

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 EINFÜHRUNG IN DIE FOTOPHYSIK UND DEN AUFBAU SUPRAMOLEKULARER SYSTEME.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 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 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 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 UNTERSUCHUNGEN AN GEMISCHTEN PORPHYRIN-ALKANTHIOl- MONOSCHICHTEN .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Fluoreszenzspektroskopie an Metalloberflächen .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 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/ Diamidithiol.....	37
<b>3.3 Fluoreszenzlöschversuche .....</b>	<b>39</b>
3.3.1 Mn-β-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 Zusammenfassung .....</b>	<b>45</b>

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

<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>
<b>6.1 Molekularmechnische Modellierung der Aggregate aus Tetraethyl-tetrapyrindinyl-porphyrin.....</b>	<b>121</b>
6.1.1 Monomere und Dimere .....	122
6.1.2 Stapel- und Flächenaggregate .....	124
<b>6.2 Modellierung des Grundzustandabsorptionsspektrums von Tetraethyl-tetrapyrindinyl-porphyrin.....</b>	<b>127</b>
6.2.1 Bandenanalyse der Grundzustandabsorptionsspektren .....	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
<b>6.3 Zusammenfassung .....</b>	<b>140</b>
<b>7 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>143</b>
<b>8 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>148</b>

## ANHANG