

Kapitel 5

Ausblick

5.1 Übertragung der Ergebnisse auf biologische Systeme

Photosynthetische Bakterien haben im allgemeinen nicht die Möglichkeit, sich wie höhere Pflanzen dem Sonnenlicht entgegenzurecken. Sie besetzen die biologischen Nischen mit geringem Lichtangebot im oberflächennahen Erdboden oder in Gewässern [Olson, 1998]. Dabei müssen sie sich mit dem Licht zufriedengeben, das ihnen die Pflanzen und Algen übrig lassen. Sie stehen daher unter dem hohen Evolutionsdruck, eine effiziente Nutzung geringer Lichtmengen zu entwickeln. Bei geringem Lichtangebot ist es sinnvoll, die Photonen über eine große Fläche einzusammeln und die Energie zu wenigen zentralen Reaktionszentren zu transportieren. Dies erfolgt über sogenannte Antennensysteme.

Die Struktur eines Teils (LH2) des Antennensystems der Bakterien *Rhodospseudomonas acidophila* ist seit 1995 bekannt, nachdem es Mc Dermott et al. gelungen war, an einem Einkristall mittels Röntgenbeugung die Elektronendichte in 2,5 Å Auflösung zu errechnen [Mc Dermott, 1995]. Danach ist die Struktur von LH2 im wesentlichen ein Ring aus 18 Chlorophyllmolekülen. In Analogie und in Einklang mit elektronenmikroskopischen Bildern wird angenommen, daß der innere Teil des Antennensystems (LH1) als Ring aus 32 Chlorophyllmolekülen das Reaktionszentrum (RC) des Photosystems umschließt. Eine Anregung, die, wie in Abb. 5.1.1 dargestellt ist, auf einem äußeren Ring (LH2) durch Absorption eines Photons entsteht, kann sich als delokalisiertes Exziton mit hoher Lebensdauer entlang des Ringes bewegen. An den Kontaktstellen zwischen zwei Ringen wechselt das Exziton mit ausreichender Wahrscheinlichkeit auf den Nachbarring, bis es auf dem energetisch etwas niedriger gelegenen 32er-Ring eingefangen wird, von wo aus es seine Energie an das Reaktionszentrum abgibt [Wu, 1998].

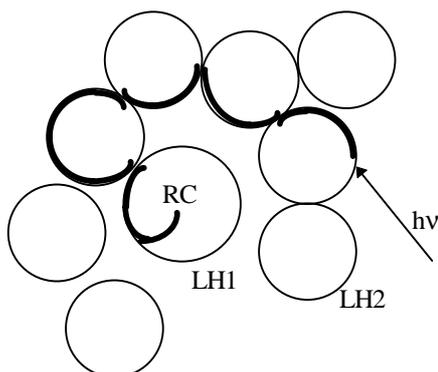


Abb. 5.1.1: Modell eines Antennensystems photosynthetischer Bakterien. Der Weg der Anregungsenergie nach Absorption des Photons ($h\nu$) über das Antennensystem zum Reaktionszentrum (RC) ist als dicke Linie gekennzeichnet.

Dieses anschauliche Modell wirft unter anderem zwei Fragen auf: erstens, warum benutzen die höheren Pflanzen nicht auch ein vergleichbares hochorganisiertes Antennensystem, das die Photonen so effektiv über eine große Fläche einsammeln kann? Und zweitens, warum besteht das Antennensystem nicht aus länglichen Ketten von Molekülen wie zum Beispiel in Abb. 5.1.2 dargestellt, die einen direkteren Weg der Anregung zum Reaktionszentrum erlauben als das in Abb. 5.2.1 abgebildete System aus ringförmigen Antennen?

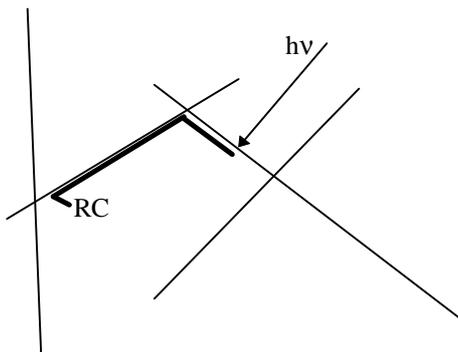


Abb. 5.1.2: Hypothetisches Antennensystem aus linearen Aggregaten anstelle der Ringe in Abb. 5.1.1. Der Weg der Anregungsenergie (dicke Linie) von der Absorption des Photons ($h\nu$) bis zum Reaktionszentrum (RC) kann direkter ausfallen als in Abb. 5.1.1.

Viele Argumente werden diskutiert, warum die höheren Pflanzen nur ein weniger hochorganisiertes Antennensystem mit unterschiedlicher Anregungsdelokalisation entwickelt haben. Eines geht davon aus, daß mit der Delokalisierung der Exzitonen auf den Antennen die Wahrscheinlichkeit steigt, daß zwei aufeinandertreffende Exzitonen sich gegenseitig vernichten. Sie bilden dann einen hochangeregten Zustand, der sehr schnell in den Grundzustand relaxieren kann (sog. Annihilation). Durch die ungerichtete Bewegung des Exzitons auf den äußeren Ringen (LH2), bis es zufällig auf dem energetisch niedrigeren inneren Ring (LH1) gefangen wird, ist die Wahrscheinlichkeit einer Annihilation noch erhöht. Da die Annihilationsrate dem Quadrat der Lichtintensität proportional wächst, ist sie wegen des geringen Lichtangebotes für die Bakterien kaum ein Problem. Die höheren Pflanzen jedoch recken ihre Blätter dem Licht entgegen. Entsprechend ist für die Photosynthese der ganze Bereich von sehr großer bis zu geringer Photonendichte abzudecken. Um Annihilation bei großem Lichtangebot zu verhindern ist es für die Pflanzen sinnvoll, die Anregungsenergie innerhalb ihres Antennensystems auf wenige Pigmente lokalisiert zu halten und möglichst gerichtet über viele Abwärtsstufen zum Reaktionszentrum zu bewegen. Dies ist im Photosystem der Pflanzen durch kleine Gruppen von koppelnden Pigmenten (LHC II) [Kühlbrandt, 1994], sowie durch verschiedene Proteinumgebung unterschiedliche Energien

dieser Gruppen realisiert [Schubert, 1997], auf denen die Anregungen deshalb lokalisieren [Trinkunas, 1997]. Auf den gekoppelten Pigmenten wird die Anregungsenergie treppenförmig weitergeleitet, bis an der untersten Stufe im Reaktionszentrum eine Ladungstrennung eingeleitet wird.

Gegen das in der zweiten Frage vorgeschlagene Antennensystem aus langen Molekülketten spricht, daß lineare J-Aggregate eine hohe optische Übergangsrate zwischen dem Grundzustand und dem Zustand niedrigster Energie ($k=0$) haben (Abschnitt 2.2). Jede Anregung auf dem Aggregat relaxiert schnell in diesen Zustand (Abschnitte 2.4 und 4.5). Ein solcher superradianter ($k=0$) Zustand ist zur Energieleitung ungeeignet, da in diesem Fall die hohe Fluoreszenzrate in Konkurrenz zur Photosynthese steht. Dagegen wäre der nächst höherenergetische ($k=1$) Zustand sehr gut für eine Energieleitung geeignet, da er stärker delokalisiert ist und eine geringere Fluoreszenzrate hat. Außerdem ist eine Übertragung von einem Aggregat auf das Nachbaraggregat im ($k=1$) Zustand leichter möglich, da dessen Übergangsdipolmoment frei in der Ebene senkrecht zur Aggregatachse liegt (siehe Abschnitt 2.2). So können die ($k=1$) Zustände zweier sich kreuzender Aggregate parallel ausgerichtet sein, was für die ($k=0$) Zustände nicht der Fall ist. Wie Messungen der Fluoreszenzanisotropie in Abschnitt 3.6 zeigen, sind Anregungen auf TDBC/C8-Aggregaten im ($k=1$) Zustand in der Lage, zwischen Bereichen unterschiedlicher Aggregatorientierung zu migrieren, während dies für Anregungen im ($k=0$) Zustand nicht der Fall ist.*)

Für Energiesammelsysteme sind also lineare J-Aggregate weniger geeignet, da in ihnen der Zustand niedrigster Energie ($k=0$) praktisch die gesamte Oszillatorstärke auf sich vereinigt. In zirkularen Aggregaten besteht dagegen, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, die Möglichkeit, die Oszillatorstärke auf den nächst höherenergetischen ($k=1$) Zustand zu beschränken, wenn die Übergangsdipolmomente in der Ringebene liegen ($\beta=0$ in Abb. 2.3.1 bzw in Abb. 3.9.2). Genau dieser Fall ist in den Antennen der photosynthetischen Bakterien realisiert [Sauer, 1996; Owen, 1997].

*) An den Aggregaten des TDBC/C8 konnte dies nur für tiefe Temperaturen gezeigt werden, da andernfalls die phononeninduzierte Intrabandrelaxation in den ($k=0$) Zustand zu schnell ist. In dem Antennensystem der Bakterien ist die Zahl N der Moleküle pro Ring wesentlich größer als in dem Modell für die Aggregate des TDBC/C8 in Abschnitt 3.9. Infolgedessen liegen nach Gleichung 2.3.14 die Energien des ($k=1$) und des ($k=0$) Zustandes in dem Antennensystem wesentlich dichter beieinander [Owen, 1997], so daß bei Raumtemperatur im thermischen Gleichgewicht beide Zustände bestetzt sind.

5.2 Anwendung zylindrischer Aggregate bei der Nutzung der Solarenergie

Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse eröffnen sich neue Möglichkeiten, die Effizienz bestimmter photovoltaischer Solarzellen wesentlich zu verbessern. In farbstoffsensibilisierten, nanostrukturierten TiO_2 -Solarzellen, die, nachdem es Grätzel und seinen Mitarbeitern gelungen ist, diesen Zellentyp langzeitstabil zu realisieren, Grätzel-Zellen genannt werden [O'Regan, 1991], spielen organische Farbstoffe eine ähnliche Rolle wie in der Fotografie. In beiden Fällen wird in einem Halbleiter (TiO_2 in den Solarzellen bzw. AgBr in der Fotografie) ein Ladungsträger durch Übertragung aus dem optisch angeregten Sensibilisierungsfarbstoff erzeugt. In der in Abb. 5.2.1 dargestellten Grätzel-Zelle werden diese Ladungsträger über eine transparente Arbeitselektrode abgeführt und als elektrischer Strom genutzt.

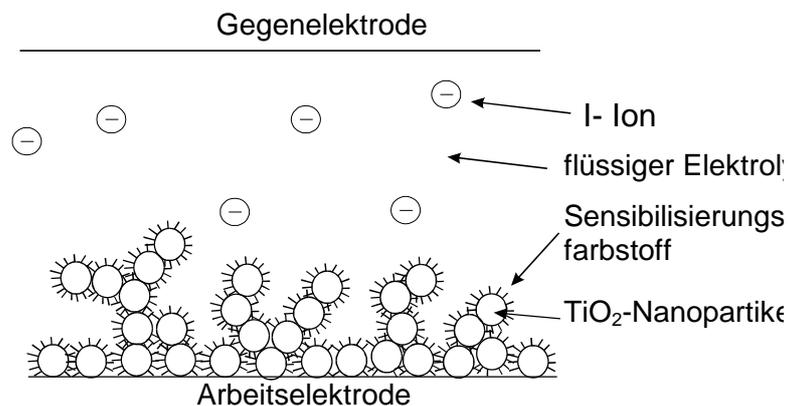


Abb. 5.2.1: Aufbau der nanostrukturierten, farbstoffsensibilisierten TiO_2 -Solarzelle (Grätzel-Zelle)

TiO_2 kann das Sonnenlicht nicht effektiv direkt absorbieren, da es eine zu große Bandlücke hat. Elektronen aus dem angeregten Zustand des Sensibilisierungsfarbstoffes können aber aufgrund seiner relativen Energielage ins Leitungsband des TiO_2 übergehen (siehe Abb. 5.2.2). Durch die Übertragung mehrerer Elektronen entsteht an der Oberfläche des TiO_2 eine Raumladungszone, in der die Leitungselektronen ins Kristallinnere abgedrängt werden und nach Diffusion durch das TiO_2 über die transparente Arbeitselektrode abfließen. Die ionisierten Farbstoffmoleküle ihrerseits werden über eine elektrolytische Jod-Lösung wieder neutralisiert. Die Jod-Ionen diffundieren durch den Elektrolyten und schließen so den Stromkreis zur Gegenelektrode. Das Redoxpotential in dem Elektrolyten liegt niedriger als die Fermienergie im TiO_2 , so daß ein nutzbarer Photostrom fließen kann.

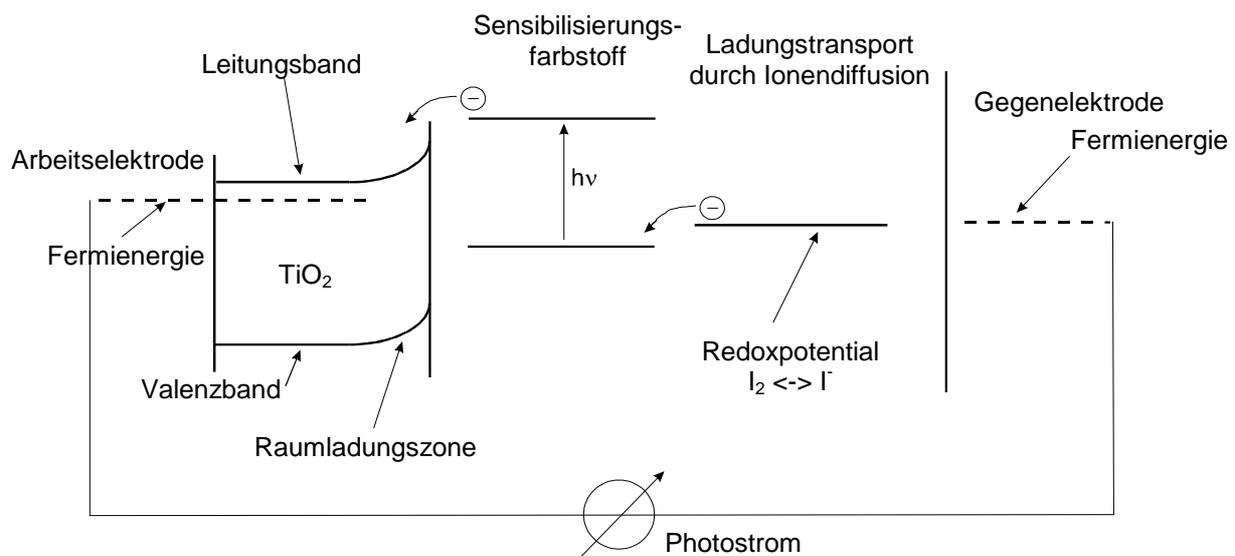


Abb. 5.2.2: Energiediagramm zur Funktionsweise der Grätzel-Solarzelle

Die Farbstoffmoleküle sind in monomerer Form kovalent an der TiO_2 -Oberfläche gebunden. Dadurch läßt sich nur eine Monolage von Farbstoffmolekülen mit einer Dichte von etwa 10^{-7} mol/cm² erreichen. Wird zuviel Farbstoff eingesetzt, kommt es zur unerwünschten Aggregation. Diese führt durch superradiante Zustände (siehe Abschnitt 2.1) zur vermehrten Fluoreszenz und somit zu einer Minderung des Wirkungsgrades der Solarzelle. Um dennoch eine hohe Absorption pro Solarzellen-Fläche zu erreichen, hat man die in Abb. 5.2.1 gezeigten nanostrukturierten Zellen konstruiert, in denen das TiO_2 in Nanopartikeln vorliegt. Dadurch wird die TiO_2 -Oberfläche vergrößert und es kann wesentlich mehr Farbstoff gebunden werden, so daß alles auf die Zelle auftreffende Sonnenlicht absorbiert wird. Zellen dieses Typs werden derzeit zur industriellen Fertigungsreife entwickelt [INAP]. Ein Gesamt-Zellwirkungsgrad von 6-8% kann in diesen Solarzellen erreicht werden. An einzelnen Zellen wurde schon ein Wirkungsgrad von 10% gemessen.

Doch die Nanostruktur der TiO_2 -Partikel hat gegenüber einer ebenen TiO_2 -Kristalloberfläche auch Nachteile für die Funktion der Solarzelle: die Diffusion der Jod-Ionen ist zwischen den Nanopartikeln behindert, so daß das Redoxpotential in der Lösung punktuell unter die Austrittsenergie der Elektronen im Grundzustand des Farbstoffes fallen kann. Dann kommt es entweder zum entgegengesetzten Stromfluß bei dem die Leitungselektronen aus dem TiO_2 in den angeregten Zustand des Farbstoffes zurückfließen, der anschließend in den Grundzustand

relaxiert, oder langfristig zu einer Zerstörung des Farbstoffes. Ein weiteres Problem ist die elektrische Kontaktierung zwischen den TiO_2 -Nanopartikeln. In Bereichen, in denen der Kontakt zur Arbeitselektrode unterbrochen ist, hat die Solarzelle blinde Flecken, auf denen die absorbierten Photonen nicht zum Photostrom beitragen können. Ein drittes Problem liegt darin, daß die Raumladungszone nur auf die Oberfläche der einzelnen Nanopartikel beschränkt ist. Den größten Teil des Weges zum Elektrodenkontakt diffundieren die Ladungsträger im TiO_2 ohne treibende Kraft durch ein elektrisches Feld, was die Rekombination der Elektronen mit Löchern im Valenzband des TiO_2 begünstigt.

Ein großer Fortschritt für die farbstoffsensibilisierten TiO_2 -Solarzellen wäre in Analogie zu den natürlichen Photosynthesystemen der Einsatz eines Antennensystems, das die Photonen absorbiert und als energieäquivalente Exzitonen zu dem Sensibilisierungsfarbstoff transportiert. Dieser könnte dann in einer Monolage auf der entsprechend geringeren Oberfläche des kristallinen TiO_2 sitzen. Zylindrische Farbstoffaggregate bieten sich aufgrund mehrerer Vorteile für dieses Antennensystem an (siehe Abb. 5.2.3). Da sie eine hohe optische Dichte bei einem geringen Raumbedarf haben, lassen sie Platz für die Ionen-Diffusion. Die Stäbchenform ermöglicht darüber hinaus die Überbrückung weiter Distanzen, so daß ein großes Volumen für das Antennensystem genutzt werden kann.

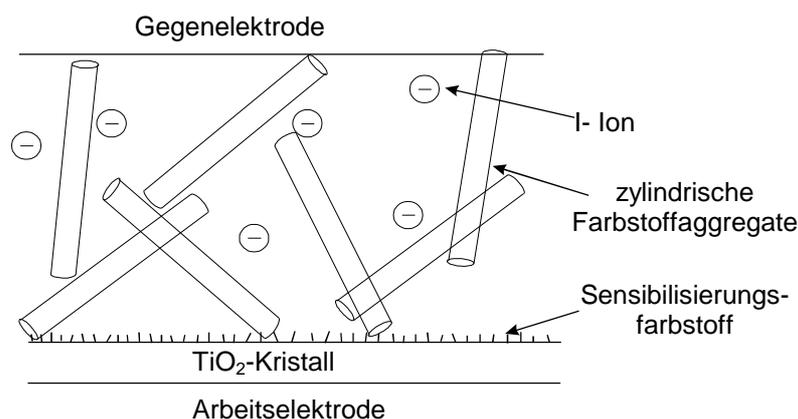


Abb. 5.2.3: Farbstoffsensibilisierte TiO_2 -Solarzelle mit Antennensystem aus zylindrischen J-Aggregaten

Bei der Auswahl der zylindrischen Aggregate muß die Existenz eines superradianten Zustandes vermieden werden. Genau wie im ringförmigen Antennensystem der

photosynthetischen Bakterien muß demzufolge das Übergangsdipolmoment der Einzelmoleküle im Aggregat in der Ringebene, das heißt senkrecht zur Zylinderachse, liegen ($\beta=0$ in Abb. 3.9.2). Diese Aggregate hätten eine einzige, rotverschobene Absorptionsbande mit relativ großer Fluoreszenzlebensdauer. Vermutlich würde die Fluoreszenz dieser hypothetischen Aggregate aus dem energetisch niedriger liegenden ($k=0$) Zustand stattfinden, der an deformierten Positionen im Aggregat ($\beta \neq 0$) ausnahmsweise Oszillatorstärke besitzen könnte. Das gewünschte Farbstoffaggregat wäre dann an einem deutlichen Energieunterschied zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbande zu erkennen. Leider ist unter den bisher synthetisierten TDBC-Derivaten kein solches Aggregat bekannt.