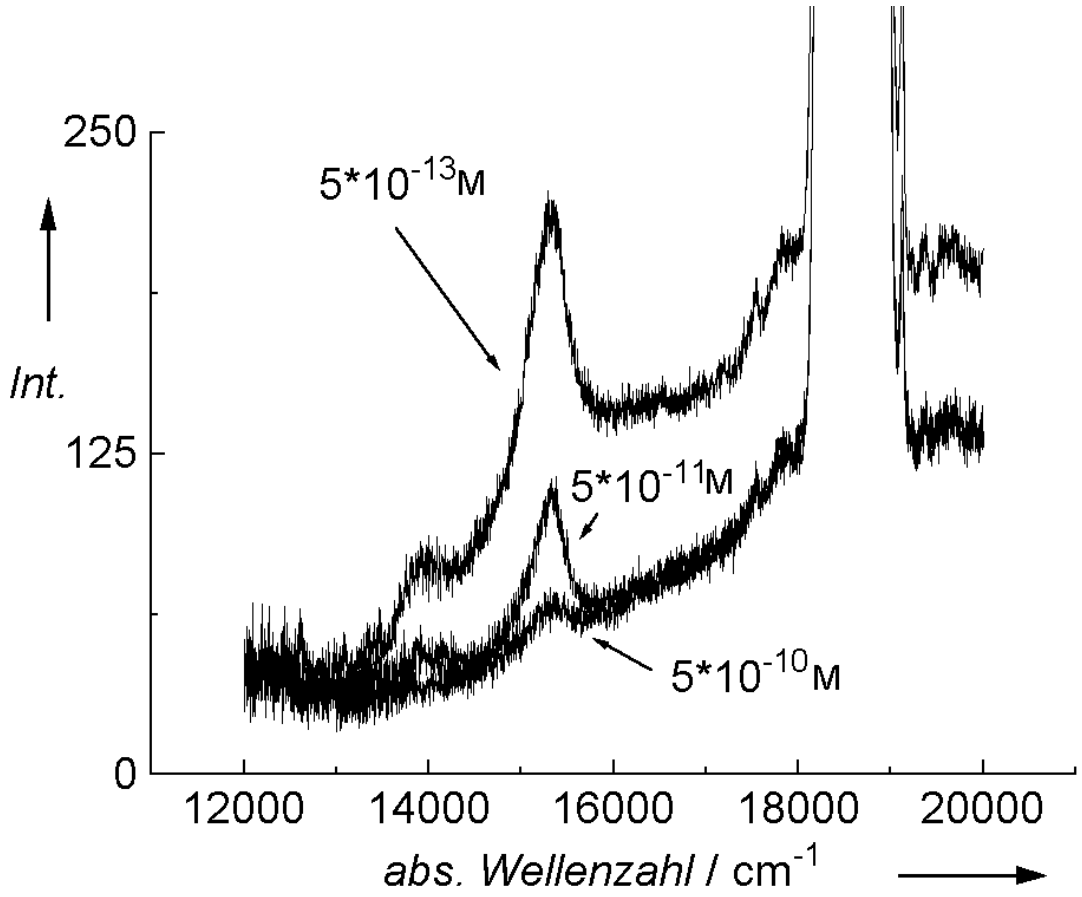

Abbildung 4.18: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton-Wasser Mischung bei einer Anregung mit 21.839 cm^{-1}.

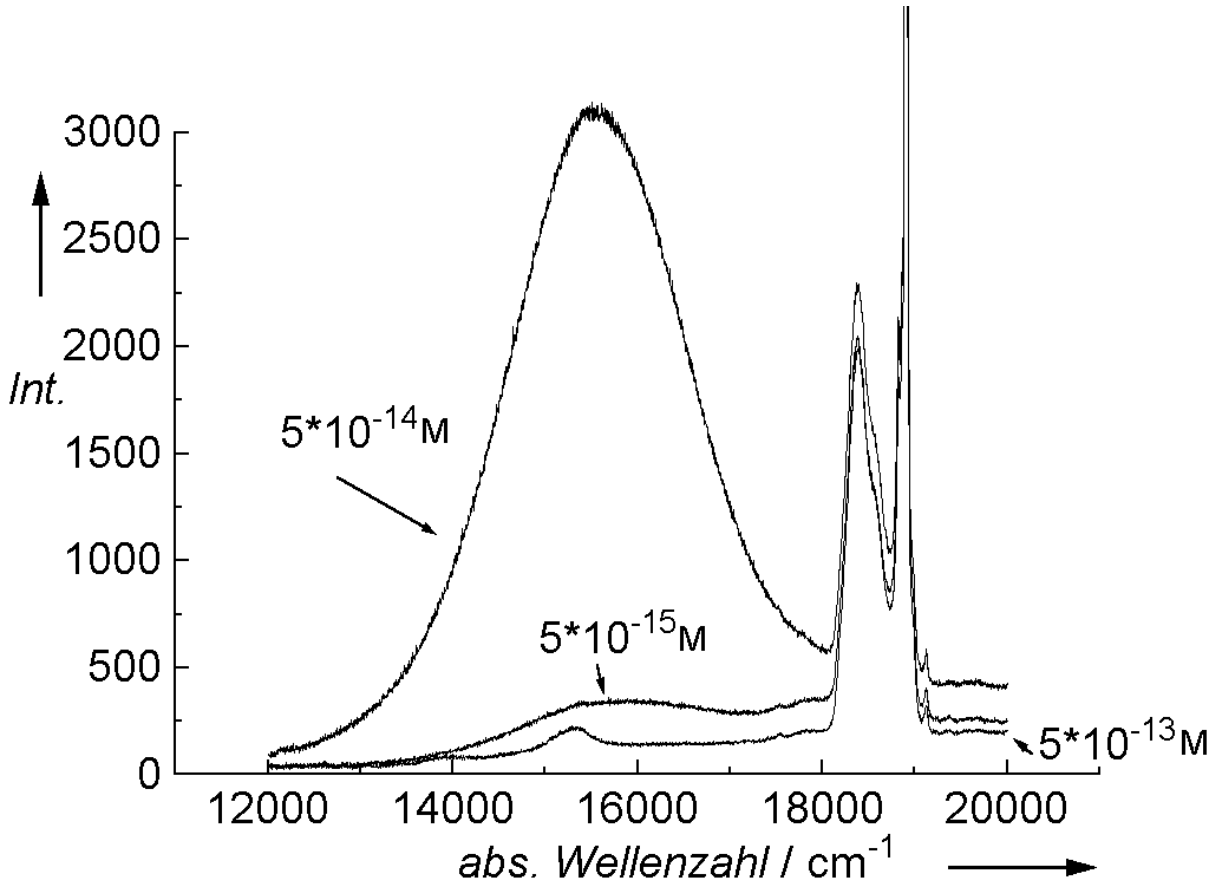

Abbildung 4.19: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton-Wasser Mischung bei einer Anregung mit 21.839 cm^{-1}.

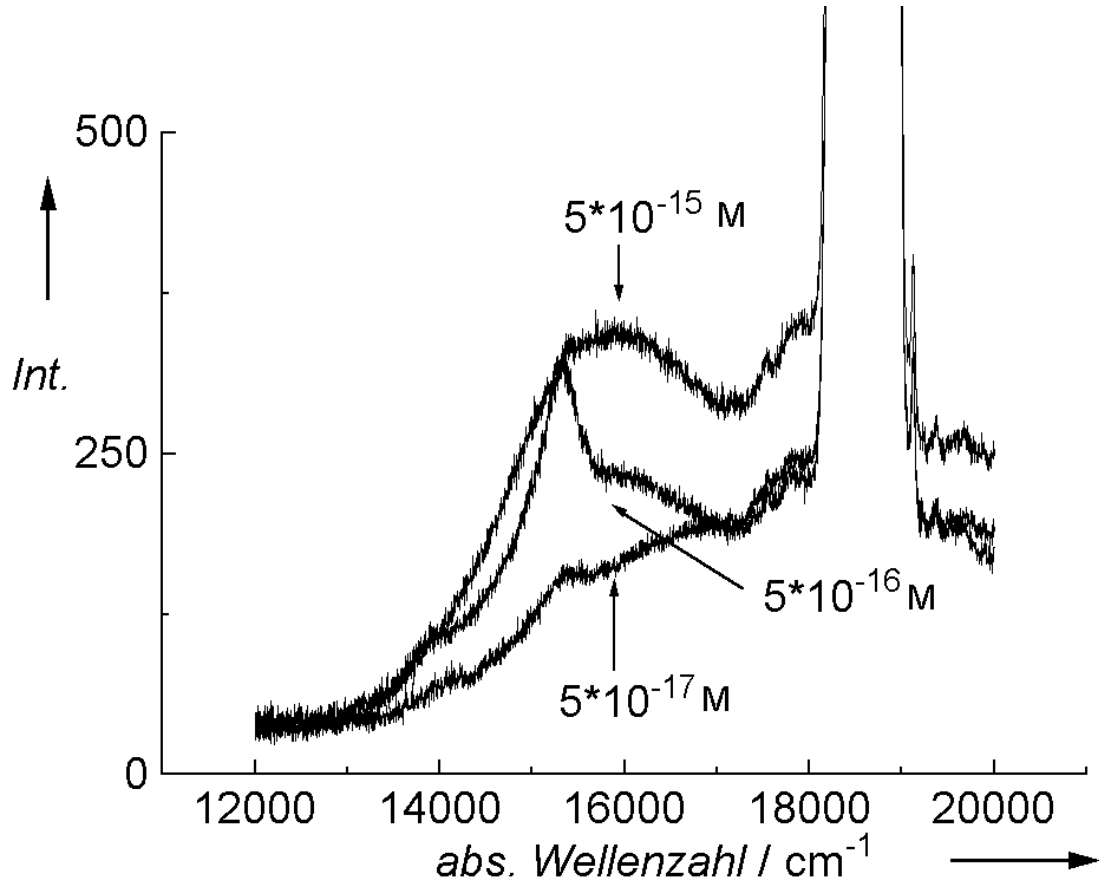

Abbildung 4.20: Fluoreszenzspektren von TTP in Aceton-Wasser Mischung bei einer Anregung mit 21.839 cm^{-1}.

Der Vergleich der beiden Verdünnungsreihen in reinen Aceton sowie in der Aceton-Wasser Mischung untereinander zeigt Gemeinsamkeiten der Fluoreszenz bezüglich der spektralen Lagen und charakteristischen Intensitätsanstiegen. Größere Unterschiede treten vor allem bei den relativen Intensitäten zwischen Aggregate- und Q_x-Emission auf. In acetonischer Lösung von 10^{-8} molar gibt es eine intensive Emission bei 18.000 cm^{-1}, die Q_x-Emission ist im Vergleich zu den höheren Konzentrationen intensiv (s.o.). Bei der 10^{-9} molaren Lösung in Aceton wächst die Q_x-Emission, die von 18.000 cm^{-1} fällt. In der Mischung bei $5{\cdot}10^{-9}$ molar erfolgt eine nicht-lineare Abschwächung auf etwa 70% gegenüber der $5{\cdot}10^{-8}$ molaren Konzentration. Es sind aber deutliche Anstiege der Emissionen bei 18.000 und 16.000 cm^{-1} zu sehen. Den charakteristischen Anstieg der Q_x-Emission bei der Konzentration 10^{-10} molar in Aceton erfolgt auch bei den Mischungen von $5{\cdot}10^{-10}$ zu $5{\cdot}10^{-11}$ molar. Die Aggregate-Emission bei 18.000 cm^{-1} hingegen bleibt konstant. Bei weiterer Verdünnung zu $5{\cdot}10^{-13}$ molar wird die Emission bei allen drei Übergängen größer. Solch ein Verhalten konnte in rein acetonischen Lösungen nicht beobachtet werden. Der starke Anstieg der Fluoreszenz bei der $5{\cdot}10^{-14}$ molaren Mischung ist intensiver, aber auch rotverschoben. Das Maximum liegt bei 15.550 cm^{-1}. Dies entspricht einer Verschiebung von etwa 18 nm. Die ungefähre Verdreifachung der Intensität in der Mischung kann aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum

heraus verstanden werden. Bei vergleichbaren Typ von J-Aggregaten liegt eine viel höhere Absorbanz bei einer Anregung mit 21.839 cm^{-1} vor. Bei weiterer Verdünnung der Mischung gehen die Aggregate-Emissionen zurück. Bei der $5 \cdot 10^{-16}$ molaren Lösung erscheinen wieder Q_x-Emissionen. Diese können bei den acetonischen Lösungen bereits bei 10^{-14} molar gesehen werden, d.h. die Aggregate-Emission geht hier viel schneller zurück. Während die Emission bei 18.000 cm^{-1} bei weiterer Verdünnung auf $5 \cdot 10^{-17}$ molar in der Mischung konstant bleibt, verschwinden die Emissionen von 16.000 cm^{-1} und der Q_x-Bande.

4.3 Carpor

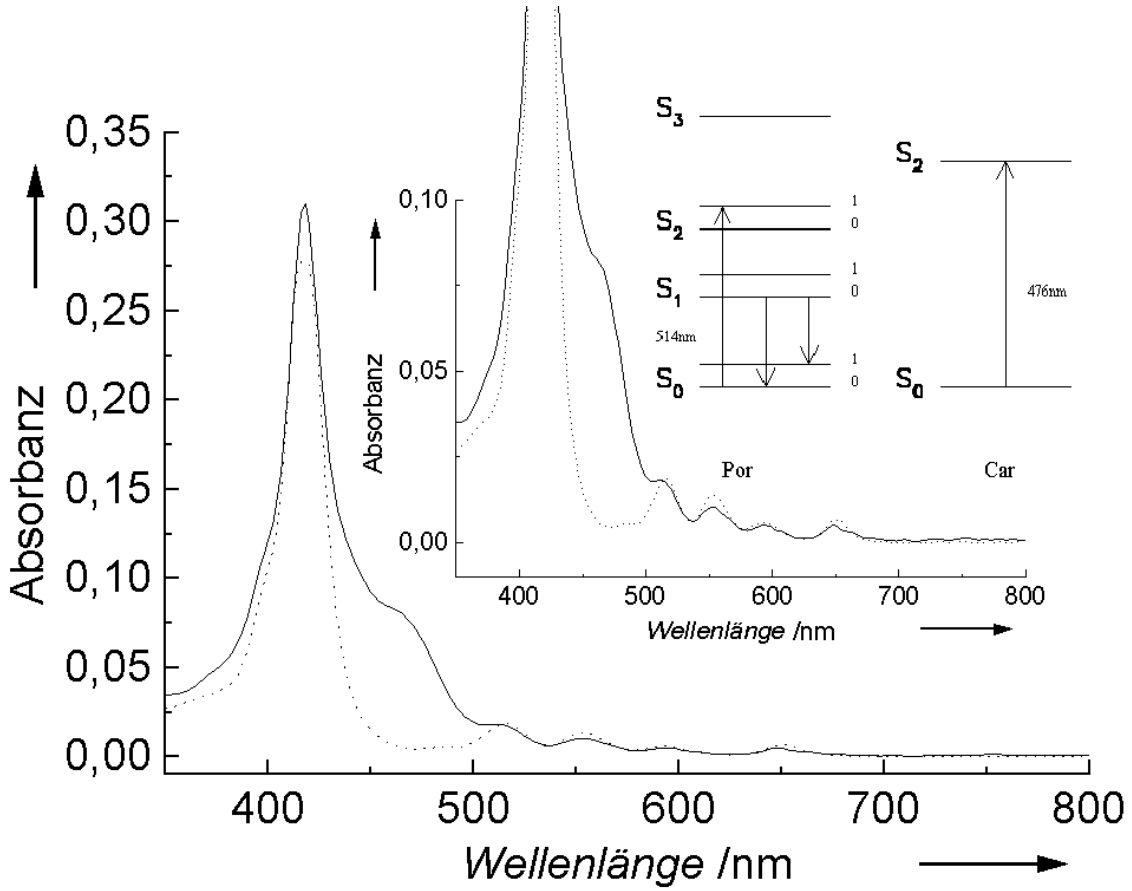

Abbildung 4.21: UV/Vis-Spektrum von Carpor (durchgezogene Linie). Im Vergleich dazu wird das UV/Vis-Spektrum von Por gestrichelt eingetragen. Rechts oben ist eine Vergrößerung der Spektren zu erkennen sowie ein vereinfachtes Termschema der involvierten Übergänge.

Bei den fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen von Carpor und den äquimolaren Mischungen von Por und Car (Mix) werden die Q_x-Emissionen quantitativ erfaßt. Wie in Kapitel 3.1.4 bereits gezeigt, entspricht das UV/Vis-Spektrum von Carpor nahezu der Summe von derjenigen von Car und Por. In Abbildung 4.21 wird das UV/Vis-Spektrum von Por gestrichelt dargestellt. Man erkennt die Übereinstimmung von Intensität und Lagen zu dem durchgezogenen Spektrum von Carpor. Ebenso eingetragen ist ein Termschema, welches die optischen Anregungen in den jeweiligen Zustand zeigt. Mit einer Anregungswellenlänge von

476 nm strahlt man überwiegend in den S_0-S_2-Übergang der Car-Komponente von Carpor ein. Der 0-1-Übergang der Q_y-Bande vom Por-Chromophor wird mit 514 nm angeregt. Untersucht wird in beiden Fällen stets die Fluoreszenz vom S_1-Zustand der Porphyrineinheit. Mit den beiden Anregungswellenlängen 514 und 476 nm ist man in diesem System in der Lage, eine Einheit nahezu selektiv anzuregen.

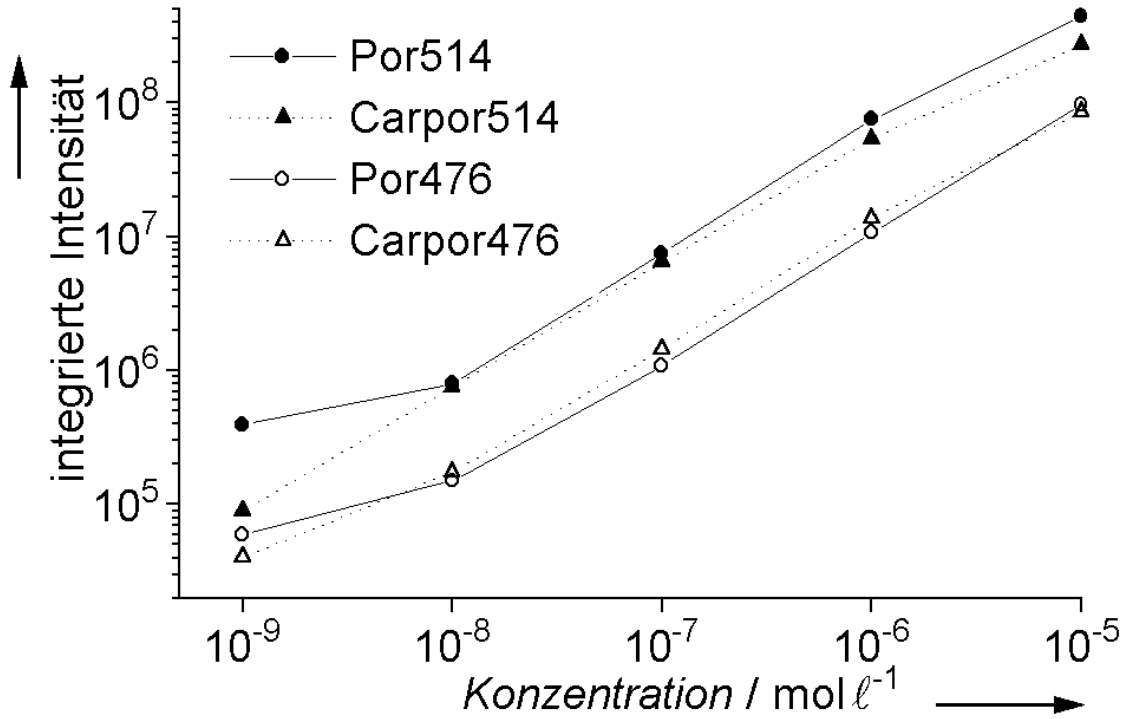

Abbildung 4.22: Integrale Fluoreszenzintensitäten der Q_x-Emission von Por (Kreis) und Carpor (Dreieck) bei Anregung mit 19.436 (gefüllt) und 20.986 cm^{-1} (offen).

In Abbildung 4.22 werden die integralen Fluoreszenzintensitäten von Por mit einem Kreis und die von Carpor mit einem Dreieck eingetragen. Die Symbole, welche einen Meßwert mit einer Anregung von 514,5 nm (19.436 cm^{-1}) darstellen, werden im Gegensatz zu denjenigen von 476,5 nm (20.986 cm^{-1}) ausgefüllt. Darüber hinaus werden diejenigen von Carpor gestrichelt verbunden. Die integralen Fluoreszenzintensitäten mit Anregung durch 514,5 nm liegen deutlich höher als von denjenigen mit 476,5 nm. Dies liegt an der direkten Anregung in die Q_y-Bande mit 514,5 nm, während man bei 476,5 nm nur unspezifisch in einen Bereich zwischen Q- und Soret-Bande einstrahlt. Alle Werte von Por mit 514,5 nm liegen oberhalb von denjenigen von Carpor bei den jeweiligen Konzentrationen. Bei den integralen Fluoreszenzintensitäten von Carpor mit Anregung von 476,5 nm im mittleren Konzentrationsbereich erkennt man einen höheren Wert als bei Por allein.

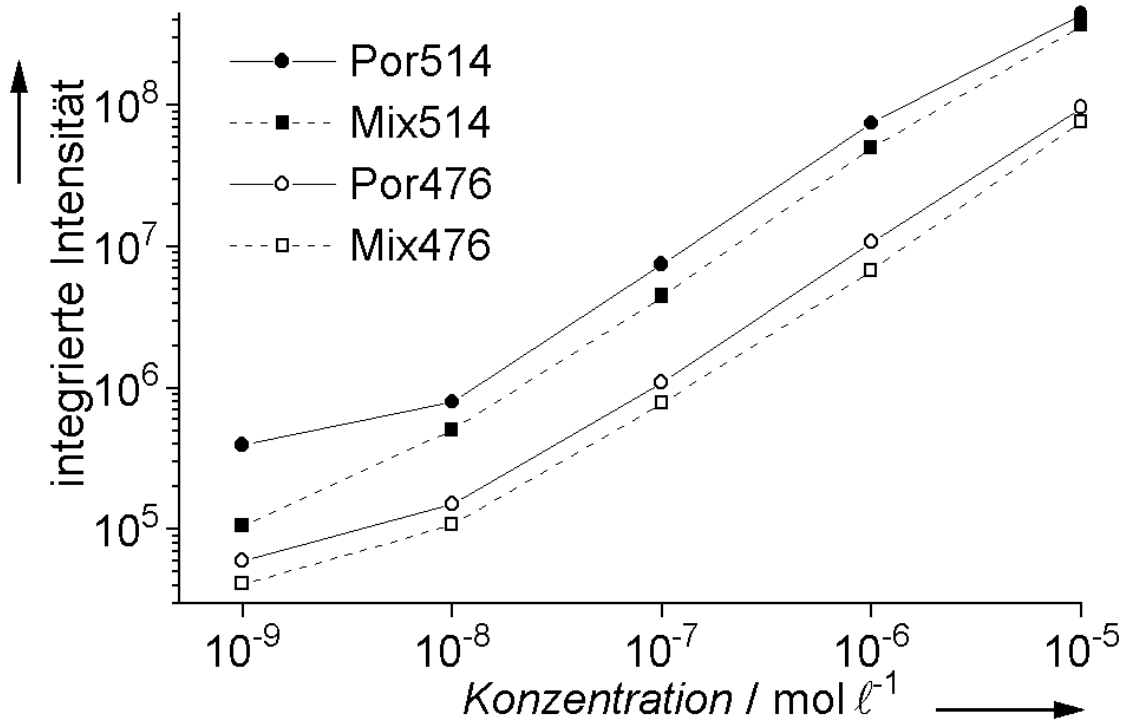

Abbildung 4.23: Integrale Fluoreszenzintensitäten der Q_x-Emission von Por (Kreis) und der äquimolaren Mischung von Por und Car (Quadrat) bei Anregung mit 19.436 (gefüllt) und 20.986 cm^{-1} (offen).

Eine analoge Auftragung der integralen Fluoreszenzintensitäten der Mischungen sieht man in Abbildung 4.23. Die Symbole für die Werte der Mischungen werden durch Quadrate eingezeichnet, ebenso wird eine gestrichelte Verbindungslinie benutzt. Wiederum befinden sich die integralen Fluoreszenzintensitäten bei Anregung mit 514,5 nm oberhalb von denjenigen mit 476,5 nm. Alle Werte der Mischungen liegen unterhalb derjenigen von Por. Um die relativen Intensitätsverhältnisse erkennen zu können, werden die integralen Fluoreszenzintensitäten von Carpor und Mix auf diejenigen von Por bei gleicher Konzentration und Anregung bezogen.

Im Diagramm 4.24 wird die gesamte Information zur Effektivität des Energietransfers von Carpor und den korrespondierenden Mischungen bei der jeweiligen Konzentration abgebildet. Aufgetragen sind die relativen integralen Fluoreszenzintensitäten von Carpor oder der Mischung zu derjenigen des Por bei einer bestimmten Konzentration. Mit dieser Art der Auftragung wird verdeutlicht, wie hoch die effektiven Beiträge des Energietransfer bei den jeweiligen Konzentrationen sind. Werte oberhalb von 1 bedeuten Nettoenergietransfer von Car nach Por, unterhalb von 1 einen entsprechenden von Por nach Car. Dreiecke stellen die Meßpunkte für Carpor dar, die Kreise die für die Mischungen. Darüber hinaus sind die

Meßpunkte für Carpor mit gestrichelter Linie verbunden, die für die Mischungen mit durchgezogener. Die Darstellung der Werte unterscheiden sich weiterhin, ob sie ausgefüllt sind, was der Anregung mit 514 nm entspricht bzw. offen sind bei Anregung mit 476 nm.

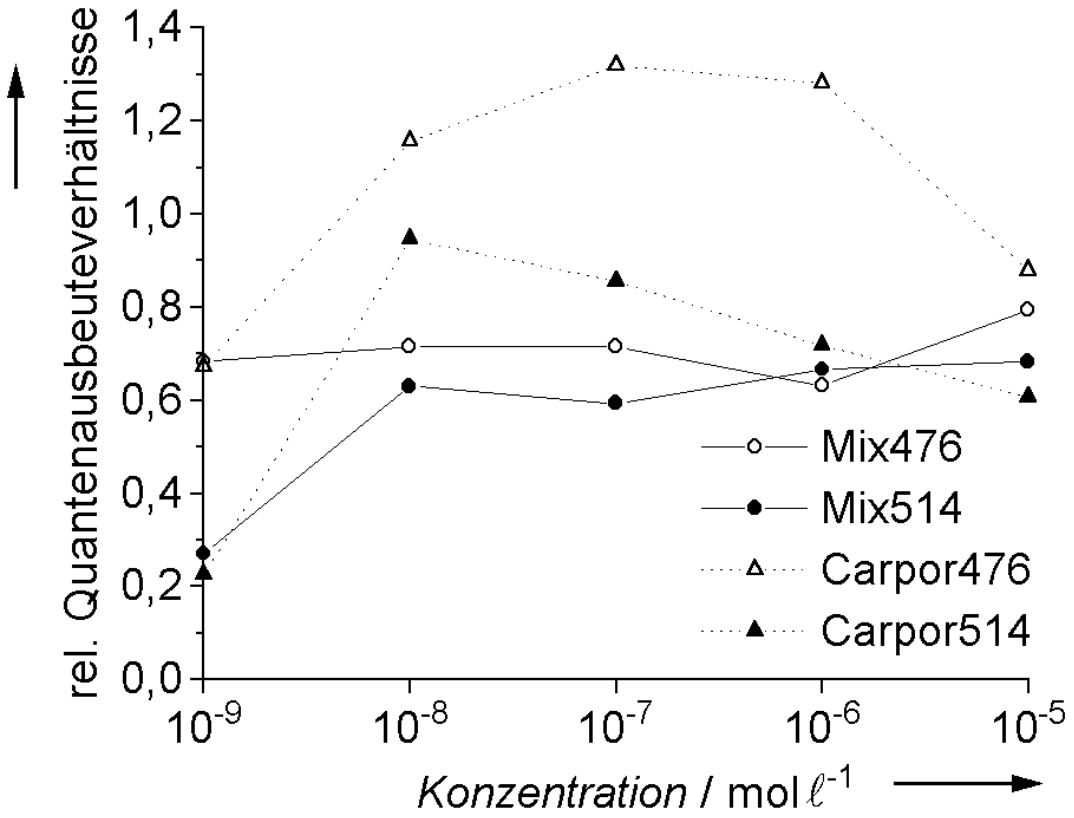

Abbildung 4.24: Relative Quantenausbeuteverhältnisse der Mischung (Kreise) und von Carpor (Dreieck) bezogen auf die integrale Fluoreszenzintensität von Por bei der jeweiligen Anregung mit 19.436 (gefüllt) und 20.986 cm^{-1} (offen**)** sowie unterschiedlichen Konzentration.

Bei der 10^{-5} M Lösung wird die Fluoreszenzintensität von Carpor bei Anregung mit 514,5 nm stark gequencht. Die Intensität beträgt im Vergleich zu der des Por etwa 60%. Im Verlauf der Verdünnung erhöht sich die relative Quantenausbeute kontinuierlich bis bei 10^{-8} M mit einem Wert von 0,95 fast die gleiche Intensität von Carpor zu Por besteht. Der Verlauf im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-8} M scheint an einen Stern-Volmer ähnlichen zu erinnern, wo mit abnehmender Konzentration von Quencher schließlich ein Wert von ungequenchter Intensität erreicht wird. Es wird mit dem starkem Abfall auf etwa 0,25 bei der Konzentration von 10^{-9} M deutlich, daß es sich nicht um einen einfachen Fall von Verminderung von Selbstquenchen handelt. Im Vergleich zum Por liegen alle Intensitäten von Carpor niedriger. Die Verbrückung mit Car bewirkt ein Quenchen der Porphyrinfluoreszenz bei jeder Konzentration.

Bei der Anregung von Carpor mit 476,5 nm wird im Verlauf der Konzentrationen ein Nettoenergietransfer von Car nach Por beobachtet. Bei der Konzentration von 10^{-5} M wird

noch eine deutliche Quenchung beobachtet. Hier erreicht die Fluoreszenz von Carpor nur etwa 90% der Intensität von Por. Die Anwesenheit von kovalent verknüpften Car bewirkt eine Quenchung, ist aber mit fast 30% deutlich oberhalb von derjenigen mit 514,5 nm Anregung. Es findet also trotz Löschung der Fluoreszenz ein bedeutender Anteil von Energietransfer von Car nach Por statt. Im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-8} M beobachtet man einen effektiven Nettoenergietransfer von Car nach Por. Das Verhältnis der Quantenausbeuten wird dort größer 1. Der Intensitätssprung von 10^{-5} zu 10^{-6} M erfolgt stark. Bei beiden Konzentrationen von 10^{-6} und 10^{-7} M liegt der Nettoenergietransfer bei etwa 30%, der relative Anstieg gegenüber 10^{-5} M beträgt 40%. Bei den genannten Konzentrationen bestehen die günstigsten Bedingungen in der Lösung zum Energietransfer von Car nach Por. Bei der Konzentration von 10^{-8} M nimmt die Effektivität des Energietransfers ab, sie beläuft sich zu knapp 20% oberhalb verglichen mit dem Referenzporphyrin. Bei weiterer Verdünnung auf 10^{-9} M besteht kein Nettoenergietransfer von Car nach Por, vielmehr wird die Fluoreszenz von Por wieder auf einen Wert von etwa 70% gequencht. Der Verlauf des Quantenausbeuteverhältnisses von Carpor bei Anregung mit 476,5 nm zeigt einen kurvenähnlichen Verlauf. Das Maximum davon befindet sich bei der Konzentration von 10^{-7} M, während bei der höchsten Konzentration von 10^{-5} M sowie bei der niedrigsten von 10^{-9} M die Fluoreszenz von Carpor gequencht wird. Dieser komplexe Verlauf deutet bereits darauf hin, daß mehrere Faktoren bzw. verschiedene Mechanismen zum Energietransfer beitragen. Das Ausmaß der einzelnen Faktoren wirkt sich bei den verschiedenen Konzentrationen unterschiedlich stark aus und bestimmt so den Kurvenverlauf. Könnte man einen Anstieg der Fluoreszenzintensität bei höherer Verdünnung mit bloßer Abnahme von Quenchen erklären, so bliebe der anschließende Abfall damit nicht zu vereinbaren. Zur genaueren Beschreibung wird ein Modell benötigt, daß die verschiedenen Beiträge zum Energietransfer konzentrationsabhängig aufschlüsselt. Ein solches wird in Kapitel 5.1.1 vorgestellt und die Kurvenverläufe damit beschrieben.

Der konzentrationsabhängige Energietransfer der äquimolaren Mischungen von Por und Car folgt einem gänzlich anderen Verlauf als derjenige bei Carpor. Grundsätzlich liegen alle Werte unterhalb von 1, das heißt das Quenchen der Porphyrinfluoreszenz durch das Car überwiegt. Dies geschieht auch dann, wenn bei Bestrahlung mit 476,5 nm das Car angeregt wird. Die überwiegende Anzahl der Werte befindet sich im Bereich zwischen 0,6 und 0,7.

Bei Anregung mit 514,5 nm wird bei einer Konzentration von 10^{-5} M durch die Anwesenheit von Car die Porphyrinfluoreszenz auf etwa 70% gequencht. Dies zeigt bereits, daß trotz fehlender chemischer Verknüpfung von Por und Car dieser Weg der Energieverteilung besonders effektiv ist. Vergleicht man dazu den Wert von Carpor, zeigt sich hier eine 10%ige

höhere Quenchung. Bei weiterer Verdünnung auf 10^{-6} M wird die Porphyrinfluoreszenz in der Mischung effektiver als in Carpor gequencht. Während bei Carpor das Quantenausbeuteverhältnis ansteigt, wird in der Mischung das Ausmaß an Quenchung mit 66% gegenüber der höheren Konzentration geringfügig effektiver. Dieser Trend setzt sich mit den Verdünnungsschritten auf 10^{-7} und 10^{-8} M fort. Beide Werte liegen bei etwa 60%, damit erhöht sich die Quenchrate gegenüber Carpor um bis zu 30%. Dieser beinahe konstante Verlauf wird bei der Verdünnung auf 10^{-9} M ähnlich wie bei Carpor abgebrochen. Es erfolgt ein starker Abfall auf etwa 25%, der auch bei Carpor erreicht wird.

Regt man die Mischung mit 476,5 nm an, beobachtet man in der Art des Verlaufes einige Parallelen zu derjenigen mit 514,5 nm Anregung. Wiederum liegt der größte Wert mit 80% bei der höchsten Konzentration von 10^{-5} M. Die Erhöhung um über 10% gegenüber der Anregung der Mischung mit 514,5 nm rührt von der Energieübertragung von Car nach Por. Obwohl also in der Bilanz das Quenchen der Porphyrinfluoreszenz überwiegt, wird ein kompensierender Effekt durch den Energietransfer von Car nach Por deutlich. Hieran zeigt sich, daß mehrere Beiträge zum Energietransfer bestehen. Aus dem bloßen Wert für das Quantenausbeuteverhältnis kann somit keine genaue Aussage zum Weg des Energietransfers gefolgert werden. Die relativen Intensitäten der Mischung bei 10^{-5} M sowie von Carpor unterscheiden sich um weniger als 10%. In beiden Fällen liegen wohl ähnliche Verhältnisse für den Energietransfer von Car nach Por sowie Quenchen der Porphyrinfluoreszenz vor. Der hoch kompensierende Beitrag von Car nach Por verringert sich bei der folgenden Verdünnung auf 10^{-6} M. Mit einem Wert von etwa 65% fällt dieser um etwa 15% ab. Hier liegt das kleinste relative Intensitätsverhältnis in dieser Meßreihe vor. Dieser Wert entspricht fast dem von der Anregung mit 514,5 nm. Bei den weiteren Verdünnungen auf 10^{-7} und 10^{-8} M steigen die relativen Intensitäten wieder auf etwa 70% an. Es wird also durch den Energietransfer von Car nach Por etwa 10% an Intensitätszuwachs geleistet. Das Quantenausbeuteverhältnis von etwa 70% bleibt auch bei der Verdünnung auf 10^{-9} M erhalten. Wie sich auch beim Fall der beiden Meßreihen mit 514,5 nm Anregung die Quantenausbeuten gleichen, so wird auch bei denen mit 476,5 nm Anregung das gleiche Verhältnis erreicht. Der Verlauf der Intensitätsverhältnisse der Mischung bei Anregung mit 476,5 nm hat plateuartigen Charakter. Alle Werte liegen um die 70%. Drei von vier Meßwerte im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-8} M liegen um 10% höher als diejenigen der Mischung mit 514,5 nm Anregung. Dies zeigt den das Quenchen kompensierenden Effekt der Energieübertragung von Car nach Por an. Trotz des plateuartigen Verlaufes wird durch das schrittweise Annähern bei den Konzentrationen von 10^{-5} und 10^{-6} M deutlich, daß hier wiederum verschiedene Beiträge zum Energietransfer bei verschiedenen Konzentrationen wirken. Auch diese werden durch ein Modell erfaßt und wie

bereits erwähnt zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich behandelt. Bemerkenswert ist das Zusammenfallen der Quantenausbeuteverhältnisse bei 10^{-9} M Lösung von Carpor und der Mischung und zwar jeweils bei der Anregung mit 514,5 sowie 476,5 nm. Es scheint so zu sein, daß die Bedingungen zum Energietransfer in beiden Systemen ziemlich ähnlich sind.

Der konzentrationsabhängige Energietransfer liefert ein Bild von den verschiedenen Bedingungen in den unterschiedlich konzentrierten Lösungen. Einen weiteren Einblick in die Struktur der Lösungen erhält man durch die Untersuchung der verzögerten Fluoreszenz [80]. Das Schema für den P-Typ der verzögerten Fluoreszenz wird in Abbildung 4.25 dargestellt.

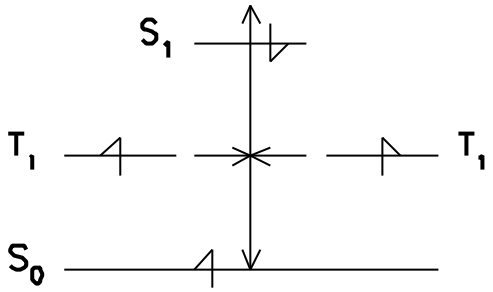

Abbildung 4.25: Schema von verzögerter Fluoreszenz nach dem P-Typ

Befinden sich zwei Moleküle im Triplett-Zustand können durch Rekombination die Moleküle wieder in den Singulett-Zustand übergehen. Dabei wird die Anregungsenergie auf ein Molekül übertragen, während das andere in den Grundzustand relaxiert. Dies kann man schematisch nach folgendem Reaktionsverlauf verdeutlichen:

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1^* \qquad (42)$$

Dieser Typ der verzögerten Fluoreszenz läuft bevorzugt ab, wenn die Singulett-Zustände sich thermisch nicht von den Triplett-Zuständen aus besetzen lassen. Die verzögerte Fluoreszenz über den Weg der thermischen Besetzung nennt man auch E-Typ.
Die verzögerte Fluoreszenz von Carpor wird mit der 676 nm Linie eines Kryptonionengaslasers untersucht. Wie aus dem UV/Vis-Spektrum von Carpor zu sehen ist, liegt man bei Anregung mit 676 nm knapp unterhalb des Q_x (0-0) – Übergangs. Man strahlt also in ein Gebiet äußerst geringer Absorption ein und regt die Triplett-Zustände damit direkt an. Durch den eben beschriebenen Prozeß der Rekombination zweier Tripletts erfolgt die Anregung eines Moleküls in den Singulett-Zustand.

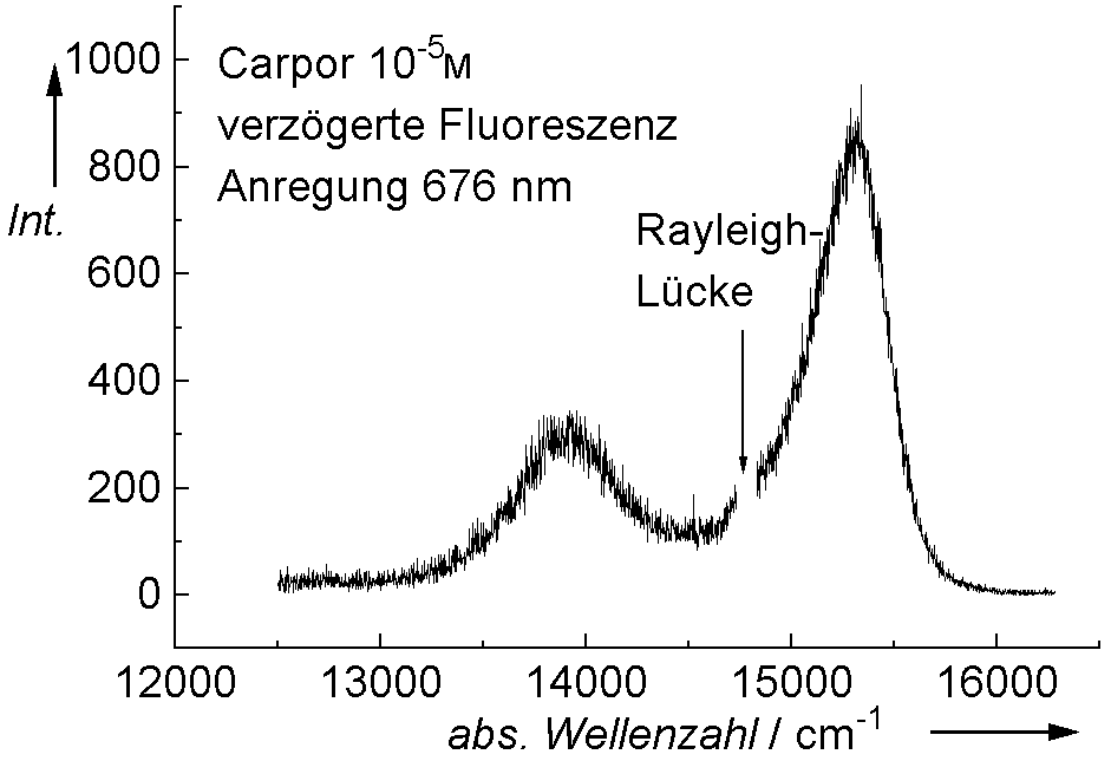

Abbildung 4.26: Spektrum der verzögerten Fluoreszenz von Carpor bei einer Anregung von 14.784 cm^{-1}.

Dies geschieht auch bei Carpor und man beobachtet die gewohnte Q_x-Emission, wie es in Abbildung 4.26 zu sehen ist. Die spektralen Lagen und die relativen Intensitäten des 0-0- und 0-1- Übergangs bleiben erhalten. Das Spektrum entspricht demjenigen, welches mit 514,5 nm angeregt wird. Der Unterschied besteht nur in der indirekten Besetzung des S_1-Zustandes von Carpor. Im Vergleich zu der direkten Anregung ist die Intensität der verzögerten Fluoreszenz deutlich geschwächt. Dies beruht einmal auf die äußerst schwache Absorption von Carpor bei 676,4 nm. Andererseits handelt es sich um einen bimolekularen Prozeß. So entstehen aus zwei angeregten Molekülen eins. Ferner können Triplett-Zustände anders deaktiviert werden, so daß sie der verzögerten Fluoreszenz nicht mehr zur Verfügung stehen.

Im Spektrum der verzögerten Fluoreszenz besteht eine Lücke um 14.784 cm^{-1} herum, wo sich die Anregungswellenlänge befindet. Aufgrund der für den Photomultiplier zu starken Intensität der Anregungswellenlänge muß das Spektrum in zwei Bereiche getrennt aufgenommen werden. Im bezogen auf die Energie der Anregung hypsochromen Bereich findet sich fast vollständig der Q_x (0-0)-Übergang vor. Hieran sieht man einmal, daß die Anregung unterhalb der Q_x (0-0)-Absorption geschieht. Unter Berücksichtigung des Stokes-Shiftes der Fluoreszenz vergrößert sich der energetische Abstand noch weiter. Zum anderen beginnt die Fluoreszenz des 0-0-Übergangs bei etwa 16.000 cm^{-1}. Mit über 2.000 cm^{-1}

gegenüber der Anregungsenergie höheren Lage läßt sich eine thermische Besetzung ausschließen. Im bathochrom zur Anregungsenergie liegenden Bereich befindet sich die Fluoreszenz des Q_x (0-1)-Übergangs. Wie bereits erwähnt, bleibt das Intensitätsverhältnis von 0-0- zum 0-1-Übergang etwa 3:1. Dieses Verhältnis kommt auch bei den Anregungen mit 476,5 und 514,5 nm vor. Die Anregungsenergie, die durch die Rekombination der zwei Tripletts zur Verfügung gestellt wird, relaxiert wie gewohnt zum Ursprung des Q_x-Übergangs.

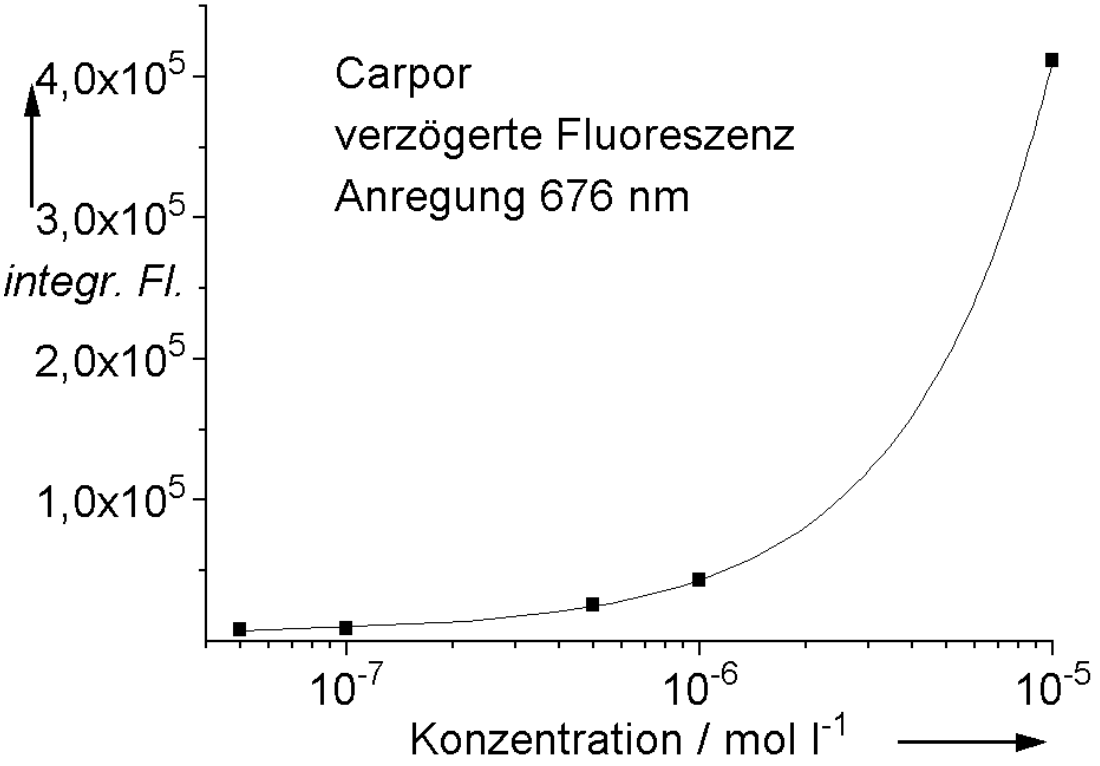

Abbildung 4.27: Intensität der Integralen Fluoreszenz von Carpor bei unterschiedlichen Konzentrationen

Zur weiteren Untersuchung der verzögerten Fluoreszenz wird eine Konzentrationsreihe aufgenommen. Die integrale Fluoreszenz wird in Abbildung 4.27 gegen die Konzentration aufgetragen. Verzögerte Fluoreszenz kann mindestens bis zu einer Konzentration von $5*10^{-8}$ M detektiert werden. Aufgrund der apparativ bedingten Leistung der Anregungswellenlänge von 8,5 mW erscheint eine niedrigere Erfassungsgrenze für die verzögerte Fluoreszenz als wahrscheinlich. Der Nachweis der verzögerten Fluoreszenz bei $5*10^{-8}$ M muß als das Vorhandensein von Clustern von Carpor verstanden werden. Wegen des bimolekularen Prozeß der P-Typ Fluoreszenz müssen die Triplett-Zustände innerhalb der Lebensdauern rekombinieren können. In molekularen Clustern bestehen dafür günstige Bedingungen. Die angeregten Moleküle bleiben im Verband, das heißt die intermolekularen Abstände werden deutlich kürzer als bei isolierten Teilchen in Lösung. Für die Verteilung der

Anregungsenergie in molekularen Verbänden existieren verschiedene Mechanismen. So bleibt eine räumliche Verteilung der Triplett-Zustände im Cluster gewährleistet. Erfolgt die Rekombination über Diffussion zweier Moleküle, so muß dies innerhalb der Lebensdauer der Triplett-Zustände geschehen. Es stellt gewissermaßen die direkte Beobachtung von Aggregaten bis mindestens zu dieser Konzentration dar.

Bei genauerer Betrachtung des Verlaufes der integralen Intensität der verzögerten Fluoreszenz erhält man weitere Informationen. Die Intensität bei 10^{-6} M schwächt sich gegenüber der 10^{-5} M nahezu linear ab. Es handelt sich also um reinen Verdünnungseffekt. Die Bedingungen für die verzögerte Fluoreszenz scheinen in beiden Konzentrationen ähnlich zu sein. Weitere Verdünnungen liefern relative Intensitätserhöhungen, als daß es von einer bloßen Erniedrigung der Konzentration zu erwarten ist. Die integrale Fluoreszenz bei $5*10^{-7}$ M liegt bei etwa 15% oberhalb des Erwartungswertes. Bei den folgenden Verdünnungsschritten liegen die Intensitätsanstiege bei 70 und 400%. Einerseits fallen die steigenden Intensitätserhöhungen zu kleineren Konzentrationen hin auf. Eine Erklärung dafür könnte in dem abnehmenden Einfluß des Quenchen über Diffusion von Stoßpartnern bestehen.

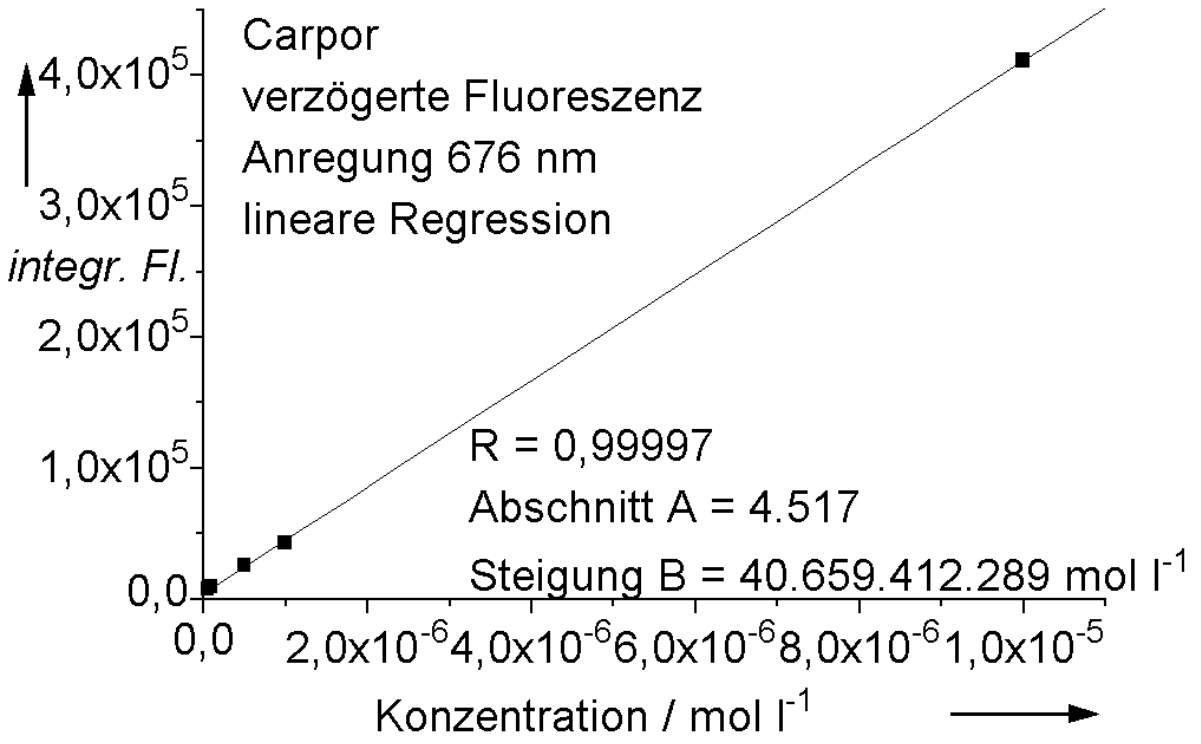

Abbildung 4.28: Lineare Regression zwischen der Intensität der verzögerten Fluoreszenz und der Konzentration

Wenn man andererseits eine lineare Regression über den gesamten Meßbereich durchführt (Abb. 4.28), erhält man ziemlich exakt einen linearen Zusammenhang. Dies gibt weitere Auskunft über den Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz. Würde die verzögerte Fluoreszenz von der Diffusion zweier Moleküle im Triplett-Zustand bestimmt werden, müßte ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Konzentration bestehen $I \sim c^2$. Der lineare Zusammenhang zeigt also gewissermaßen an, daß der Beitrag über Diffusion keine Rolle spielt. Es handelt sich dabei um eine Spezies in Lösung, die einer gewöhnlichen Verdünnung unterworfen ist. Dies paßt ins Bild der molekularen Verbände. Es findet einfach eine Verdünnung der Cluster statt. Der Anstieg der Fluoreszenzintensität bei größerer Verdünnung kann einmal über den kleiner werdenden Einfluß von Kollisionen, die die Triplett-Zustände quenchen, erklärt werden. Andererseits kann die Größe der molekularen Verbände bei zunehmender Verdünnung abnehmen, was die Distanzen innerhalb des Clusters erniedrigt und die Wahrscheinlichkeit für eine erfolgreiche Rekombination erhöht.

Die Konzentrationsreihe zur verzögerten Fluoreszenz liefert wertvolle Einblicke, wie Carpor in Lösung vorliegt. Der ausgesprochene lineare Zusammenhang zwischen verzögerter Fluoreszenz und Konzentration spricht deutlich für das Vorhandensein molekularer Verbände selbst bei einer niedrigen Konzentration von $5*10^{-8}$ M. Kleinere relative Anstiege der Intensitäten deuten auf kleinere Veränderungen der Cluster sowie deren Umgebung hin. Mit diesen zusätzlichen Informationen lassen sich die Intensitätsverläufe von Carpor und den korrespondierenden Mischungen weiter interpretieren. Bereits der konzentrationsabhängige Energietransfer zeigt den Einfluß der molekularen Verbände auf die Effektivität des Energietransfers. Vor allem der Verlauf von Carpor mit 476,5 nm Anregung läßt sich gut mit den eben gewonnenen Erkenntnissen von der verzögerten Fluoreszenz verstehen. In beiden Fällen wird Quenchen beobachtet, das vor allem bei den höheren Konzentrationen wirksam ist. Eine Verringerung des Nettoenergietransfers bei 476,5 nm Anregung sowie einer relativen Erhöhung der verzögerten Fluoreszenz bei kleinen Konzentrationen paßt in das Bild von kleiner werdenden molekularen Verbänden. Während im Fall der verzögerten Fluoreszenz die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination in kleineren Clustern erhöht wird, sinkt sie für ein angeregtes Carotinoid zum Transfer auf ein Porphyrin. Bei kleiner werdender Anzahl von Molekülen Carpor in einem Cluster nimmt die Wahrscheinlichkeit zum intermolekularen Energietransfer innerhalb des molekularen Verbandes ab, wohingegen sich der intramolekulare nicht ändert, falls die Geometrie unverändert bleibt. Eine Erklärung für das deutliche Absinken der Fluoreszenzintensität nach einer Konzentration von 10^{-8} M besteht in einer Art von Auflösung der Cluster. Zumindestens ist keine verzögerte Fluoreszenz mehr bei dieser Konzentration beobachtet worden.

5 Auswertung und Diskussion

5.1 Quenchmodell Carpor

5.1.1 Herleitung des Modells und Interpretation

Das in der Arbeit verwendete Modell, daß die konzentrationsabhängigen Fluoreszenzintensitäten von Carpor und den korrespondierenden Mischungen beschreibt, soll hier vorgestellt werden. Dazu geht man von der Definition der Quantenausbeuten aus. Die Quantenausbeute ist das Verhältnis von der Zahl der emittierten Photonen zu der von den absorbierten Photonen. Diese Vorgänge lassen sich über Ratenkonstanten beschreiben. Dann ist die Quantenausbeute das Verhältnis von den Ratenkonstanten der Fluoreszenz k_f zu der Summe der Ratenkonstanten k_i aller Prozesse, die den angeregten Zustand strahlungslos entleeren, sowie derjenigen der Fluoreszenz k_f selbst. Die Strahlungslebensdauer oder auch intrinsische Fluoreszenzlebensdauer τ_0 ist reziprok zu der Ratenkonstante der Fluoreszenz k_f. Somit läßt sich die Quantenausbeute sowohl über die Ratenkonstanten wie auch den entsprechenden Lebensdauern definieren.

$$k_f = \frac{1}{\tau_0} \tag{43}$$

$$k_f + k_i = k' = \frac{1}{\tau} \tag{44}$$

$$\Phi_0 = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{k_f}{k_f + k_i} \tag{45}$$

Neben der Ratenkonstante k_i , die alle anderen molekülinternen Deaktivierungspfade wie internal conversion und intersystem crossing angibt, können angeregte Zustände durch externe Moleküle gequencht werden. Deshalb wird beim Ansetzen der Quantenausbeute der Nenner um einen zusätzlichen Beitrag erweitert. Es handelt sich dabei um die Quenchkonstante k_q , die linear von der Konzentration c abhängt.

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_q c} \qquad (46)$$

Dividiert man nun diesen Ansatz mit der Summenrate aller molekülinternen Deaktivierungsprozesse k´, so erhält man folgenden Ausdruck für die Quantenausbeute: im Zähler erscheint durch die Division die Quantenausbeute bei unendlicher Verdünnung Φ_0^{Por} , im Nenner werden die molekülinternen Deaktivierungen zu 1 und die Quenchkonstante ist nun auf k´ normiert.

$$\Phi'_{Por} = \frac{k_f / k'}{(k_f + k_i)/k' + (k_q / k')c} = \frac{\Phi_0^{Por}}{1 + (k_q / k')c} \qquad (47)$$

Die Quantenausbeute für das Carotinoporphyrin wird um zwei Beiträge ergänzt. Zu der Summe aller deaktivierenden Prozesse kommt nun der intramolekulare Energietransfer hinzu. Über diesen Kanal wird der S_1-Zustand der Porphyrineinheit zusätzlich depopuliert bzw. besetzt. Beschrieben wird dies durch die intramolekulare Energietransferkonstante k_{intra}. Bei einem positiven Vorzeichen vergrößert sich der Nenner von Gleichung (48), d.h. die Fluoreszenzquantenausbeute sinkt. Da dieser Energietransfer innerhalb der Dyade stattfindet, handelt es sich um eine molekulare Eigenschaft. Damit ist dieser Prozeß im Gegensatz zum Quenchen nicht von der Konzentration abhängig. Die starke Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität vor allem bei höheren Konzentrationen macht das Hinzunehmen einer Quenchkonstante k_{q2} , die quadratisch von der Konzentration abhängt, erforderlich.

$$\Phi_{Carpor} = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{\text{int}\,ra} + k_q c + k_{q2} c^2} \qquad (48)$$

Man kann dies auch als Reihenentwicklung einer Exponentialfunktion auffassen, die nach dem quadratischen Glied abgebrochen wird. Dies zeigt die Nähe zum Perrin Modell bzw. die Rolle des statischen Quenchen bei Carpor und den Mischungen an. Nun dividiert man wiederum mit der Summenkonstante aller strahlungslosen Deaktivierungsprozesse k´.

$$\Phi'_{Carpor} = \frac{k_f / k'}{(k_f + k_i)/k' + (k_{\text{int}\,ra} / k') + (k_q / k')c + (k_{q2} / k')c^2} \qquad (49)$$

Man erhält daraus das Verhältnis Φ zu Φ_0 für Carpor.

$$\Phi'_{Carpor} = \frac{\Phi_0^{Carpor}}{1 + (k_{intra}/k') + (k_q/k')c + (k_{q2}/k')c^2} \qquad (50)$$

Die intramolekulare Energietransferkonstante sowie die lineare und quadratische Quenchkonstante sind auf diese Summenkonstante k´ normiert. Die normierten Konstanten werden nun mit Großbuchstaben bezeichnet. Bei Carpor steht F für die auf k´ normierte intramolekulare Energietransferkonstante, A und B für die ebenso normierte lineare und quadratische Quenchkonstante. Beim Porphyrin wird mit D die normierte lineare Quenchkonstante bezeichnet. Dies muß für die Auswertung der Anpassung nach dem Modell berücksichtigt werden. Da mit normierten Ratenkonstanten angepaßt wird, müssen diese für die eigentlichen Konstanten mit k´ multipliziert werden, um an die wahren Werte der Konstanten zu kommen.

$$\Phi'_{Carpor} = \frac{\Phi_0^{Por}}{1 + F + Ac + Bc^2} \qquad (51)$$

$$\Phi'_{Por} = \frac{\Phi_0^{Por}}{1 + Dc} \qquad (52)$$

Wir haben nun die Quantenausbeuten für Porphyrin und Carpor aufgestellt. Unter der Annahme, daß die Strahlungslebensdauern sowohl von Porphyrin selbst als auch des Porphyrins im Carotinoporphyrin ungefähr gleich sind, kann man das Verhältnis von Φ^{Carpor} zu Φ^{Por} bilden. Genau dies wird ja in Abbildung 4.24 zur Charakterisierung des Energietransfers aufgetragen. Ferner wird angenommen, daß die molekülinternen Deaktivierungsprozesse $k' = k_f + k_i$ in beiden Fällen gleich sind:

$$k'_{Por} = k'_{Carpor} \qquad (53)$$

$$\frac{\Phi'_{Carpor}}{\Phi'_{Por}} = \frac{1 + Dc}{1 + F + Ac + Bc^2} \qquad (54)$$

Die Summenkonstante aller intramolekularen Deaktivierungsprozesse k´ wird mit 10^8 s^{-1} angenommen. Die Strahlungslebensdauer von Porphyrinen liegt typischerweise in der Größenordnung von 100 ns, die Ratenkonstante der Fluoreszenz k_f bei entsprechend 10^7 s^{-1}.

Der bestimmende Pfad der Deaktivierung verläuft bei Porphyrinen in der Regel über das intersystem crossing. Die Quantenausbeuten für das intersystem crossing liegt bei einfach aufgebauten Porphyrinen bei bis zu 90% (Kap. 2.1). Man erhält daraus ein k_i von 10^8 s^{-1}. Dies ist eine Größenordnung höher als die Ratenkonstante der Fluoreszenz k_f. Unter Verwendung des Wertes 10^8 s^{-1} wird somit die Größe der Summenkonstante k´ gut wiedergegeben. Die aus der Anpassung erhaltenen Werte für die normierten Ratenkonstanten werden mit 10^8 s^{-1} multipliziert, um an die tatsächlichen Größen der Konstanten zu kommen. Diese sind in Tabelle 1 abgebildet und die anschließende Diskussion bezieht sich auf diese.
Die Anpassung basiert auf den Intensitäten der Porphyrinfluoreszenz. Besitzen die Konstanten ein positives Vorzeichen, entspricht dies einem Nettoenergietransfer von Por nach Car. Dies wird durch das Ansetzen der Ratengleichung deutlich:

$$\frac{dS_1^{Carpor}}{dt} = P - k_f S_1^{Carpor} - k_{\text{int}\,ra} S_1^{Carpor} - k_q S_1^{Carpor} S_0 - k_{q2} S_1^{Carpor} S_0^2 \qquad (55)$$

Die Änderung der angeregten S_1-Zustände von Carpor mit der Zeit beginnt mit einer Besetzung P, die durch die Stärke vom Anregungslicht sowie von der Absorption der Probe bestimmt wird. Entleerung der S_1-Zustände finden durch Fluoreszenz mit k_f , durch intramolekularen Energietransfer k_{intra} und die beiden Quenchprozesse mit k_q und k_{q2} statt. Wie man nun aus dieser Ratengleichung erkennt, bedeuten positive Ratenkonstanten Entleerung und negative durch die Aufhebung des Vorzeichens Besetzung der S_1-Zustände von Carpor.

Carotinoporphyrin

Anregung 514,5 nm	F, A, B, D sind normiert auf $k_i + k_f \cong 10^8\ s^{-1} + 10^7\ s^{-1} \cong 10^8\ s^{-1}$
F_k	$4*10^6\ s^{-1}$
A_k	$1{,}25*10^{15}\ s^{-1}mol^{-1}$
B_k	$2{,}73*10^{19}\ s^{-1}mol^{-2}$
D_k	$9{,}2*10^{14}\ s^{-1}mol^{-1}$
Anregung 476,5 nm	
F_k	$-1{,}5*10^6\ s^{-1}$
A_k	$6{,}68*10^{14}\ s^{-1}mol^{-1}$
B_k	$3{,}8*10^{19}\ s^{-1}mol^{-2}$
D_k	$9{,}2*10^{14}\ s^{-1}mol^{-1}$

Tabelle 1: Berechnete Ratenkonstanten für Carpor nach dem vorgeschlagenen Modell

Die intramolekulare Energietransferkonstante im Fall der 514,5 nm Anregung beträgt $4*10^{6}\ s^{-1}$. Diese hängt immanent nicht von der Konzentration ab, weil sie eine Eigenschaft des Moleküls darstellt. Das findet im Modell in dieser Weise seine Berücksichtigung. Ihr Beitrag wird im Vergleich zu den konzentrationsabhängigen Quenchkonstanten mit zunehmender Verdünnung größer. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, daß mit unendlicher Verdünnung der intermolekulare Einfluß zurückgeht und nur die Eigenschaften des einzelnen Moleküls bestimmend werden. Die lineare Quenchkonstante beträgt $1,25*10^{15}\ s^{-1}\ mol^{-1}$. Berücksichtigt man die Konzentration, so liefert sie bei 10^{-5} M einen Transfer von $1,25*10^{10}\ s^{-1}$ und bei 10^{-9} M einen von $1,25*10^{6}\ s^{-1}$. Bei der kleinsten Konzentration besteht ein etwa gleich großer Einfluß im Vergleich zur intramolekularen Energietransferkonstanten. Die quadratische Quenchkonstante beträgt $2,73*10^{19}\ s^{-1}\ mol^{-2}$. Unter Berücksichtigung der Konzentration erhält man für 10^{-5} M $2,73*10^{9}\ s^{-1}$ und für 10^{-9} M $2,73*10^{1}\ s^{-1}$. Bei der höchsten Konzentration liegt der Beitrag der quadratischen Quenchkonstante um etwa eine Größenordnung unterhalb der linearen. Der Einfluß nimmt rasch ab, während er bei 10^{-9} M quasi verschwindend ist. Die lineare Quenchkonstante des reinen Porphyrins liegt bei $9,2*10^{14}\ s^{-1}\ mol^{-1}$. Dies ist nur geringfügig kleiner als die lineare Quenchkonstante von Carpor. Während bei der hohen Konzentration von 10^{-5} M diese noch $9,2*10^{9}\ s^{-1}$ beträgt, liegt der Einfluß bei 10^{-9} M mit $9,2*10^{5}\ s^{-1}$ eine halbe Größenordnung unterhalb der intramolekularen Energietransferkonstante. Der deutlichste Unterschied bei den Ratenkonstanten für die Anregung mit 476,5 nm betrifft die intramolekulare Energietransferkonstante. Diese ist negativ, das heißt, es findet wie oben gezeigt Energietransfer von Car nach Por statt. Mit $-1,5*10^{6}\ s^{-1}$ liegt sie vom Betrag her in der Größenordnung von derjenigen mit Anregung bei 514 nm. Da sich die anderen Ratenkonstanten kaum unterscheiden, resultiert der andere Kurvenverlauf hauptsächlich von der intramolekularen Energietransferkonstante. Die Konzentrationsabhängigkeit der Quenchkonstanten bestimmen darüber hinaus wesentlich das Bild des Konzentrationsverlaufes. Da die linearen Quenchkonstanten sowohl von Carpor als auch von Por einen ziemlich ähnlichen Wert aufweisen, bleibt ihr Verhältnis im Gang der Konzentrationen gleich. Wichtig werden nun die Beiträge der quadratischen Quenchkonstante sowie der intramolekularen Energietransferkonstante und deren betragsmäßiges Verhältnis. Bei einer Konzentration von 10^{-5} M überwiegt die quadratische Quenchkonstante alle anderen Ratenkonstanten. Das bedeutet, daß bei dieser Konzentration die multikomponentigen Quenchvorgänge die überragende Rolle spielen. Bei den Konzentrationen von 10^{-6} und 10^{-7} M nimmt der Betrag der quadratischen Quenchkonstante stark ab und derjenige von der intramolekularen Energietransferkonstante ist noch zu gering. Die relativen

Fluoreszenzintensitäten werden hier vom Verhältnis der linearen Quenchkonstanten von Carpor und Por geprägt. Bei den Konzentrationen von 10^{-8} und 10^{-9} M gewinnt die intramolekulare Energietransferkonstante gegenüber den linearen Quenchkonstanten an Gewicht.

Die Anpassung der Mischungen erfolgt nach dem gleichen Modell. Die nicht kovalent gebundenen Car und Por sollten über keine intramolekulare Energietransferkonstante in der Weise verfügen wie dies bei Carpor der Fall ist. So liefert eine Anpassung der Fluoreszenzverhältnisse der Mischungen ohne intramolekulare Energietransferkonstante nur unbefriedigende Resultate. Unter Berücksichtigung der intramolekularen Energietransfer-konstante werden die Anpassungen deutlich verbessert. Dieses erstaunliche Ergebnis bedarf weiterer Erklärung. Für die Anpassung erforderliche Beibehaltung der intramolekularen Energietransferkonstant liefert selber schon den Hinweis für eine gesonderte Wechselwirkung zwischen Car und Por. Eine effektive Komplexbildung zwischen Car und Por stellt ein ähnliches 1:1 Verhältnis her, wie dies bei Carpor durch die kovalente Bindung geschieht. Eine solche Annahme eines Komplexes läßt sich gut mit den anderen Werten für die Ratenkonstanten der Anpassung vereinbaren. Die Anpassung selbst legt durch die erforderliche Verwendung einer intramolekularen Quenchkonstanten die Existenz eines solchen Komplexes nahe. Dies kann durch weitergehende Rechnungen und die Meßwerte begründet werden, erfolgt aber geschlossen an anderer Stelle (Kap. 5.1.3).

Mischung Anregung 514,5 nm	
F_k	$2{,}77*10^{8}\ s^{-1}$
A_k	$1{,}34*10^{15}\ s^{-1}mol^{-1}$
B_k	$6*10^{10}\ s^{-1}mol^{-2}$
D_k	$9{,}2*10^{14}\ s^{-1}mol^{-1}$
Anregung 476,5 nm	
F_k	$1{,}9*10^{7}\ s^{-1}$
A_k	$1{,}49*10^{15}\ s^{-1}mol^{-1}$
B_k	$-3{,}3*10^{11}\ s^{-1}mol^{-2}$
D_k	$9{,}2*10^{14}\ s^{-1}mol^{-1}$

Tabelle 2: Berechnete Ratenkonstanten für die Mischung von Car und Por nach dem vorgeschlagenen Modell

Die Werte für die Anpassungen lassen sich gut im Bild eines 1:1-Komplexes von Car und Por erklären, der den Verlauf des Energietransfers bestimmt. Deutlichster Unterschied besteht in der Größe der intramolekularen Energietransferkonstante. Sie liegt im Fall der 514 nm Anregung bei 2,77 $*10^{8}$ s^{-1} und ist um fast 2 Größenordnungen höher als bei Carpor. Das quasi intramolekulare Quenchen der Porphyrinfluoreszenz wird durch bessere geometrische Anordnung und geringeren Abstand stark begünstigt. Diese Anordnungen können durch berechnete Geometrien des Komplexes veranschaulicht werden. Die lineare Quenchkonstante liegt bei 1,34$*10^{15}$ s^{-1} mol^{-1} und entspricht etwa der von Carpor mit 1,25$*10^{15}$ s^{-1} mol^{-1}. Dies spricht für eine sehr ähnliche Fähigkeit des Quenchen durch den Komplex wie auch in Carpor. Das quadratische Quenchglied hingegen liegt mit 6$*10^{10}$ s^{-1} mol^{-2} deutlich unterhalb desjenigen von Carpor. Der Betrag bleibt selbst bei der höchsten Konzentration von 10^{-5} M verschwindend gering. Aufgrund der effektiven Wechselwirkung im Komplex spielen offenbar mehrkomponentige Quenchprozesse keine Rolle mehr.

Die intramolekulare Energietransferkonstante bei Anregung mit 476 nm liegt mit 1,9$*10^{7}$ s^{-1} um etwa eine Größenordnung oberhalb derjenigen von Carpor. Das Vorzeichen hingegen ist positiv, das heißt, es überwiegt das Quenchen der Porphyrinfluoreszenz trotz vormaliger Anregung durch das Car. Vergleicht man die intramolekularen Energietransferkonstanten der Mischung untereinander, so ist diejenige von 514 nm Anregung etwa 15 mal größer als die von 476 nm. Die lineare Quenchkonstante besitzt quasi den gleichen Wert wie in allen anderen Fällen auch. Die quadratische Quenchkonstante liegt vom Betrag etwas oberhalb von derjenigen mit 514 nm Anregung. Sie hat ein negatives Vorzeichen, das heißt, durch mehrkomponentige Prozesse findet Energieübertragung von Car nach Por statt. Dieser Beitrag ist aber auch bei hoher Konzentration klein, andererseits liegt experimentell bei 10^{-5} M der höchste Wert für die relative Fluoreszenzintensität.

Das verwendete Modell ermöglicht die einzelnen Beiträge zum Energietransfer zu verstehen. So wird durch die Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Einfluß der einzelnen Beiträge verstehbar, was durch die Messung bei nur einer einzelnen Konzentration verborgen bleibt.

5.1.2 Aggregation von Carpor

Es gibt einige Messungen bei Carpor, die die Art und Weise der Aggregation näher eingrenzen. Man beobachtet Emissionseigenschaften, die vergleichbar mit denen von TTP in Aceton sind. So erscheint in einer 10^{-9} M Lösung von Carpor bei Bestrahlung mit 514,5 nm eine breite Fluoreszenz von etwa 19.000 bis 12.000 cm^{-1} , die ein Maximum bei etwa 16.000 cm^{-1} aufweist (Abb. 5.1). Im Vergleich dazu bleiben die Q_x-Emissionen intensitätsschwach. Sie liegen als zusätzliche Emissionen auf der breiten Fluoreszenz vor. Der Verlauf von dieser langgezogenen Emission gleicht sehr derjenigen von TTP in 10^{-13} M Lösung, die zeitlich stationär blieb (Abb. 4.7). Auch diejenige in Abbildung 5.1 von Carpor veränderte sich nicht mehr mit der Zeit. Beide Lumineszenzen weisen deutliche Gemeinsamkeiten auf. Dabei spielt der Konzentrationsunterschied von vier Zehnerpotenzen offensichtlich keine Rolle. Aufgrund der analogen Verhältnisse wird eine Aggregation über die Porphyrineinheit bei Carpor sehr wahrscheinlich.

Diese Aussage läßt sich eindrucksvoll anhand von der Beobachtung zeitlich nicht stationärer Emission aus dem Aggregat zeigen. Wie bei TTP in Abbildung 4.8 kann man bei frisch präparierten Lösungen von Carpor eine zeitliche Änderung der breiten Emission beobachten. Es zeigt sich dabei, daß sich diese innerhalb von drei Stunden in die typische Q_x-Emission umgewandelt hat. Die breite Fluoreszenz wird mit der Zeit schwächer und deren Maximum verschiebt sich ins Bathochrome. Anhand dieser zeitlich nicht stationären Fluoreszenz wird deutlich, daß das vorhandene Aggregat in diesem Fall instabil ist, bis schließlich nur die Q_x-Emission übrig bleibt, welche den Monomeren zugeordnet wird. Analog zu den reinen Porphyrinlösungen sind die Emission und das Abklingen zu verschiedenen Zeitpunkten der Messung.

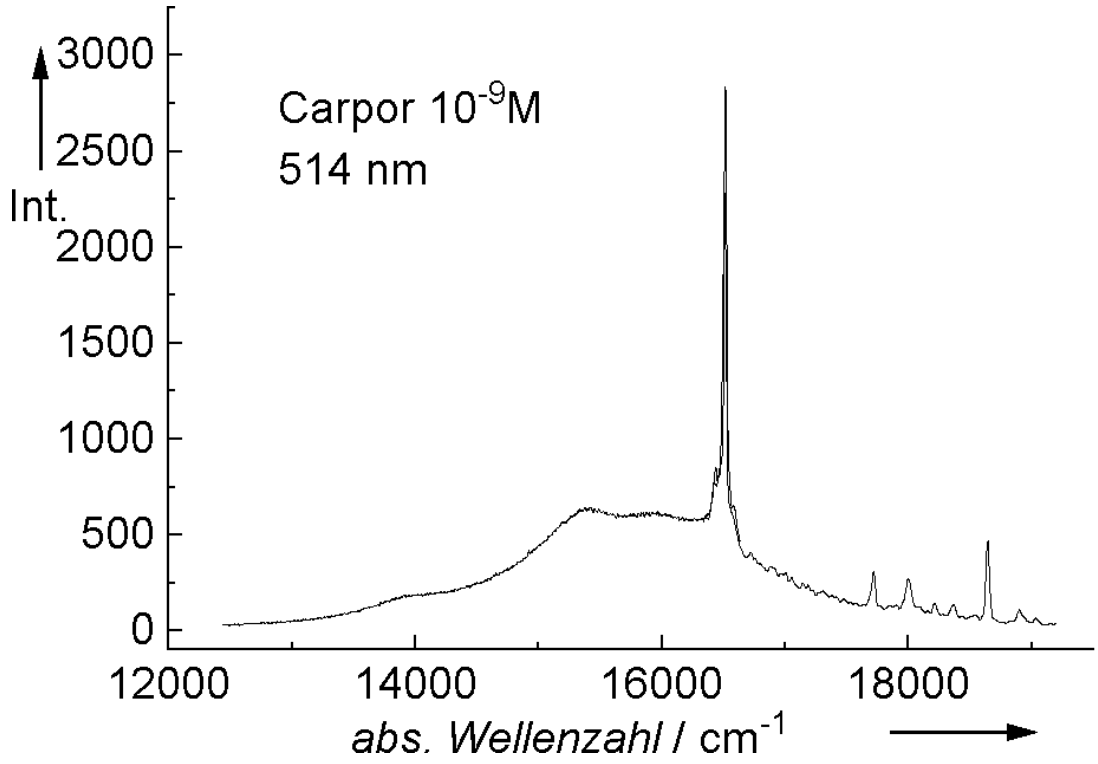

Abbildung 5.1 : Fluoreszenzspektrum von einer 10^{-9} M Lösung von Carpor bei einer Anregung von 19.436 cm^{-1}. Dieses Spektrum bleibt zeitlich stationär.

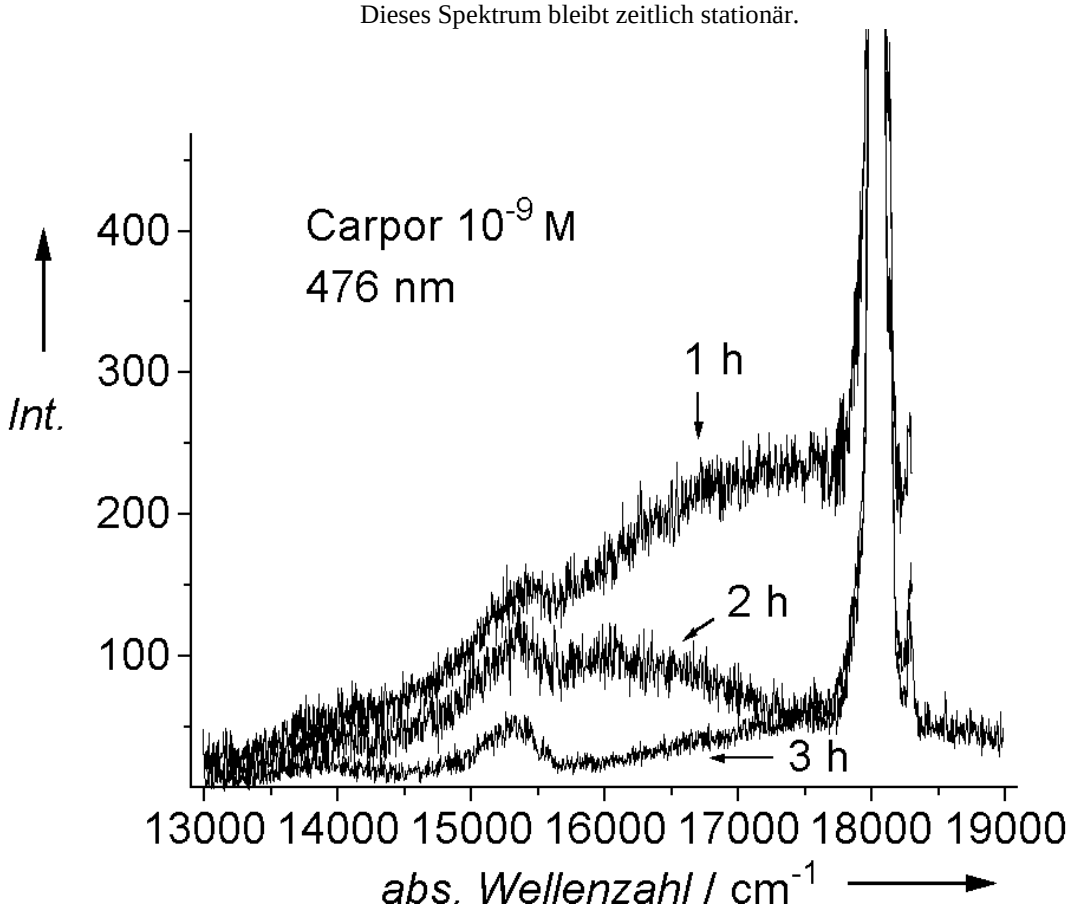

Abbildung 5.2: Zeitliche veränderliche Emissionen bei Carpor bei einer Anregung von 20.986 cm^{-1}

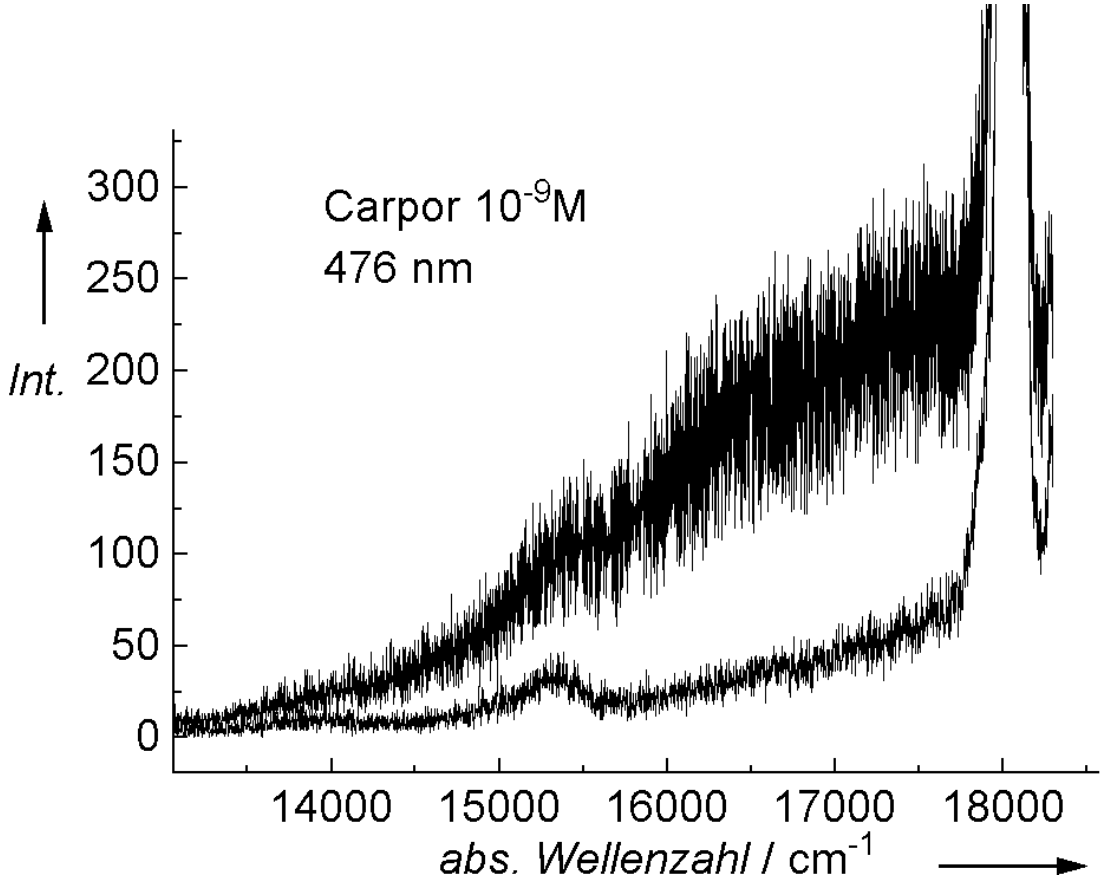

Abbildung 5.3: Zeitlich veränderliche Emission (oberes Spektrum) im Vergleich zur zeitlich stationären Emission von Carpor einer 10^{-9} M acetonischen Lösung bei einer Anregung von 20.986 cm^{-1}

5.1.3 Der Mischungskomplex

Die Hinweise für eine Komplexbildung in der Mischung zwischen Por und Car werden nun zusammengefaßt. Zum einen besteht ein nahezu konstantes Verhältnis der Fluoreszenz-quantenausbeuten Φ / Φ_0 über den gemessenen Konzentrationsbereich. Dies steht im deutlichem Gegensatz zu Carpor. Das nahezu konstant bleibende Intensitätsverhältnis liefert den Hinweis zu gleich bleibenden Umgebungen in der Lösung bei verschiedenen Konzentrationen. Ein solch gleichbleibender Einfluß auf die Porphyrinfluoreszenz kann sicherlich durch einen Komplex von Por und Car bewirkt werden, der über den Konzentrationsbereich bestehen bleibt. Ein weiteres wichtiges Indiz liefert die Anpassung an das Quenchmodell. Als notwendig erweist sich die Beibehaltung einer intramolekularen Energietransferkonstante wie bei Carpor. Dies läßt sich ebenso mit einer ausgezeichneten Wechselwirkung wie einer Komplexbildung gut erklären. Aber auch die Beträge für die

intramolekularen Energietransferkonstanten und für die quadratische Quenchkonstante sprechen für das Vorliegen eines Komplexes, wenn sie mit den Werten von Carpor verglichen werden. Die intramolekularen Energietransferkonstanten liegen um 1 bis 2 Größenordnungen oberhalb von denen von Carpor. Dies läßt sich mit günstigeren relativen Anordnungen im Komplex verstehen, was von den Rechnungen her auch bestätigt wird. Die quadratischen Quenchkonstanten hingegen üben so gut wie keinen Einfluß in der Mischung aus. Bei Carpor beeinflussen diese noch bei höheren Konzentrationen den Verlauf. Offenbar wird die Fluoreszenz in der Mischung weniger stark von multikomponentigen Stoßvorgängen beeinflußt. Dies läßt sich mit der dominierenden Wechselwirkung von Car und Por im Komplex erklären. Ein Bild von der Anordnung im Komplex liefern molecular modelling Rechnungen. Es gibt eine Vielzahl von Anordnungen, die eine ähnliche Stabilisierungsenergie aufweisen. Bei einer bevorzugten Geometrie befindet sich das Carotinoid gleichförmig über dem Porphyrinring. Der Abstand zwischen beiden Molekülen beträgt etwa 4 – 5 Å (Abb. 5.4). Es ist dabei leicht einzusehen, daß eine relative Verschiebung, wobei die Ebenen von Porphyrin wie auch dem Carotinoid quasi parallel bleiben, zu Komplexen mit ähnlicher Stabilisierungsenergie führen. Bei einem anderen Grundtyp von Komplex befindet sich das Carotinoid nicht mehr parallel zum Porphyrin, sondern steht mit dem einem Ende etwas weiter ab. Während das zum Porphyrin näher liegende Ende wie beim parallelen Grundtyp einen Abstand von 4 – 5 Å aufweist, beträgt der Abstand des abstehenden Ende 5 – 6 Å. Auch hier ist es plausibel, daß eine Vielzahl von Komplexen mit ähnlichen Energien bestehen, die sich bloß durch kleine relative geometrische Verschiebungen unterscheiden (Abb. 5.5).

Die molecular modelling Rechnungen geben Hinweis auf einen hohen Grad an Stabilisierung durch die Komplexbildung von Car und Por. Der Grund hierfür besteht in der starken Dispersionswechselwirkung der beiden π -Systeme und die daraus entstehende Stabilisierung. Der Betrag an Stabilisierungsenergie von 10 bis 15 kcalmol^{-1} wird zu hoch berechnet, weil der Beitrag der Dispersion durch die Rechnung zu hoch gewichtet wird. Entfernt man Car oder Por aus dem Komplex, so erhält man die Bildungsenergie des einzelnen Moleküls, die derjenigen vor der Komplexbildung entspricht. Dies zeigt eindeutig, daß der Energiegewinn durch das Zusammenbringen beider Partner entsteht und daß keine Geometrieänderung dafür verantwortlich ist.

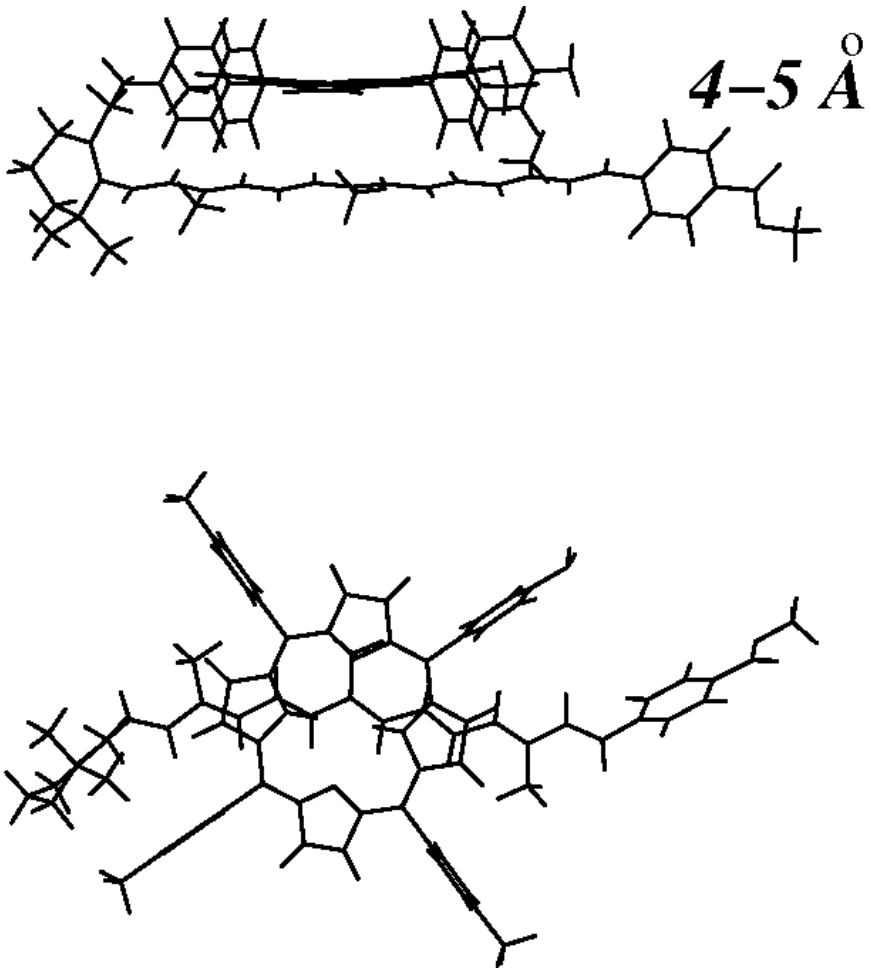

Abbildung 5.4: Berechnete Geometrie eines Komplexes zwischen Por und Car.
Dabei liegen die Ebenen des Porphyrinringes und des Carotinoids nahezu parallel.

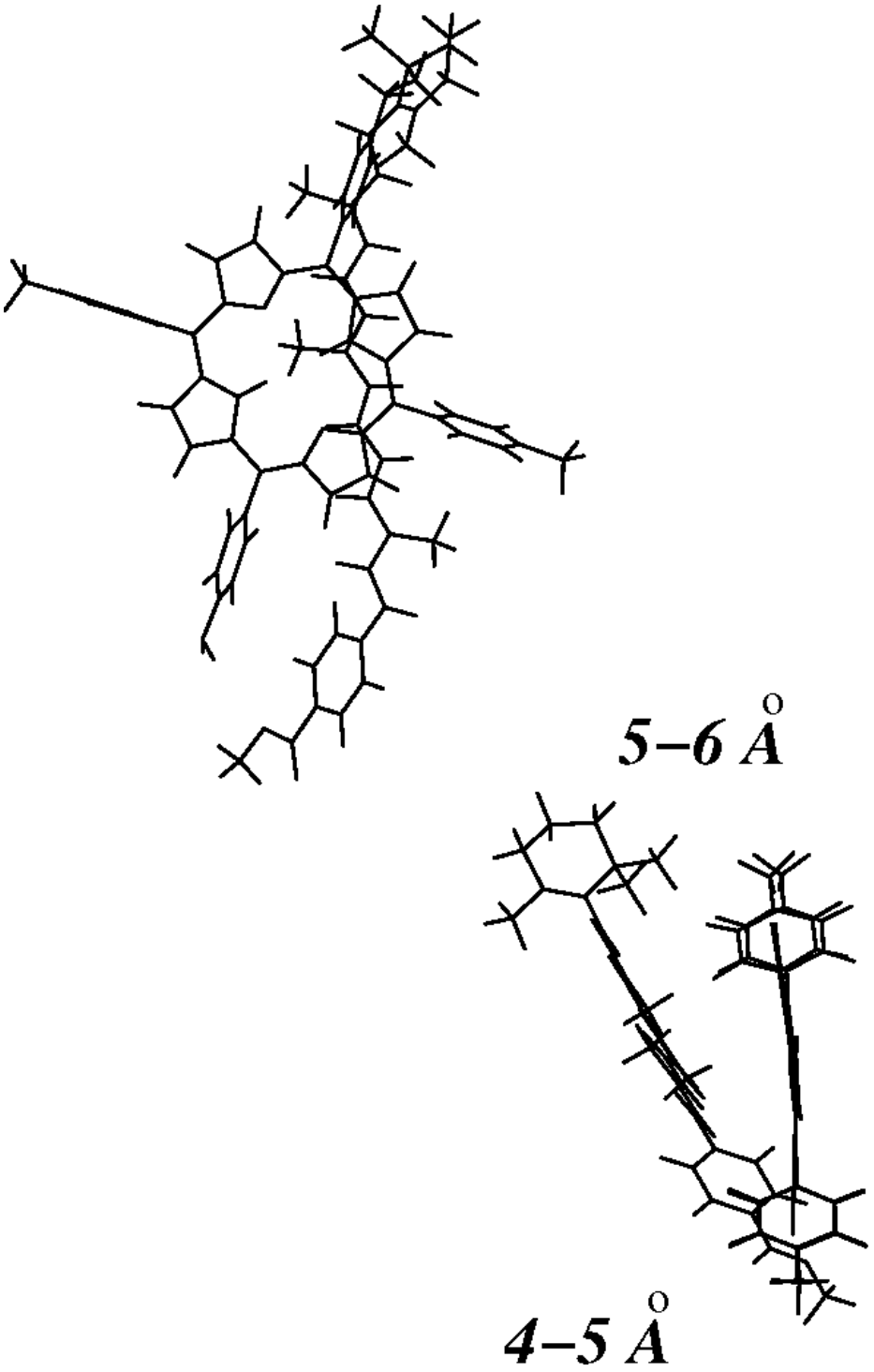

Abbildung 5.5: Berechnete Geometrie eines Komplexes zwischen Por und Car.

Dabei stehen die Ebenen des Porphyrinringes und des Carotinoids schief zueinander.

5.1.4 Berechnung des Försterenergietransfers

Es wird nun der Gang beschrieben, wie man an das spektrale Überlappungsintegral für den Energietransfer vom S_2 – bzw. S_1 – Zustand des Carotinoids gelangt. Abbildung 5.6 zeigt das Absorptionsspektrum des Por. Die Fluoreszenz des Carotinoids überschneidet sich spektral mit der Absorption der Q-Banden. Die normierten Fluoreszenzen befinden sich im Maßstab der Abbildung 5.6 fast als waagerechtes Spektrum in der Nähe der Nulllinie. Die S_2-Fluoreszenz des Carotinoids ist die durchgezogene Linie und überlappt hauptsächlich mit der intensiveren dritten und vierten Q-Bande. Die S_1-Fluoreszenz des Carotinoids wird durch die gestrichelte Linie dargestellt und befindet sich im spektralen Bereich der ersten sowie der ersten Hälfte der zweiten Q-Bande.

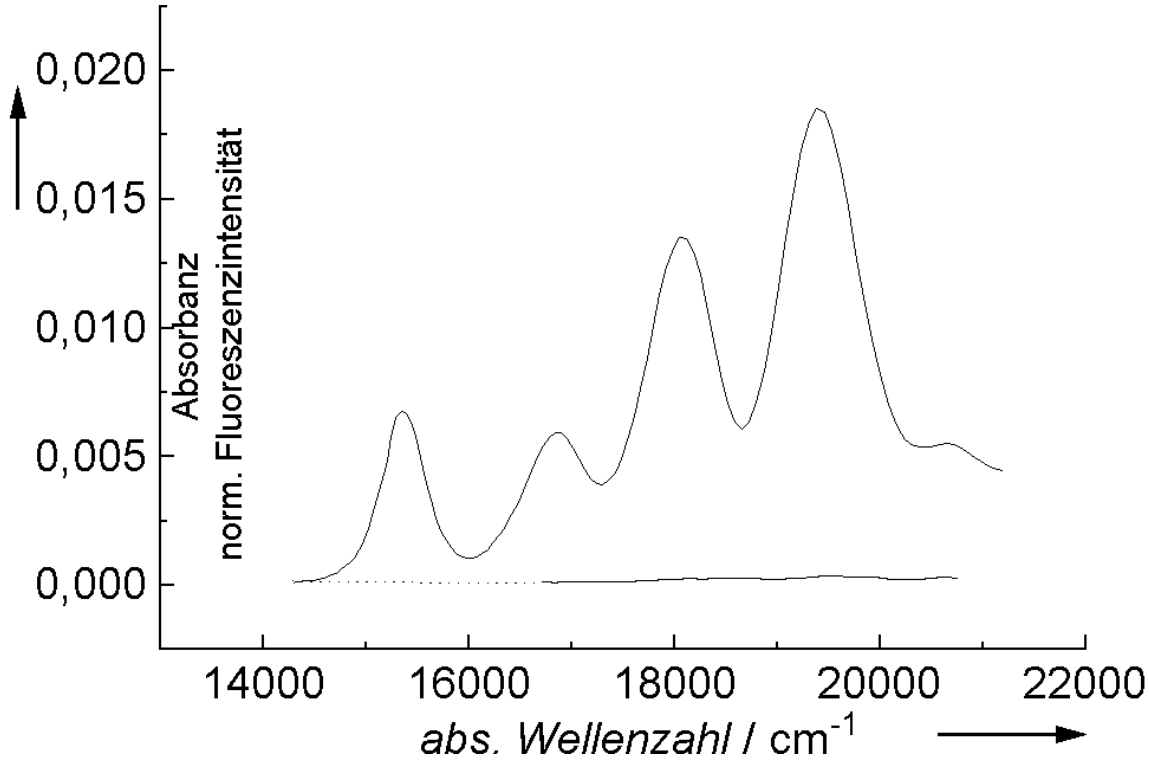

Abbildung 5.6: Extinktion von Por (oberes Spektrum) und die normierten Fluoreszenzspektren (untere Spektren) von Car aus dem S_2- (durchgezogen) und dem S_1-Zustand (gepunktet).

Nun bildet man das spektrale Überlappungsintegral, indem man das normierte Fluoreszenzspektrum mit dem Absorptionsspektrum punktweise multipliziert und an jeder Stelle durch die vierte Potenz der jeweiligen absoluten Wellenzahl dividiert. Anschließend wird davon die Fläche ermittelt.

Für das Integral der S_2-Fluoreszenz erhält man einen Verlauf, der durch die Q-Banden geprägt ist, da die Fluoreszenz bezogen auf die Absorption gewissermaßen einen konstanten Verlauf aufweist. Der Wert für dieses Überlappungsintegral beträgt $7{,}77*10^{-14}$ cm^6mmol^{-1}. Das Überlappungsintegral der S_1-Fluoreszenz ist deutlich geringer (gestrichelte Linie). Vergrößert man den Maßstab, so erkennt man auch hier, daß die Form des Integrals durch die erste Q-Bande geprägt wird. Die Fläche beträgt $1{,}18*10^{-18}$ cm^6mmol^{-1}. Dieser Wert ist mit einer deutlich höheren Unsicherheit behaftet. Dies liegt vor allem daran, daß die S_1-Fluoreszenz des Car (Abb. 3.8) nicht vollständig detektiert wird. Hinzu kommt die geringere Intensität. Über eine Bandenanalyse wird nun der vollständige Verlauf angepaßt. Gerade die Ränder der angepaßten Bande reagieren empfindlich auf die spektrale Bandbreite. Dieses wirkt sich dann stark auf das spektrale Überlappungsintegral aus, da sich der hypsochrome Bereich der S_1-Fluoreszenz mit der ersten Q-Bande spektral überschneidet.

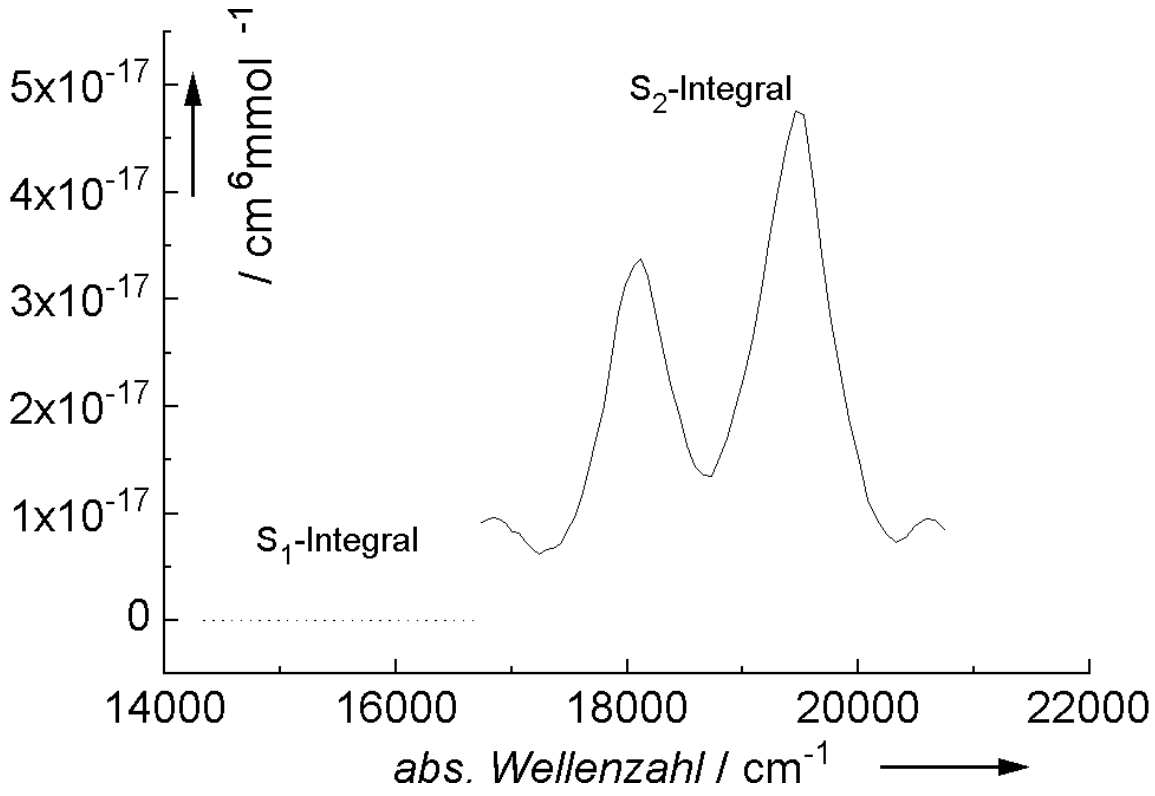

Abbildung 5.7: Spektrale Überlappungsintegrale zwischen Por und Car.

Die durchgezogene Linie rührt vom Überlappungsintegral zwischen Por und der Fluoreszenz aus dem S_2-Zustand von Car her, die gepunktete vom S_1-Zustand.

Als Ratenkonstanten für den geometrischen Grundzustand, wobei beide Tautomere gleichgewichtet werden, erhält man für den S_2-Transfer $1{,}15*10^{11}$ s^{-1}. Dabei nimmt man eine Strahlungslebensdauer von $2*10^{-9}$ s an, was sich aus einer Fluoreszenzlebensdauer von typischerweise 200 fs und einer Fluoreszenzquantenausbeute von 10^{-4} ergibt. Dieser Wert für die Energietransferkonstante liegt in der gleichen Größenordnung von vergleichbaren Carotinoporphyrinen [42]. Die Ratenkonstante des S_1-Transfers hingegen wird deutlich zu niedrig ermittelt. Die Gründe hierfür bestehen wie oben beschrieben an der Empfindlichkeit des Überlappungsintegral auf die Bandbreite der S_1-Fluoreszenz.

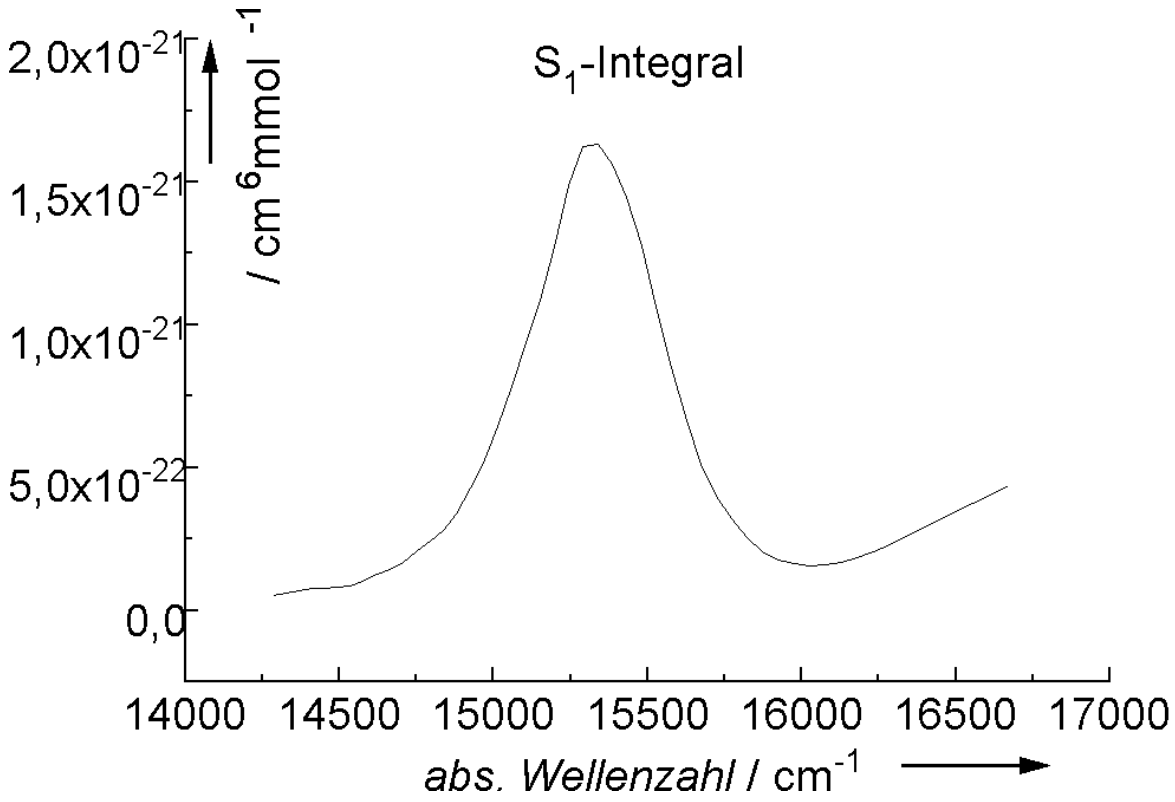

Abbildung 5.8: Spektrales Überlappungsintegral zwischen Por und der Fluoreszenz aus dem S_1-Zustand von Car

5.1.5 Konformationsanalyse und Energietransfer

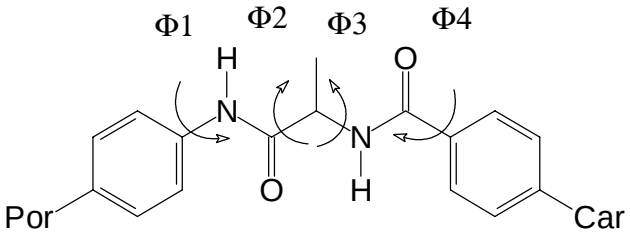

Abbildung 5.9: Bindungen der verbrückenden Einheit in Carpor,

um die in der Konformationsanalyse gedreht wird.

Mit griechischen Buchstaben werden die Drehwinkel bezeichnet.

Um den Einfluß von Konformationsänderungen bei Carpor auf den Energietransfer zu untersuchen, werden Konformationsanalysen einzelner ausgewählter Bindungen der verbrückenden Einheit durchgeführt. Dabei erhält man die Rotationsbarrieren sowie die energetischen Potentialtöpfe für die Drehung um die betreffende Bindung. Als thermisch noch zu besetzende Höhe wird eine Barriere von 200 cm^{-1} angesetzt. Diese wird durch die erste gestrichelte horizontale Linie oberhalb des geometrischen Grundzustandes in den Abbildungen 5.10 bis 5.13 angezeigt. An diesen Grenzen werden der Abstand zwischen den beiden Zentren des Porphyrins und Carotinoids bei der jeweiligen Geometrie der Drehung bestimmt. Weiterhin wird die relative Anordnung beider Chromophore durch den Orientierungsfaktor κ^2 charakterisiert, wobei dieser den Mittelwert von beiden Tautomeren des Porphyrins dargestellt. Aus den Werten für den Abstand und den Orientierungsfaktor κ^2 werden nun bei den gleichbleibenden restlichen Größen die Ratenkonstante nach Förster berechnet.

Untersucht werden die Drehwinkeländerungen in dem Spacer. Dabei werden alle angezeigten vier Bindungen rotiert (Abb. 5.9), die beiden Peptidbindungen dabei starr gelassen. Die Werte für die Energietransferkonstanten werden in Abbildungen 5.10 bis 5.13 dargestellt. Dabei variieren die Zenter-Zenter Entfernungen von 19,1 bis 21 Å , die Orientierungsfaktoren κ^2 von 0,29 bis 1,21. Aufgrund der geringen Unterschiede zum geometrischen Grundzustand treten keine Konformere mit besonders erhöhter Energietransferrate auf. Die Abstände variieren nicht stark, da die Drehungen der Gruppen auf gedachten Kegelmänteln erfolgt. Die Orientierungsfaktoren zeigen bei den Konformationen keine extremen Werte. Dies ist ein Effekt der beiden gleichwahrscheinlich vorliegenden Tautomere des Porphyrins. Durch die

orthogonale Orientierung der Übergangsmomente erhält man stets eine moderate Mittelung von κ^2 . Weist ein Tautomer eine besonders günstige Orientierung auf, wird das andere ungünstiger.

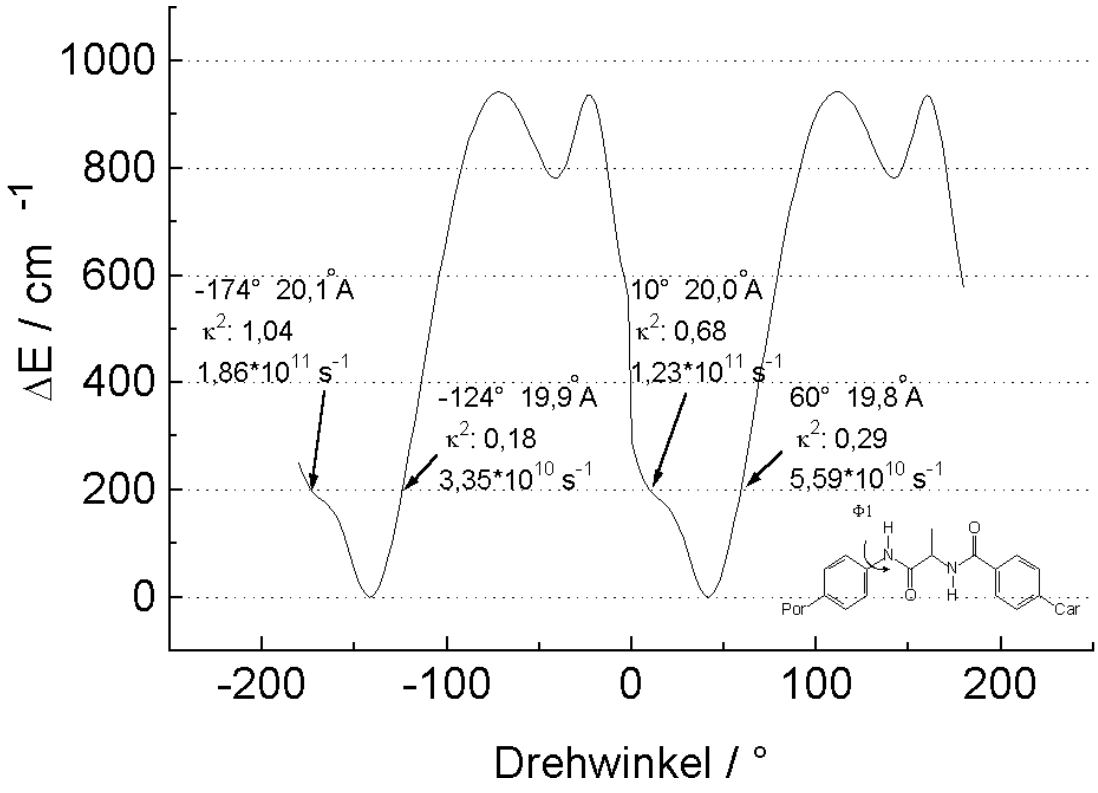

Abbildung 5.10: Konformationsanalyse bei Drehung um den Winkel Φ1

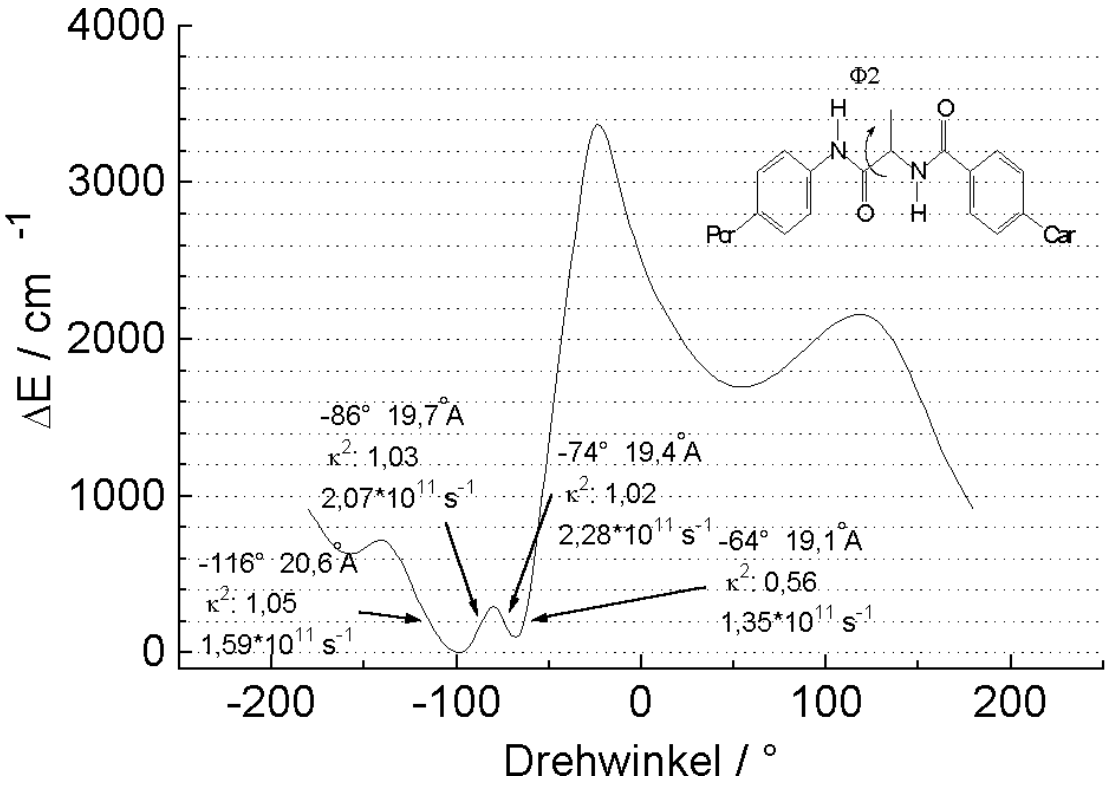

Abbildung 5.11: Konformationsanalyse bei Drehung um den Winkel Φ2

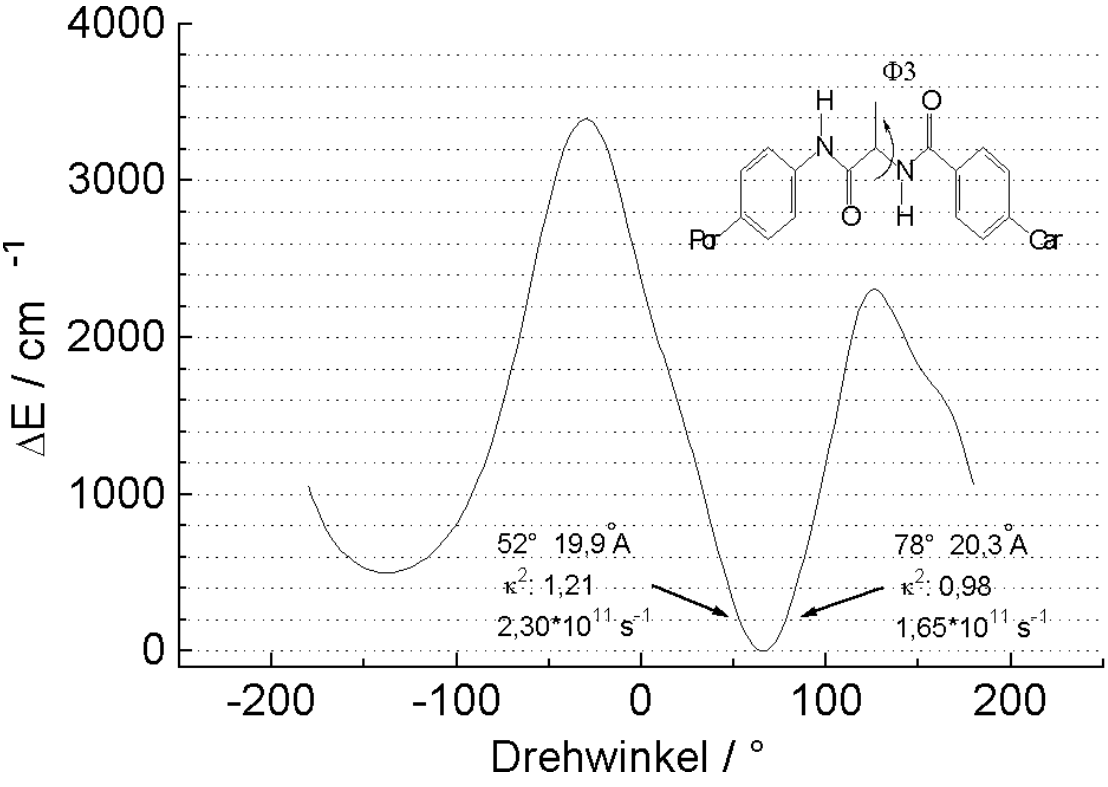

Abbildung 5.12: Konformationsanalyse bei Drehung um den Winkel Φ3

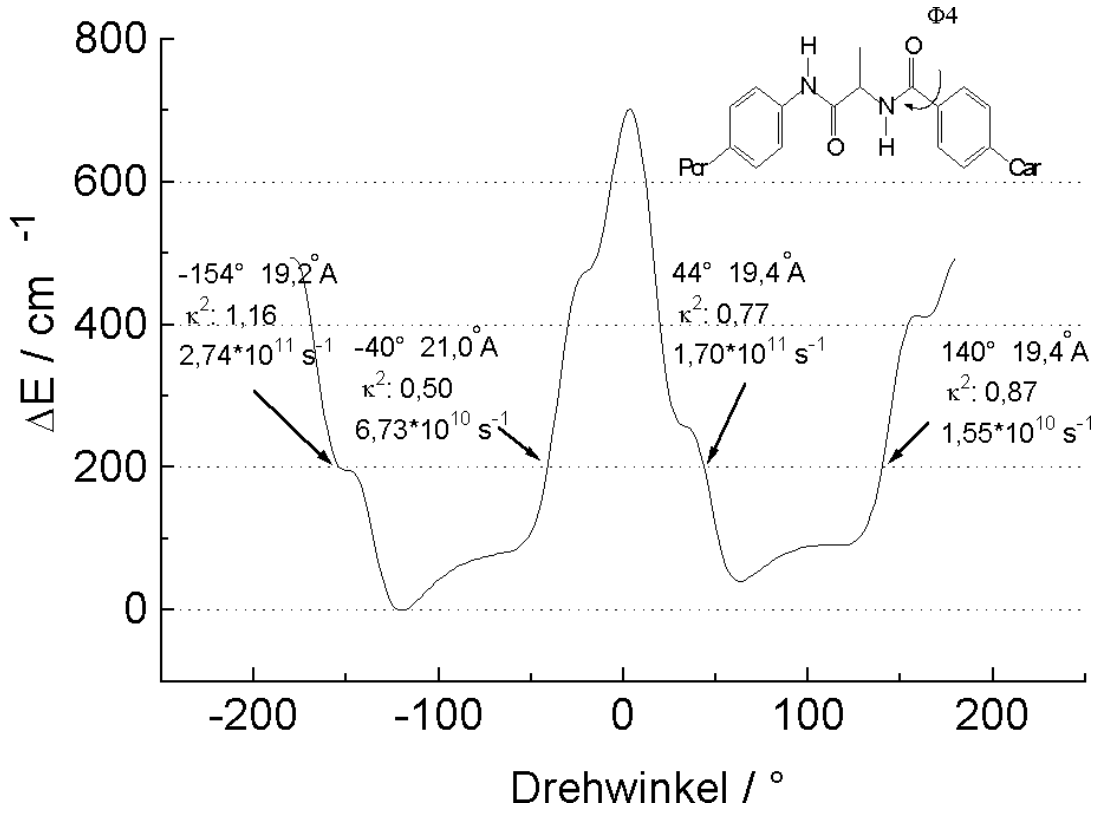

Abbildung 5.13: Konformationsanalyse bei Drehung um den Winkel Φ4

5.2 Quenchmodell TTP

5.2.1 Interpretation

Das Quenchmodell für Carpor basiert auf dem Aufstellen von Ratenkonstanten für die internen und externen molekularen Prozesse. Trotz zahlreicher verwendeter Ansätze ist es noch nicht gelungen, ein ähnliches Modell aufzustellen, daß den Konzentrationsverlauf der Fluoreszenzintensität von TTP beschreibt. Als besondere Schwierigkeiten erweisen sich dabei der größere Konzentrationsbereich sowie der komplexere Verlauf der Intensitäten. Stattdessen wird die Konzentrationsabhängigkeit der Aggregatefluoreszenz rein numerisch über e-funktionale Zusammenhänge angepaßt. Obwohl für einen solchen Ansatz eine exakte physikalische Herleitung fehlt, ist es aus kinetischen Messungen des Wachstums von Porphyrinaggregaten her bekannt, daß diese exponentiell erfolgen [60].

Der Verlauf der Aggregatefluoreszenz um die Konzentration von 10^{-13} M läßt sich über e-funktionale Zusammenhänge beschreiben. Dabei hängt die Intensität der Aggregatefluoreszenz exponentiell von der Konzentration ab. In Abbildung 5.14 wird der natürliche Logarithmus der auf den Maximalwert normierten Fluoreszenzintensität gegen den

natürlichen Logarithmus der Konzentration aufgetragen. Dadurch erhält man eine linearisierte Form der Gleichung

$$I = I_0 e^{ax} \qquad (56)$$

zu

$$\ln I = \ln I_0 + ax \qquad (57)$$

Die Steigung der Geraden entspricht dem Faktor im Exponenten. Der Achsenabschnitt hingegen stellt gewissermaßen die Ausgangsintensität an Fluoreszenz dar, die von den Aggregaten herrührt. Diese Art der Auswertung für die Aggregatefluoreszenz erfolgt um das Maximum bei 10^{-13} M. Einmal wird der Anstieg der Aggregatefluoreszenz von 10^{-10} bis 10^{-13} M in dieser Weise ausgewertet, sowie der Abfall von 10^{-13} zu 10^{-17} M. Beide lineare Regressionen liefern Regressionskoeffizienten von 0,97 bzw. 0,98. Die Beträge der Steigungen liegen bei etwa gleichen Werten von 0,28 bzw. 0,24. Im Bereich von 10^{-10} zu 10^{-13} M wird die Steigung mit –0,28 negativ, das entspricht einem Anstieg der Aggregatefluoreszenz bei kleiner werdender Konzentration. Die positive Steigung von 0,24 im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-17} M drückt die sich verringernde Aggregatefluoreszenz bei kleiner werdender Konzentration aus.

Das additive Glied ln I_0 beschreibt den präexponentiellen Faktor der Gleichung (57). Für die Anpassung im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-13} M erhält man einen Wert von –8,59. Aufgrund der logarithmischen Auswertung entspricht dies einem kleinen positiven Wert von I_0. Dies bedeutet, daß der Anstieg der Aggregatefluoreszenz von einem äußerst geringem Niveau ausgeht. Tatsächlich befindet sich die Intensität der Aggregatefluoreszenz bei 10^{-10} M auf einem geringem Ausgangswert und erreicht bei 10^{-13} M ihr Maximum. Im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-17} M beträgt das additive Glied 7,40. Dies entspricht einem präexponentiellem Faktor von etwa 1640, von dem aus die Intensität der Aggregatefluoreszenz bei kleiner werdender Verdünnung abnimmt.

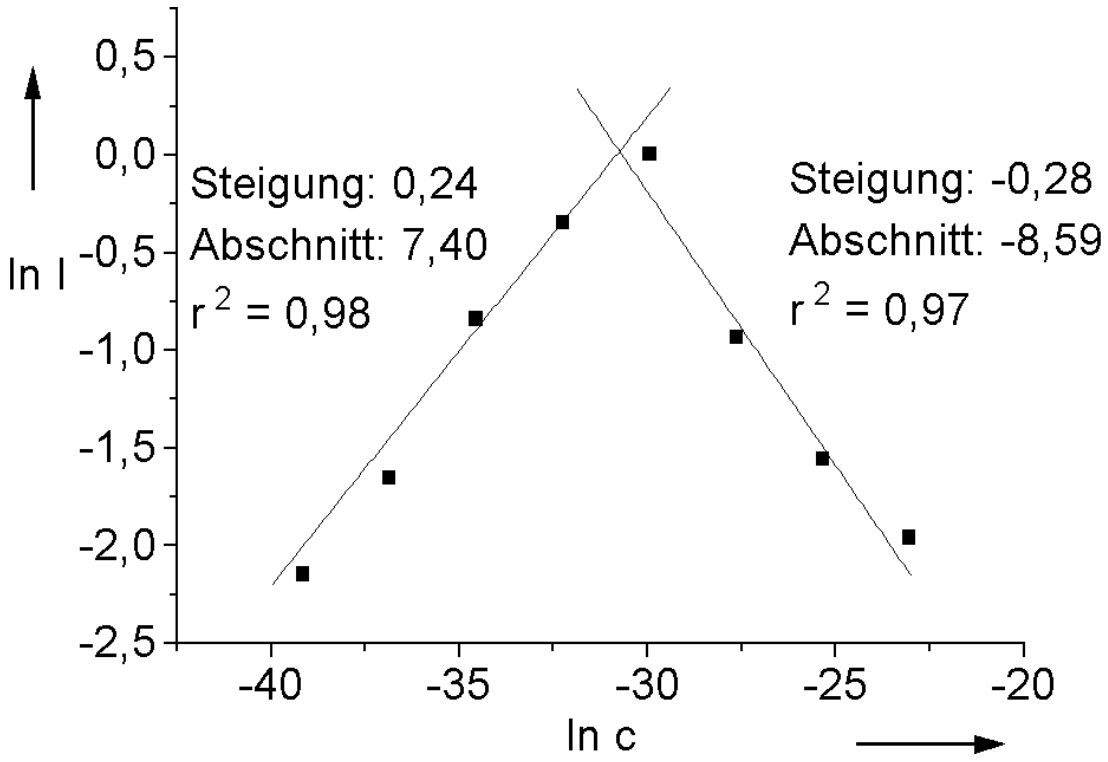

Abbildung 5.14: Lineare Regression der Konzentrationsabhängigkeit der Integralen Aggregatefluoreszenz um den Bereich von 10^{-13} M

Der Verlauf der Aggregatefluoreszenz läßt sich durch die e-funktionalen Zusammenhänge beschreiben. Dabei erfolgt der Anstieg auf 10^{-13} M mit einer vom Betrag her fast gleichen Steigung wie der darauffolgende Abfall. Dies liefert einen Einblick auf den Einfluß der Verdünnung der bestehenden Aggregate. Diese unterliegen eindeutig nicht einer direkt proportionalen Intensitätsabnahme zur Konzentration. Die anzunehmende Verdünnung übt vielmehr in einer e-funktionalen Weise Einfluß auf die Aggregate aus. So läßt sich der Abfall im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-17} M mit einer kleiner werdenden Konzentration an Aggregaten erklären. Der entsprechende e-funktionale Anstieg zwischen 10^{-10} und 10^{-13} M läßt sich in diesem Bild mit einer exponentiellen Abnahme von quenchenden Molekülen im Cluster verstehen. Denkbar sind in diesem Zusammenhang Monomere, die an Aggregaten gebunden sind, ohne dabei dem eigentlichen Aggregat anzugehören, sowie Aggregate untereinander. Diese beiden Fälle erhöhen das Quenchen bei ähnlich starker Bindung an den molekularen Verband. Das Quenchen verringert sich dabei sukzessive bis 10^{-13} M, nicht zur Aggregatefluoreszenz beitragende Moleküle entfernen sich exponentiell aus dem Cluster in einer Weise analog zur abfallenden Intensität im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-17} M.

5.3 Exzitonenmodell des Aggregates

Mit einem einfachen Modell, was auf der Exzitonen Theorie beruht, ist es möglich das Fluoreszenzverhalten der Porphyrinaggregate zu erklären.

Dazu verwendet man eine einfache Anordnung von Porphyrinmonomeren in Form einer eindimensionalen Reihe. Zwei grundlegende Anordnungen sind nun möglich (Abb.5.15).

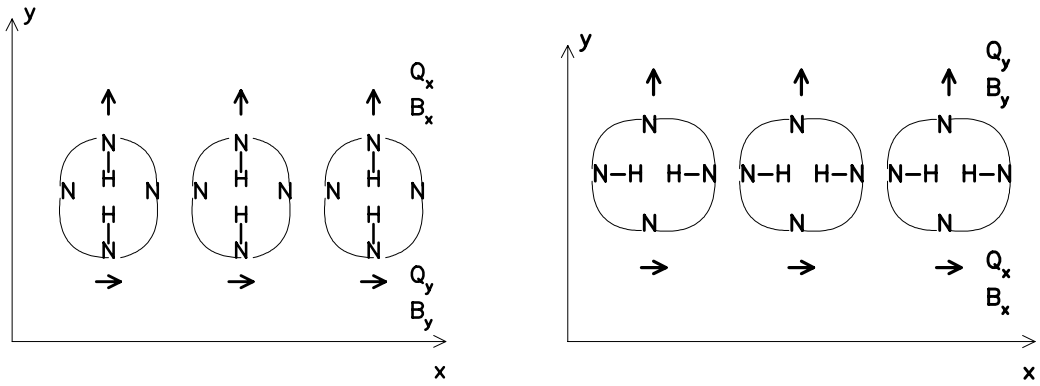

Abbildung 5.15: Anordnung der Übergangsdipolmomente von x- und y-polarisierten Übergängen in einer linearen Anordnung von Porphyrinmolekülen. Links liegen die y-polarisierten linear hintereinander, rechts die x-polarisierten Übergänge.

In einem Fall befinden sich die Verbindungsachsen der inneren H-Atome parallel zueinander (Abb. 5.15 links) , im anderen Fall sind sie linear hintereinander gereiht (Abb. 5.15 rechts). Aufgrund der senkrechten Anordnung von den Q_x/B_x- und den Q_y/B_y-Übergangsmomenten bilden einmal die x-Übergängen eine J-Aggregat entsprechende Anordnung, was gleichzeitig die parallele Stapelung der y-Übergängen wie in einem H-Aggregat bewirkt. Im anderen Fall sind die Q_y-Übergangsmomente linear wie in einem J-Aggregat und die Q_x-Übergangsmomente wie in einem H-Aggregat angeordnet. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß Fluoreszenz nur aus der unteren Bandkante von J-Aggregaten möglich ist, so ergeben sich folgende Emissionseigenschaften.

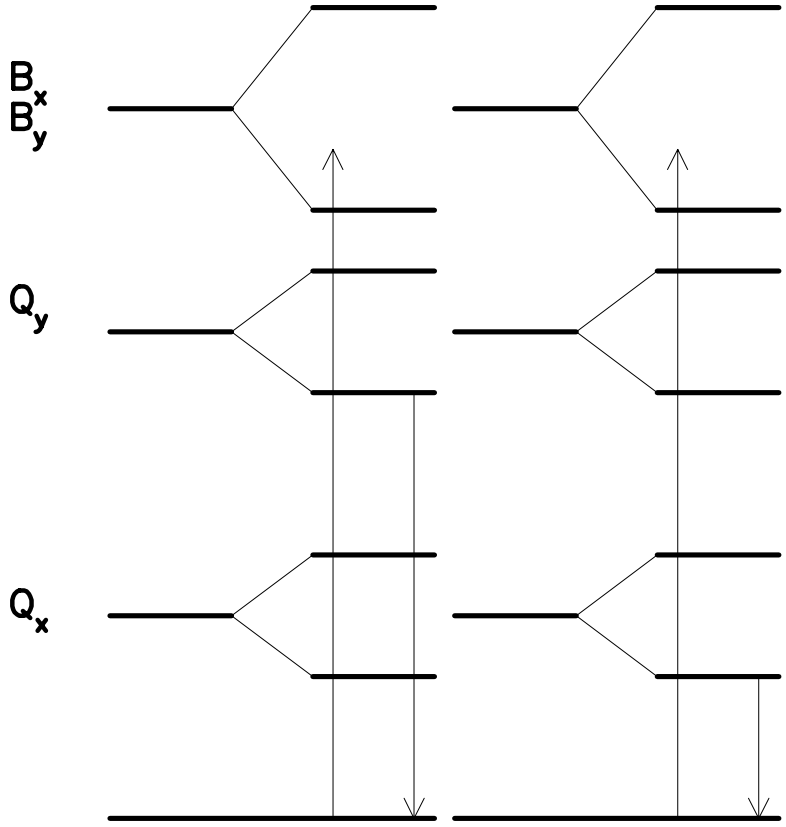

Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge in einer linearen Aggregation von Porphyrinen. Rechts findet die Emission aus dem Bereich der unteren Bandkante des Q_x-Zustände statt. Links erfolgt die Emission aus der unteren Bandkante der Q_y-Zustände, was sich aus der J-Aggregate Anordnung der y-polarisierten Übergänge ergibt (Abb. 5.15 links).

Bei linearer Anordnung der Q_x-Übergangsmomente erfolgt die Fluoreszenz wie gewohnt aus dem untersten angeregten Niveau. Sind die Q_x-Übergangsmomente hingegen parallel angeordnet, so ist keine Emission aus dem untersten angeregten Niveau möglich, was typisch für H-Aggregate ist. Stattdessen sind die Q_y-Übergangsmomente linear angeordnet und folglich kann Fluoreszenz aus deren unteren Bandkante erfolgen. Diese Anordnung öffnet somit einen neuen Kanal für Emission. Aufgrund der höheren Oszillatorenstärken solcher Übergänge können diese in Konkurrenz zu strahlungslosen Deaktivierungsprozessen stehen und somit an Intensität gewinnen. Die Herleitung der Emissionseigenschaften aus dem Modell von elektronisch höher angeregten Zuständen vermag einerseits die in allen Spektren vorhandene hypsochrome Fluoreszenz und andererseits speziell das Verschwinden der Q_x-Banden im Fall der 10^{-13} M Lösung zu erklären.

5.4 Aggregate in UV/Vis-Spektren von TTP

Die Beobachtungen in höher konzentrierten Lösungen mögen ein feineres Bild von den komplexen Verhältnissen der vorliegenden Formen von Aggregaten liefern. Das Fluoreszenzspektrum von der 10^{-5} M Lösung TTP in Aceton (Abb. 3.2) zeigt eine hypsochrom zu der starken Q_x-Emission gelegene Lumineszenz. Im zugehörigen UV/Vis-Spektrum erscheint eine schwächere Absorption zwischen der vierten Q-Bande und der Soret-Bande. Die weitergehende Analyse des UV/Vis-Spektrums von TTP aus Abbildung 3.2 erfolgt durch das viermalige Differenzieren des selbigen. Dadurch lassen sich insbesondere Anzahl und Lagen von zusätzlichen Übergängen erkennen (Abb. 5.17).

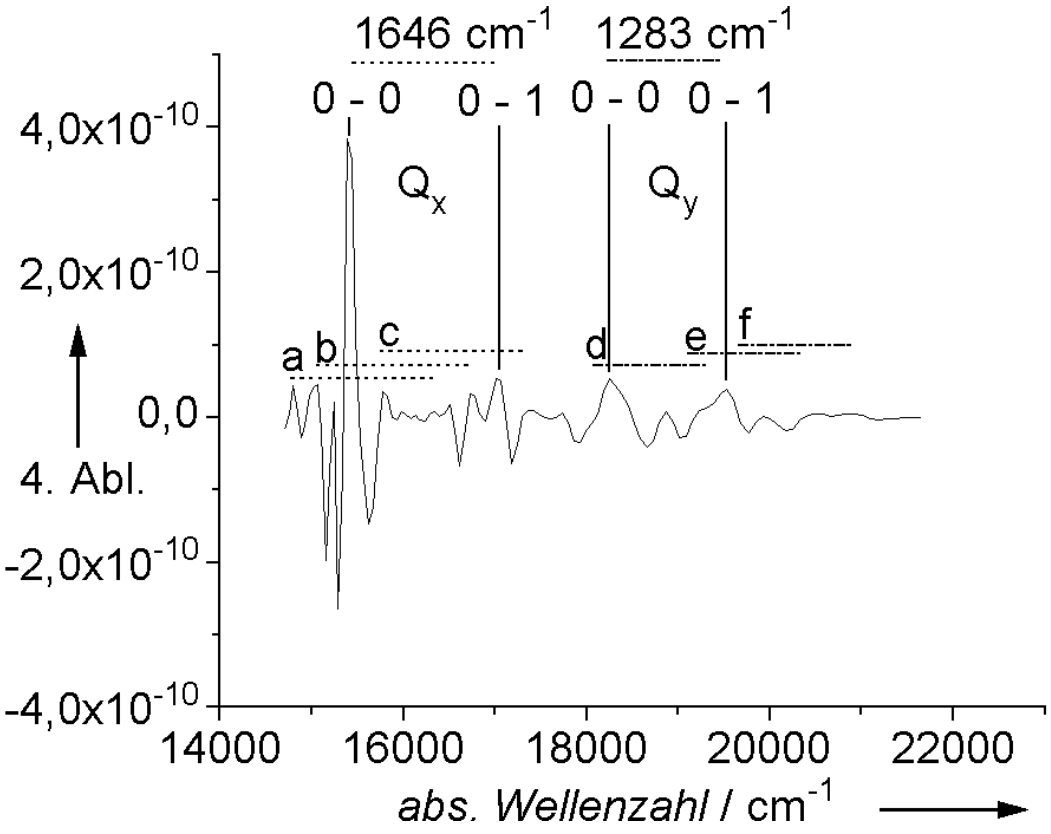

Abbildung 5.17: Viertes Derivativspektrum des UV/Vis-Spektrum von TTP in Aceton

Um die Maxima der Q-Banden herum, insbesondere der 0-0 Q_x-Bande, liegen einige neu auftretende Übergänge. Der 0-0- und der 0-1-Übergang der Q_x-Bande sind mit 1646 cm^{-1} voneinander getrennt. Diese charakteristische Progression wiederholt sich dreimal, zweimal (a,b) von der rotverschobenen und einmal (c) von der blauverschobenen Seite des 0-0-Übergangs. Der 0-0- und der 0-1-Übergang der Q_y-Bande sind mit 1.283 cm^{-1} voneinander getrennt. Von der bathochrom liegenden Schulter (d) geht dieselbe Progression aus. Deren

Maximum befindet sich wiederum auf der bathochromen Seite des 0-1-Übergangs. Die Differenzierung des UV/Vis-Spektrums zeigt, daß die Aggregatbande bei 20.833 cm^{-1} aus zwei Banden bei 20.491 und 20.920 cm^{-1} besteht. Diese wiederum lassen sich mittels einer 1.283 cm^{-1} Progression von der bathochromen (e) bzw. hypsochromen (f) Seite der 0-1-Q_y-Bande zuordnen. Die Analyse des UV/Vis-Spekrums zeigt sowohl eine Vielzahl von Progressionen, die von Aggregaten kommen, als auch die gleichzeitige Anwesenheit von J-(a,b,d,e) sowie H-Aggregaten (c,f).

Eine vergleichbare Komplexität an vorliegenden Aggregaten wird auch bei den Aceton-Wasser Mischungen deutlich. Bei genauerer Analyse der Bande (Abb. 5.18), die der rotverschobenen Soret-Bande des Aggregates zugeordnet wird, erkennt man weitere einzelne Komponenten. Das zweite und vierte Derivativspektrum liefern übereinstimmend insgesamt fünf darunterliegende Banden. So zeigt es sich, daß das Maximum bei 22.124 cm^{-1} aus zwei Banden besteht. Sie liegen bei 22.026 und 22.422 cm^{-1}. Dem anderen weniger rotverschobenem Maximum bei 23.364 cm^{-1} folgt eine Schulter bei 24.038 cm^{-1}. Die Verschiebungen sind einmal 327 sowie 664 cm^{-1}. Es liegen verschiedene Formen oder Größen von J-Aggregaten vor, wie der große spektrale Unterschied der Hauptmaxima zeigt. Die weiteren Aufspaltungen der Hauptmaxima zeigen feinere Änderungen der geometrischen Einstellungen oder der Umgebungseinflüsse an.

Am bathochromen Fuß der Soret-Bande liegt eine weitere intensive Bande bei 21.368 cm^{-1}. Die Lage des Maximums des Fluoreszenzanregungsspektrum der 10^{-13} molaren Lösung befindet sich auffallend genau an der gleichen Stelle. Es handelt sich hierbei wohl um einen Typ von J-Aggregat, der in der 10^{-13} molaren Lösung ausschließlich gebildet wird. Die Bandenanalyse aus der Abbildung 5.18 vermag die Intensitäten der Übergänge wiederzugeben. Daraus erhält man eine Halbwertsbreite des am meisten rotverschobenen Übergang von 1.150 cm^{-1}. Die Halbwertsbreite des Fluoreszenzanregungsspektrums weist einen vergleichbaren Wert von 930 cm^{-1} auf. Die Differenz von etwa 200 cm^{-1} in der Halbwertsbreite mag vor allem von der Bandenalayse herrühren, da wesentlich schwächere Banden in diesen Bereich unberücksichtigt bleiben.

Die Derivativspektren und die Bandenanalyse klären die Struktur der rotverschobenen Soret-Bande auf und dienen zur Zuordnung. Schon die Breite dieser Bande läßt auf eine Vielzahl von verschiedenen Typen von J-Aggregaten schließen. Am bathochromen Fuß befinden sich noch weitere schwächere Übergänge. Bemerkenwert ist die Bande mit dem Maximum bei 21.368 cm^{-1}. Dieses korrespondiert mit dem Maximum des Fluoreszenzanregungsspektrums. Dies liefert einen weiteren Hinweis auf eine bestimmte Form von J-Aggregat, die in der

Aceton-Wasser-Mischung als eine unter vielen auftritt und in der 10^{-13} molaren Lösung in Aceton ausschließlich.

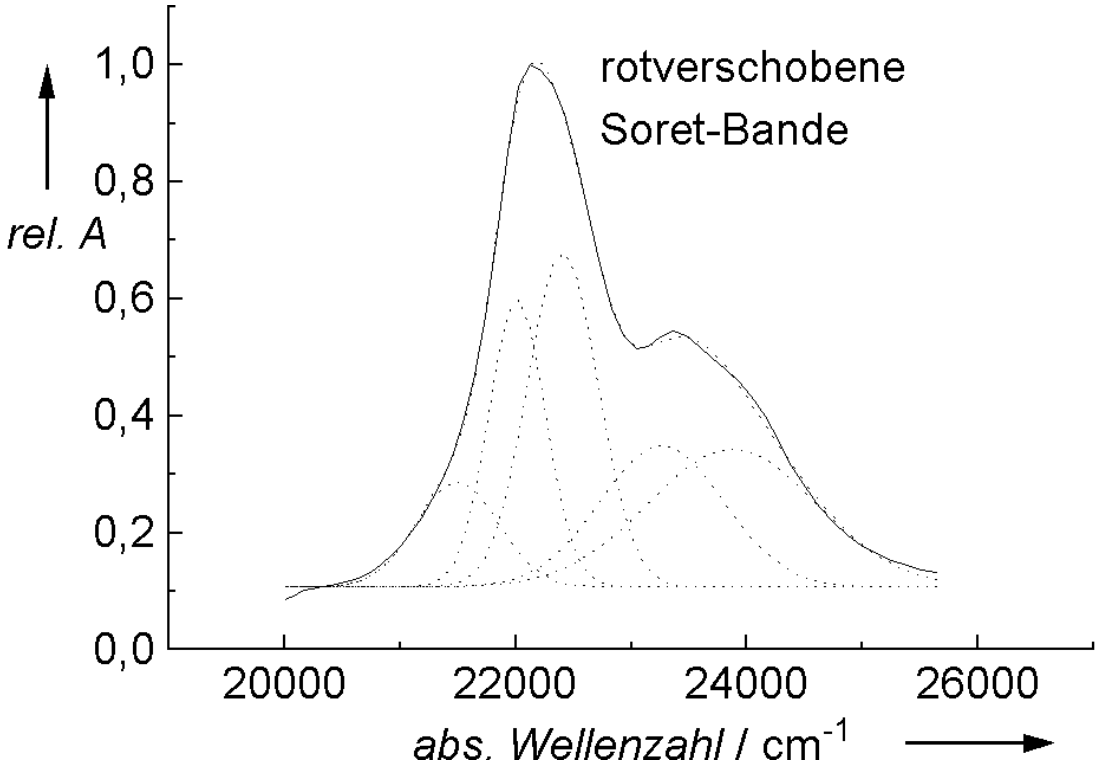

Abbildung 5.18: Bandenanalyse (gestrichelt) der rotverschobenen Soret-Bande (durchgezogen) von TTP in der Aceton-Wasser Mischung

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die Emissionseigenschaften von Porphyrinen und Porphyrinen bei Anwesenheit von einem Carotinoid. Es treten dabei neuartige Lumineszenzen auf, deren Ursprung der Bildung von Komplexen aus Porphyrinen zugeordnet wird. Die starke Konzentrationsabhängigkeit der untersuchten Emissionen liefert Einblicke in bestehende Wechselwirkungen der Porphyrine untereinander, wie sie in der Lösung vorliegen.

Bei Verdünnung einer acetonischen Lösung des Porphyrins TTP unterhalb von 10^{-8} M beobachtet man eine ausgesprochen nicht-lineare Intensität der Q_x-Emission, die den Monomeren zugeschrieben wird. Mit vergleichbarer Intensität erscheinen breite strukturlose Fluoreszenzen, die sich blauverschoben zu der Q_x-Emission befindet. In der Abfolge weiterer Verdünnungsschritte beobachtet man Zuwächse an Q_x-Emission bei gleichzeitiger Abnahme der breiten Fluoreszenz. Dies läßt sich mit schrittweiser Verkleinerung und Reorganisation von Porphyrinaggregaten erklären. Solche Vorgänge zeigen auch dynamischen Charakter und können durch sich zeitlich verändernde Emissionen verfolgt werden. Zeitlich stationäres Verhalten frisch präparierter Lösungen werden typischerweise innerhalb von etwa zwei Stunden erreicht. Während dieses Zeitraumes treten dabei erstaunliche Änderungen in der Intensität sowie den spektralen Lagen der sich mit der Zeit verändernden Fluoreszenzen auf. Weiterhin kann dieser Emission bei TTP in 10^{-13} M Lösung einer neu erscheinenden korrespondierenden Absorptionsbande zugeordnet werden, welche über ein Fluoreszenzanregungsspektrum erhalten worden ist. Daraus ergibt sich ein Bild über die gesonderte Form von Aggregaten in Lösung. Weitere Verdünnungen bewirken zum Teil nur graduelle Änderungen an Intensität beider weiterhin auftretenden Formen von Fluoreszenzen. Man beobachtet also Wechselwirkungen und zeitlichen Dynamiken zwischen Aggregaten und Monomeren bis zu einer Konzentration von 10^{-19} M. Des weiteren zeigt sich daran die offensichtlich starke Kompensation der zu erwartenden Intensitätsabnahme durch Verdünnung sowie andererseits die hohen Raten der Löschprozesse in den in Lösung vorliegenden Komplexen.

Zur weiteren Charakterisierung der Aggregate von TTP werden Lösungsmittelgemische von Wasser und Aceton im Verhältnis von eins zu eins verwendet. Durch die Erhöhung der Polarität der Umgebung induziert man eine Zusammenlagerung der Porphyrinmoleküle, was über die Rotverschiebung der Absorptionsübergänge gut im UV/Vis-Spektrum beobachtet werden kann. Bei direkter Anregung solcher neu auftretender Aggregatübergänge erscheinen Emissionen, die bezüglich ihrer spektralen Lage und Verlaufes analog zu denen in rein

acetonischen Lösungen sind. Die gute Vergleichbarkeit liefert wertvolle Hinweise über den Ursprung der neu auftretenden breiten Fluoreszenzen. Selbst im Vergleich zu Aceton polareren Lösungsmittelgemisch bestehen weiterhin Wechselwirkungen zwischen Monomeren und Aggregaten. Das bedeutet, daß trotz drastischer Lösungsumgebung Monomere bei den verschiedenen Konzentrationen vorliegen. Dies zeigt sich anhand der Verdünnungsreihen, wobei sowohl die Q_x-Emission als auch die hypsochrom verschobene breite Fluoreszenz weiterhin auftreten.

Andere Auswirkungen von Komplexierung auf die Fluoreszenz von Porphyrinen verdeutlicht sich bei Anwesenheit eines zusätzlichen Chromophors wie zum Beispiel eines Carotinoids. Die Veränderung durch das Carotinoid besteht einerseits in der Erhöhung der Porphyrinfluoreszenz durch Energietransfer im Sinne einer verstärkten Übertragung von Anregungsenergie. Andererseits zeigt sich in vielen Fällen ein Quenchen der Q_x-Emission des Porphyrins. Aus der Konzentrationsabhängigkeit dieser Prozesse erkennt man den bestimmenden Einfluß der Assoziatbildung auf das Verhältnis von Fluoreszenzverstärkung sowie –löschung. Die spektralen Eigenschaften des Porphyrins und des Carotinoids sowie des Carotinoporphyrins liefern dabei die grundlegenden Voraussetzungen für die Möglichkeit zum Energietransfer. Das quantitative Verhältnis der stattfindenen Prozesse hingegen wird durch die Eigenschaften der Assoziate und deren Wechselwirkung in Lösung stark verändert. Untersuchungen der verzögerten Fluoreszenz zeigen das Vorliegen von Komplexen beim Carotinoporphyrin Carpor bis zu einer Konzentration von mindestens $5*10^{-8}$ M. Der lineare Zusammenhang zwischen der Intensität der verzögerten Fluoreszenz und der Konzentration liefert die direkte Beobachtung von den im Konzentrationsbereich untersuchten Clustern sowie deren die Emission bestimmenden Einfluß.

Zum weiteren Verständnis der konzentrationsabhängigen Intensität der Emissionen wird ein Modell entwickelt, das die in Lösung stattfindenen Prozesse in vier Beiträge untergliedert. Diese beschreiben den intramolekularen Energietransfer, das linear mit der Konzentration eingehende Quenchen von Probe sowie Referenz. Stärkere Wechselwirkung der Probe mit der Umgebung in Lösung und im Assoziat wird durch eine quadratische Quenchkonstante wiedergegeben. Das Modell liefert somit ein genaues Bild der in Lösung stattfindenden Prozesse bei den unterschiedlichen Konzentrationen. Ferner vermag es den Beitrag zu ermitteln, den man als eigentlichen Energietransfer versteht, der dem Molekül Carpor sowie der Mischung des Carotinoids Car und des Porphyrins Por aufgrund der spektralen Eigenschaften der einzelnen Moleküle innewohnen.

Mit diesem Modell läßt sich ebenso die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz bei an nicht kovalent gebundenen System von Car und Por beschreiben. Auch hier erhält man einen Wert für eine intramolekulare Energietransferkonstante, die einer starken Komplexierung von Car und Por in Aceton zugeschrieben werden kann. Diese liegt höher als bei Carpor selbst, was durch das effektivere Quenchen der Fluoreszenz auch experimentell gezeigt werden kann. Gründe dafür bestehen in günstigeren geometrischen Anordnungen mit kleineren Abständen als bei Carpor. Kraftfeldrechnungen liefern Modellvorstellungen für die geometrischen Anordnungen dieser Komplexe. Ein Vergleich der intramolekularen Energietransferkonstante aus dem Modell mit der Ratenkonstante für den Energietransfer nach Förster ergibt bei Carpor einen um etwa viereinhalb Größenordnungen kleineren Wert. Während man nach Förster einen Energietransfer vom S_2- sowie S_1-Zustand zum Porphyrin hin ermittelt, erhält man aus dem entwickelten Modell keine Aussagen zur Art des Mechanismus. Konformationsanalysen von Carpor und deren Einfluß auf den Energietransfer nach Förster zeigen eine eher geringere Wirkung. Dies liegt einerseits an vergleichsweise kleinen Abstandsänderungen zwischen den Zentren beider Chromophore. Andererseits bewirken die beiden Tautomere des Porphyrins einen geometrisch mittelnden Einfluß auf die relative Anordnung der Übergangsdipolmomente zwischen Car und Por. Aus im Vergleich zum TTP analogen Emissionen und deren zeitlich veränderliches Erscheinen lassen sich bei Carpor Aggregationen ableiten, die über die Porphyrineinheit ablaufen.

In der Arbeit wird ein Modell entwickelt, was eine Erklärung für die hypsochrom verschobenen Emissionen in Porphyrinaggregaten liefert. Es basiert auf der Anwendung der Exzitonentheorie, die die Kopplung von Übergangsdipolmomenten bei in bestimmter Weise fest angeordneten Molekülen beschreibt. Das Modell berücksichtigt die Tatsache, daß die Fluoreszenz aus unteren Zuständen in Bändern von J-Aggregaten möglich ist. Ferner gibt es im Fall von Porphyrinen aufgrund der orthogonalen Anordnung von Q_x- und Q_y-Übergängen zwei verschiedene Formen der Kopplung der Übergangsdipolmomente bei einer linearen Aneinanderreihung von Porphyrinmonomeren. Als Konsequenz davon wird die Emission von Q_y-Zuständen verstärkt, wenn sich diese in einer Anordnung befinden, die J-Aggregaten entsprechen. Die Intensität der Aggregatefluoreszenz um den Konzentrationsbereich von 10^{-13} M läßt sich über einen mit der Konzentration e-funktionalen Anstieg sowie Abfall beschreiben.

Vielfältige Formen und komplexe Verhältnisse von Aggregaten in höheren Konzentrationen lassen sich aus der genauen Analyse der UV/Vis-Spektren erhalten. Die Bandenanalyse der rotverschobenen Soretbande von TTP in der Aceton-Wasser Mischung deckt viele unterschiedlich stark verschobene Aggregate auf. Eine Form davon erscheint bei der gleichen

energetischen Lage und spektralen Breite wie diejenige bei der 10^{-13} M Lösung von TTP in Aceton, was einen weiteren Hinweis auf die Aggregate in rein acetonischen Lösungen liefert. Im UV/Vis-Spektrum von TTP in Aceton werden durch die Derivativspektren viele gleichzeitig vorliegende Formen von J- und H-Aggregaten gezeigt. Auf diese mag eine Verdünnung unterschiedlich stark auswirken sowie in bestehende Gleichgewichte einzugreifen. Die Derivativspektren gewähren somit einen Einblick in die Vielfalt der vorliegenden Aggregate, deren Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften bei verdünnten Lösungen dargestellt worden sind.

Die untersuchten Systeme reagieren empfindlich auf ihre unmittelbare Umgebung, was sich in ihren spektralen Eigenschaften der Aggregatefluoreszenz sowie des resultierenden Energietransfers auswirkt. Dadurch stellen sie gewissermaßen molekulare Sonden dar. Die gemachten Beobachtungen werfen grundlegende Fragen zur Struktur von Lösungen auf. Die verwendeten Moleküle erweisen sich für weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht als vielversprechende Kandidaten. Von besonderen Interesse ist dabei sicherlich die Eigenschaften des Energietransfers bei noch kleineren Konzentrationen, als sie hier vorgestellt werden konnten. Aufbauend von den gewonnen Vorstellungen über die Aggregate von Porphyrinen sowie des Energietransfers können weitergehende Experimente geplant werden.

7 Literatur

[1] L. Stryer, *Biochemie*, 4.Aufl., 1. korr. Nachdr., Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, **1999**

[2] D. Voet, Judith G. Voet ; Charlotte W. Pratt, Fundamentals of biochemistry, Wiley, New York, **1999**

[3] *Concise Encyclopedia of Biochemistry*, T. Scott [Hrsg.], Walter de Gruyter, Berlin New York, **1983**

[4] A.L. Lehninger, *Biochemie*, 2.Aufl., 4. Nachdr., VCH, Weinheim, **1987**

[5] A.B. Novihoff, E. Holtzman, *Zellen und Organellen*, BLV Verlagsgesellschaft, München Bern Wien, **1973**

[6] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, **1994**

[7] A.J. Oparin, *Das Leben – Seine Natur, Herkunft und Entwicklung*, G. Fischer, Stuttgart, **1963**

[8] G.Vogel, *dtv-Atlas zur Biologie*, Band 3, 2. Aufl., DTV-Verlag, München, **1985**

[9] H.D. Martin, *Chimia* **1995**, 49, 45-68

[10] M. Goutermann, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 1139-1161

[11] M. Goutermann, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138-163

[12] M. Goutermann, G.H. Wagniere, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, 11, 108-127

[13] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Goutermann, *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, 16, 415-450

[14] C. Rimington, S.F. Mason, O. Kennard, *Spectrochim. Acta* **1958**, 12, 65-77

[15] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, M. Rubio, B.O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 195-203

[16] K. S. Susslick, R.A. Watson, *New J. Chem.* **1992**, 16, 633-642

[17] T.A. Vannelli, T.B. Karpishin, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 340-347

[18] T. Renger, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin **1998**

[19] M. Pineiro, A.L. Carvalho, M.M. Pereira, A.M. d'A. Rocha Gonvales, L. G. Arnaut, S.J. Formosinho, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4(11), 2299-2307

[20] J.W. Owens, R. Smith, R. Robinson, M. Robins, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 279, 226-231

[21] S. Gentemann, C.J. Medforth, T.P. Forsyth, D.J. Nurco, K.M. Smith, J. Fajer, D. Holten *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7363-7368

[22] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24 ,19-33

[23] A.T. Gradyushko, A.N. Sevchenko, K.N. Solovyov, M.P. Tsvirko, *Photochem. Photobiol.* **1970**, 11, 387-400

[24] J.A. Schmidt, A.R. McIntosh, A.C. Weedon, J.R. Bolton, J.S. Connolly, J.K. Hurley, M.R: Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1733-1740

[25] M. Goutermann, G. Khalil, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 53, 88-100

[26] S. Akimoto, T. Yamazaki, I. Yamazaki, A. Osuka, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309 ,177-182

[27] N.C. Maiti, M. Ravikanth, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 101 ,7-10

[28] B.E. Kohler, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 5838-5842

[29] B.S. Hudson, B.E. Kohler, K.Schulten in *Excited States, Vol.6* (Ed. E.C. Lim), Academic Press, New York, **1982**, 66-73

[30] B. E. Kohler in *Carotenoids, Vol. 1B Spectroscopy* (Ed.: G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander) Birkhaeuser, Basel, Boston, Berlin, **1995**, 1-12

[31] N.J. Turro,*Modern Molecular Photochemistry,* Univ. Science Books, Sausalito, CA, **1991**

[32] M. Bienoschek, Dissertation, HHU Düsseldorf **1994**

[33] P.O. Andersen, T. Gillbro, L.Ferguson, R.J. Cogdell, *Photochem. Photobiol.* **1991**, 54, 353-360

[34] P.J. Walla, J. Yom, B.P. Krueger, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem.* B **2000**, 104, 4799-4806

[35] A. Damjanovic, T. Ritz, K. Schulten, Phys. Rev. E 1999, 59, 3293-3311

[36] E.J.G. Peterman, R. Monshouwer, I.H.M. van Stokkum, R. van Grondelle, H. van Amerogen, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 264, 279-284

[37] D. Gust, T.A. Moore, *Adv. Photochem.* **1991**, 16, 1-65

[38] D. Tatman , P.A. Liddell , T.A. Moore, D. Gust, A.L. Moore, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 68(4), 459-466

[39] D. Carbonera, M. diValentin, C. Corvaja, G. Giacometti, G. Agostini, P.A. Liddell, A.L.Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 105(2-3), 329-335

[40] A.A. Krasnovsky, M.E. Bashtanov, N.N. Drozdova, P.A. Liddell, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 102, 157-161

[41] G.D. Scholes, *J. Phy. Chem.* **1996**, 100(26), 10912-10918

[42] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, C. Devadoss, P.A. Liddell, R. Hermant, R.A. Nieman, L.J. Demanche, J.M. DeGraziano, I. Gouni, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3590-3603

[43] K.E. Splan, M.H. Keefe, A.M. Massari, K.A. Walters; J.T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 619-621

[44] M.P. Debreczeny, M.R. Wasielewski, S. Shinoda, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6407-6414

[45] A. Nakano, Y. Yasuda, T. Yamazaki, S. Akimoto, I. Yamazaki, H. Miyasaka, A. Itaya, M. Murakami, A. Osuka, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4822-4833

[46] S.L. Cardoso, D.E. Nicodem, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7, 19-30

[47] S. Shinoda, H. Tsukube, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3757-3762

[48] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Kuciauskas, P.A. Liddell, B.D: Halbert, *J. Photochem. Photobiol. B-Biol.* **1998**, 43, 209-216

[49] M. Kasha, H.R. Rawls, M.A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, 11, 371-392

[50] P.W. Bohn, *Annu. Rev. Phys.* Chem. **1993**, 44, 37-60

[51] A. S. Davidov, *Theory of molecular excitons*, Plenum Press New York, **1971**

[52] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1994**

[53] H. Endres, *Chemische Aspekte der Festkörper-Physik*, Springer, Berlin, **1984**

[54] E.E. Jelley, *Nature* **1937**, 139, 631-632

[55] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 211-219

[56] S. Spitz, Dissertation, Freie Universität Berlin **1999**

[57] H. Fidder, J. Knoester, D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7880-7890

[58] N.C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1528-1538

[59] S. de Boer, D.A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 45-53

[60] F. Mallamace, L.M. Scolaro, A. Romeo, N. Micali, *Phys. Rev. Let.* **1999**, 82, 3480-3484

[61] R.F. Pasternack, C. Fleming, S. Herring, P.J. Collings, J. dePaula, G. DeCastro, E.J. Gibbs, *Biophys. J.* **2000**, 79, 550-560

[62] C. Endisch, J.-H. Fuhrhop, J. Buschmann, P. Luger, U. Siggel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6671-6680

[63] R.F. Khairutdinov, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 761-769

[64] P.J. Collings, E.J. Gibbs, T.E. Starr, O. Vafek, C. Yee, L.A. Pomerance, R.F. Pasternack, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8474-8481

[65] J. Parkash, J.H. Robblee, J. Agnew, E. Gibbs, P. Collings, R.F. Pasternack, J.C. de Paula *Biophys. J.* **1998**, 74, 2089-2099

[66] R.F. Pasternack, P.J. Collings, *Science* **1995**, 269, 935-939

[67] J.C. dePaula, J.H. Robblee, R.F. Pasternack, *Biophys. J.* **1995**, 68, 335-341

[68] R. Purrello, A. Raudino, L.M. Scolaro, A. Loisi, E. Bellacchio, R. Lauceri, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10900-10908

[69] E. Bellacchio, R. Lauceri, S. Gurrieri, L.M. Scolaro, A. Romeo, R. Purrello, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**,120, 12353-12354

[70] R. F. Pasternack, S. Gurrieri, R. Lauceri, R. Purrello, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 7-12

[71] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4128-4139

[72] J.M. Ribó, J. Crusats, F. Sagués, J. Claret, R. Rubires, *Science* **2001**, 292, 2063-2066

[73] D.S. Matteson, J.M. Ribó, J. Crusats, F. Saguès, J. Claret, R. Rubires, *Science* **2001**, 24, 293, 1435

[74] D.L. Akins, H.-R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.***1994**, 98, 3612-3618

[75] S. Knapp, B.W. Huang, T.J. Emge, S. Sheng, K. Krogh-Jespersen, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7977-7978

[76] U. Hofstra, R.B.M. Kochorst, T.J. Schaafsma , *Magn. Reson. Chem.* **1987**, 25, 1069-1073

[77] C. Messerschmidt, A. Schulz, J.P. Rabe, A. Simon, O. Marti, J.H. Fuhrhop, *Langmuir* **2000**, 16, 1299-1305

[78] T. Komatsu, E. Tsuchida, C. Bottcher, D. Donner, C. Messerschmidt, U. Siggel, W. Stocker, J.P. Rabe, J.H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11660-11665

[79] T. Förster, *Ann. Physik* **1948**, 2, 55-75

[80] J.B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**

[81] G.M. Barrow, *Physikalische Chemie*, 6.Aufl., Bohmann, Wien , **1984**

[82] M. Hauser in *Chemie in Stuttgart*, Sonderausgabe Bunsentagung **2001**

[83] G.D. Scholes, X.J. Jordanides, G.R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1640-1651

[84] G.D. Scholes, R.D. Harcourt, G.R: Fleming, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7302-7312

[85] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836-850

[86] S.I. Vavilov, *Z. Physik.* **1929**, 53, 665

[87] F. Perrin, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1924**, 178, 1978

[88] F. Perrin, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1927**, 184, 1097

[89] J.M. Frank, S.I. Vavilov, *Z. Physik.* **1931**, 69, 100

[90] H.-H. Perkampus, *Encyclopedia of spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1995**

[91] T.H. Lowry, *Mechanism and theory in organic chemistry*, 2.Aufl., Harper & Row ,New York, **1981**

[92] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**

[93] A.J. Pesce, C.G. Rosén, T.L. Pasby, *Fluorescence spectroscopy*, Marcel Dekker Inc., New York, **1971**, S. 50-54

[94] H.G.O. Becker (Ed.), Einführung in die Photochemie, 2. Aufl., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, **1983**

[95] Betül Incekara-Fleck, Dissertation in Vorbereitung, HHU Düsseldorf

[96] W. Rauch, K. Kelbert, H. Bettermann, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, 59, 376-378

[97] W. Kiefer, H.J. Bernstein, *Appl. Spectrosc.* **1971**, 25, 609-613

[98] Gaussian 98, Revision A.7,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul,
B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,
R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe,
P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,
C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**

[99] *Spartan 5.0 Manual*, Wavefunction Inc., **1998**

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken.

Herrn Prof. Dr. H. Bettermann möchte ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die überaus engagierte Betreuung meiner Arbeit danken. Dazu gehören insbesondere die zahlreichen gemeinsamen Diskussionen und Ausarbeitung neuer Fragestellungen, die ich mit großem Freiraum bearbeiten konnte. Einen herzlichen Dank möchte ich für den persönlichen Führungsstil aussprechen.

Herrn Prof. Dr. Hans-Dieter Martin danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Die langjährige Zusammenarbeit der beiden Arbeitskreise und das tiefe Interesse an wesensverwandten Fragestellungen haben diese Arbeit stets begleitet.

Dipl.-Chem. Betül Incekara-Fleck möchte ich für die Zusammenarbeit und das gemeinsame Interesse auf dem Gebiet der Carotinoporphyrine danken. Ihr Wunsch Energietransfer zu untersuchen und ihre präparative Arbeit haben diesen Teil der Arbeit erst möglich gemacht.

Meinen Arbeitskollegen Dr. Lars Ulrich und Dr. Oliver Wissdorf möchte ich für die Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima danken.

Dr. Daniel Kleine, Dr. Sandra Stry und Dipl.-Chem. Jörg Lauterbach danke ich für ihre ausgesprochene Hilfsbereitschaft bei alltäglichen Schwierigkeiten des Laboralltags sowie den hilfreichen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern und Kollegen des Lehrstuhls danke ich für die vielen Dinge, die im täglichen Miteinander anfallen, sowie für deren generelle Hilfsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und denjenigen, die den Fortgang dieser Arbeit mit Interesse verfolgt haben.

Alle hier genannten Personen haben ihren Anteil am Gelingen dieser Arbeit.