

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EINFÜHRUNG IN DIE FOTOPHYSIK UND DEN AUFBAU SUPRAMOLEKULARER SYSTEME.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Fotophysikalische Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1.1	Wechselwirkung von Molekülen mit Licht.....	4
2.1.2	Spektroskopische Eigenschaften der Porphyrine .....	10
2.1.3	Bimolekulare Wechselwirkungen .....	14
<b>2.2</b>	<b>Supramolekulare Modellsysteme.....</b>	<b>16</b>
2.2.1	Kovalente Systeme .....	17
2.2.2	Nicht-kovalente Modellsysteme.....	18
	Thermodynamik von Assoziationen .....	18
	Intermolekulare Wechselwirkungen .....	19
	Der hydrophobe Effekt.....	20
	Synkinese an Grenzflächen .....	21
	Nicht-kovalente Modellsysteme in Lösung .....	21
	Nicht-kovalente Systeme an Grenzflächen.....	22
<b>2.3</b>	<b>Untersuchte Systeme und experimentelle Methoden .....</b>	<b>23</b>
2.3.1	Tetra(bicarboxylphenyl)-porphyrin eingebettet in Alkanthiol-Monoschichten.....	23
2.3.2	Tetraethyl-tetrapyridinyl-porphyrin .....	25
2.3.3	Lösungsmittel .....	25
2.3.4	Experimentelle Methoden .....	26
	Stationäre optische Spektroskopie.....	26
	Zeitaufgelöste Methoden .....	28
	Mathematische Methoden .....	28
<b>3</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN AN GEMISCHTEN PORPHYRIN-ALKANTHIOL- MONOSCHICHTEN .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1</b>	<b>Fluoreszenzspektroskopie an Metalloberflächen .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2</b>	<b>Adsorption der Porphyrine auf Goldoberflächen und Einbettung in Alkanthiol-Monoschichten .....</b>	<b>33</b>
3.2.1	Monte-Carlo-Simulation der Porphyrin-Adsorption .....	33
3.2.2	meso-Tetra(isothiocyanatophenyl)-porphyrin/ Oktadekanthiol .....	35
3.2.3	meso-Tetra(bicarboxylphenyl)-porphyrin/ Diamidthiol.....	37
<b>3.3</b>	<b>Fluoreszenzlöschversuche .....</b>	<b>39</b>
3.3.1	Mn- $\beta$ -tetraethyl-tetra(methyl-pyridinyl)-porphyrin .....	40
3.3.2	Mn-meso-tetra(methyl-pyridinyl-phenyl)-porphyrin .....	42
3.3.3	Behandlung mit 1,2-trans-cyclohexandiol .....	44
<b>3.4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>45</b>

<b>4</b>	<b>AGGREGATION IN LÖSUNG .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Photophysikalische Charakterisierung von Tetraethyl-tetrapyridinyl-porphyrin in Lösung .....</b>	<b>47</b>
4.1.1	Ergebnisse der stationären Messungen .....	48
	Deprotonierte Form (Chloroform) .....	48
	Variation des Protonierungsgrads (DMSO:TFA bzw. DMSO:NaOH) .....	51
	Einfluss der Polarität der Lösungsumgebung (DMSO:Wasser-Gemische) ....	55
	Zusammenfassung der stationären Messungen .....	58
4.1.2	Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen .....	58
	Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Messungen .....	59
	Transiente Absorptionsspektroskopie .....	61
4.1.3	Zusammenfassung .....	62
<b>4.2</b>	<b>Zweidimensionale Aggregation in wässriger Lösung .....</b>	<b>62</b>
4.2.1	Methoden zur Erzeugung von TPYP-Flächenaggregaten .....	62
4.2.2	Strukturuntersuchungen an TPYP-Flächenaggregaten .....	63
4.2.3	Strukturmodelle .....	65
<b>4.3</b>	<b>Fotophysikalische Eigenschaften des Flächenaggregats .....</b>	<b>66</b>
4.3.1	Verfolgung des Aggregationsprozesses mittels stationärer Methoden .....	66
4.3.2	Ergebnisse der stationären Messungen .....	70
	Stationäre Absorption und Fluoreszenz .....	70
	Stationäre Fluoreszenzanisotropie .....	72
	Singulett-Sauerstoff-Lumineszenz .....	73
4.3.3	Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen .....	73
	Zeitaufgelöste Fluoreszenz-Messungen .....	73
	Zeitaufgelöste Fluoreszenzanisotropie-Messungen .....	76
<b>4.4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>78</b>
<b>5</b>	<b>DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNG IN ZWEIDIMENSIONALEN FARBSTOFF-ANORDNUNGEN .....</b>	<b>82</b>
<b>5.1</b>	<b>Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für bimolekulare Wechselwirkung im Aggregat .....</b>	<b>83</b>
<b>5.2</b>	<b>Anwendung auf einige Spezialfälle .....</b>	<b>86</b>
5.2.1	Ein Übergangsdipol pro Molekül, identische Moleküle .....	87
5.2.2	Mehrere Übergangsdipole pro Molekül, identische Moleküle .....	87
5.2.3	Nicht identische Moleküle .....	89
<b>5.3</b>	<b>Energetisch entartete Zustände .....</b>	<b>89</b>
5.3.1	Energetisch entartete Zustände bei Kopplung zweier Übergangsdipole .....	90
5.3.2	Energetische Entartung im Eigenwertspektrum .....	94
<b>5.4</b>	<b>Bimolekulare Wechselwirkungspotentiale .....</b>	<b>95</b>
<b>5.5</b>	<b>Spezifika zweidimensionaler Anordnungen .....</b>	<b>98</b>
5.5.1	Aufstellen der Wechselwirkungsmatrix .....	98
5.5.2	Aggregat-Geometrien .....	99
	Rechteckiges Gitter .....	99
	Rhomboides Gitter .....	99
5.5.3	Konvergenz der Rechnung .....	100

<b>5.6 Berechnung für bestimmte Aggregat-Geometrien .....</b>	<b>103</b>
5.6.1 Rechteckiges Gitter.....	103
Ein Übergangsdipol pro Molekül.....	104
Bx-By-Kopplung.....	107
Q-B-Kopplung.....	110
5.6.2 Rhomboide Gitter .....	115
Ein Übergangsdipol je Molekül.....	116
Bx-By-Kopplung.....	118
<b>5.7 Zusammenfassung.....</b>	<b>119</b>
 <b>6 EIN MODELL FÜR DAS ZWEIDIMENSIONALE FARBSTOFFAGGREGAT .....</b>	 <b>121</b>
6.1 Molekularmechanische Modellierung der Aggregate aus Tetraethyl- tetrapyridinyl-porphyrin.....	121
6.1.1 Monomere und Dimere.....	122
6.1.2 Stapel- und Flächenaggregate .....	124
6.2 Modellierung des Grundzustandsabsorptionsspektrums von Tetraethyl- tetrapyridinyl-porphyrin.....	127
6.2.1 Bandenanalyse der Grundzustandsabsorptionsspektren .....	127
Monomere .....	127
Aggregate .....	129
6.2.2 Berechnung der exzitonischen Verschiebungen.....	131
6.2.3 Exzitonische Verschiebungen im B-Banden-Bereich .....	132
6.2.4 Exzitonische Verschiebungen im Q-Banden-Bereich .....	136
6.2.5 Modellierung des stationären Fluoreszenzanisotropie-Spektrums .....	139
6.3 Zusammenfassung .....	140
 <b>7 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	 <b>143</b>
 <b>8 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	 <b>148</b>
 <b>ANHANG</b>	