

- [58] A. J. Jones, D. M. Grant u. K. F. Kuhlmann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5013 (1969).
- [59] W. A. Gibbons, J. A. Sogn, A. Stern, L. C. Craig u. L. F. Johnson, Nature 227, 840 (1970).
- [60] G. Del Re, B. Pullman u. T. Yonezawa, Biochim. Biophys. Acta 75, 153 (1963).
- [61] G. Jung et al., in Bearbeitung.
- [62] G. C. K. Roberts u. O. Jardetzky, Advan. Protein Chem. 24, 447 (1970).
- [63] E. M. Bradbury u. C. Crane-Robinson, Nature 220, 1079 (1968).
- [64] C. C. McDonald u. W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6332 (1967); 91, 1513 (1969).
- [65] P. C. Lauterbur, E. J. Runde u. B. L. Blitzer: Proceedings of Magnetic Resonances in Biological Research – An International Conference. Gordon and Breach, New York, im Druck.
- [66] R. Shulman, Biochim. Biophys. Res. Commun. 42, 9 (1971).
- [67] J. J. Rowe, J. Hinton u. K. L. Rowe, Chem. Rev. 70, 1 (1970).
- [68] B. Sheard u. E. M. Bradbury, Progr. Biophys. Mol. Biol. 20, 189 (1970).
- [69] I. Putter et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 64, 1396 (1969).
- [70] K. G. Morallee, E. Nieboer, F. J. C. Rosotti, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, Chem. Commun. 1970, 1132.
- [71] P. C. Lauterbur, Appl. Spectrosc. 24, 450 (1970).
- [72] G. Jung, E. Breitmaier u. W. Voelter, noch unveröffentlicht.
- [73] A. Allerhand, D. W. Cochran u. D. Doddrell, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 67, 1093 (1970).
- [74] D. Doddrell u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4484 (1970).
- [75] I. Morishima, K. Okada, T. Yonezawa u. K. Goto, Chem. Commun. 1970, 1535.
- [76] I. Morishima, T. Yonezawa u. K. Goto, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6651 (1970).
- [77] J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6839 (1970).
- [78] J. I. Kroschwitz, M. Winokur, H. J. Reich u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5927 (1969).
- [79] R. Price, unveröffentlicht.
- [80] M. Tanabe, T. Hamasaki, H. Seto u. L. Johnson, Chem. Commun. 1970, 1539.
- [81] G. Englert u. A. Saupe, Z. Naturforsch. 19a, 161 (1964).
- [82] G. R. Luckhurst, Österr. Chem.-Ztg. 68, 113 (1967).

Systeme aus monomolekularen Schichten – Zusammenbau und physikalisch-chemisches Verhalten

Von Hans Kuhn und Dietmar Möbius^[*]

Systeme aus monomolekularen Schichten können Funktionseinheiten bilden, welche Eigenschaften entfalten, die den Einzelschichten fehlen. So findet z. B. bei UV-Bestrahlung ein Energieübergang von einer Sensibilisator-(S-)Schicht auf eine Acceptor-(A-)Schicht statt, der sich durch Fluoreszenz von A zu erkennen gibt. S und A können Cyaninfarbstoffe sein. Monomolekulare Schichten lassen sich vielfältig manipulieren und zu neuartigen Systemen zusammensetzen; nach der Energieübertragungsmethode kann geprüft werden, ob der gewünschte Aufbau tatsächlich vorliegt. Die Schichtaufbautechnik eignet sich auch zur Untersuchung der Desaktivierung angeregter Moleküle; ein interessantes Beispiel ist die spektrale Sensibilisierung des photographischen Prozesses.

1. Aufbau organisierter Systeme von Molekülen mit Monoschichten als Bauelementen

Durch Zusammenfügen von Molekülen in vorgeplanter Anordnung sollten sich Funktionseinheiten in molekularen Dimensionen aufbauen lassen. Solche Systeme, die besondere, durch die Anordnung bedingte Eigenschaften haben, sind als Modelle für biologische Strukturen oder als Werkzeuge mit molekulardimensionierten Bauelementen interessant. Ihre Herstellung erfordert es, für den Bereich zwischenmolekularer Bindungen Methoden zu entwickeln, wie sie dem Chemiker für das planmäßige Verknüpfen von Hauptvalenzen zur Verfügung stehen.

Man kann an mehrere Wege denken, diesem weitgesteckten Ziel zuzustreben. Eine Möglichkeit besteht darin (Abb. 1), eine monomolekulare Schicht von Molekülen A auf einen Träger zu bringen, diese Schicht mit einer monomolekula-

ren Schicht der Moleküle B zu überdecken und auf diese Schicht wiederum monomolekulare Schichten der Moleküle C, D usw. zu bringen. So müßten sich einfache, organisierte Systeme von Molekülen ergeben, die in der Richtung senkrecht zur Schicht eine geplante Ordnung im molekularen Bereich haben.

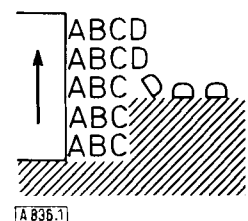


Abb. 1. Zusammenbau von monomolekularen Filmen der Moleküle A, B, C, D.

Monomolekulare Fettsäurefilme können durch Spreiten auf einer Wasseroberfläche hergestellt werden^[1]. Dazu bringt man eine Lösung der Fettsäure auf die Wasseroberfläche. Das Lösungsmittel verdampft, und die auf der Wasseroberfläche zurückgebliebenen Fettsäuremoleküle

[*] Prof. Dr. H. Kuhn und Dr. D. Möbius
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg

werden zu einer dichtgepackten Schicht zusammengesoben. Jedes Molekül steckt die hydrophile Carboxygruppe ins Wasser; die gestreckten, senkrecht zur Schicht gerichteten Paraffin-Zickzackketten sind durch zwischenmolekulare Kräfte aneinander gebunden. Diese Schichten kann man auf einen Glasträger übertragen^[2].

Da sich Funktionseinheiten aus verschiedenartigen Komponenten zusammensetzen, kann mit Fettsäureschichten allein keine molekulare Funktionseinheit entsprechend der

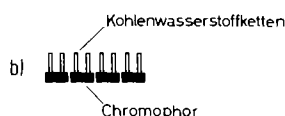
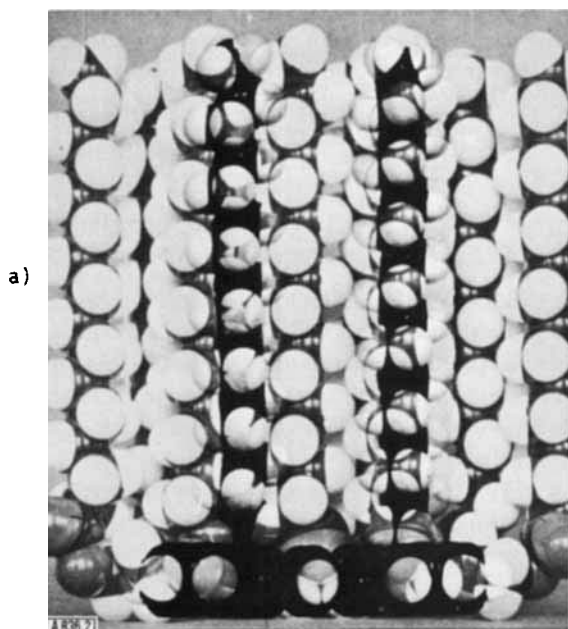
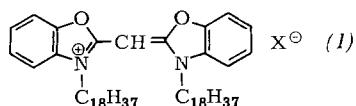


Abb. 2. a) Modell einer gemischten Schicht aus Farbstoff (1) und Arachidat. Die Stearylketten des Farbstoffmoleküls bilden zusammen mit den Arachidatmolekülen eine dichtgepackte Schicht. b) Symbol für eine solche Schicht (die Arachidatmoleküle werden weggelassen).

eingangs skizzierten Aufgabenstellung realisiert werden. Der Einbau von Farbstoffmolekülen in monomolekulare Schichten^[3] ermöglicht dagegen, komplexe Systeme nach Plan aufzubauen. Der Cyaninfarbstoff (1) besitzt zwei lange Paraffinsubstituenten und einen hydrophilen Chromophor. In einer Mischschicht mit einer langkettigen Fettsäure, z. B. Arachinsäure ($C_{19}H_{39}COOH$), sind die Paraffinsubstituenten des Farbstoffes aufgrund der Wechselwirkung mit den Paraffinketten der Fettsäure fest in die Schicht eingebaut (Abb. 2). Der hydrophile Chromophor steckt im Wasser. Diese Mischschicht wird schematisch in der in Abbildung 2b bezeichneten Weise unter Weglassung der Fettsäure dargestellt.

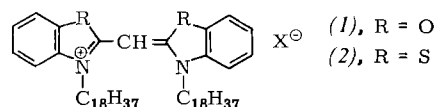


mophor. In einer Mischschicht mit einer langkettigen Fettsäure, z. B. Arachinsäure ($C_{19}H_{39}COOH$), sind die Paraffinsubstituenten des Farbstoffes aufgrund der Wechselwirkung mit den Paraffinketten der Fettsäure fest in die Schicht eingebaut (Abb. 2). Der hydrophile Chromophor steckt im Wasser. Diese Mischschicht wird schematisch in der in Abbildung 2b bezeichneten Weise unter Weglassung der Fettsäure dargestellt.

2. Energieübertragung in Schichtsystemen

2.1. System aus Sensibilisator S und Acceptor A als molekulare Funktionseinheit

Durch Aufziehen von Farbstoff-Mischschichten und Fettsäureschichten auf geeignete Träger lassen sich Schichtsysteme aufbauen. Abbildung 3 zeigt schematisch den Querschnitt durch ein solches Schichtsystem. Auf eine Glasplatte (Objektträger) wurden als Unterlage zunächst einige Arachinsäureschichten gelegt. Darauf wurde über zwei Drittel der Fläche (Abschnitte 1 und 2) eine Schicht des Farbstoffs (1) (S) und über das letzte Drittel (Abschnitt 3) eine reine Arachinsäureschicht aufgezogen. Abschnitt 1 belegte man anschließend mit einer Arachinsäureschicht und die Abschnitte 2 und 3 mit fünf Arachinsäureschichten.



Auf das Ganze wurde abschließend eine Mischschicht mit dem ebenfalls paraffinsubstituierten Cyaninfarbstoff (2) (A) gebracht.

Zur Kontrolle, daß sich ein solcher Schichtaufbau nicht durch Umordnungsprozesse verändert, ist eine Meßmethode erforderlich, mit der im Bereich um 50 Å der Abstand zwischen den Schichten von S und A bestimmt werden kann.

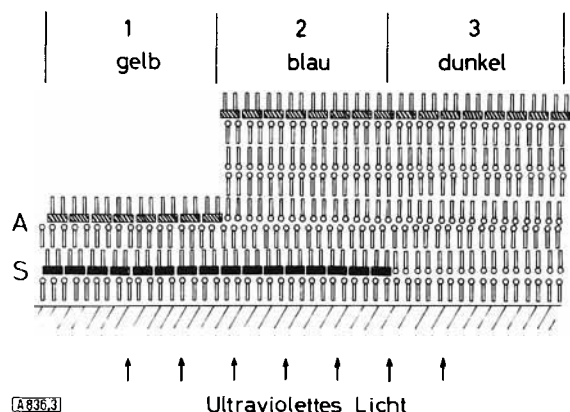


Abb. 3. Querschnitt eines Systems von Schichten der Farbstoffe (1) (S) und (2) (A) auf einem Glasträger. Das System wird mit ultraviolettem Licht bestrahlt, das nur von S absorbiert wird. Zone 1 (Chromophore von S und A im Abstand 50 Å): Energieübertragung von S nach A, gelbe Fluoreszenz von A. Zone 2 (S und A in 150 Å Abstand): blaue Fluoreszenz von S. Zone 3 (S fehlt): keine Fluoreszenz. Bei Bestrahlung mit blauem Licht, das von A absorbiert wird, zeigen alle drei Zonen die gelbe Fluoreszenz von A.

Eine solche Methode ist durch den Perrin-Försterschen Energieübergang zwischen Farbstoffmolekülen^[4] gegeben. S ist ein Farbstoff, der im Ultravioletten absorbiert und blau fluoresziert, A absorbiert blau und fluoresziert gelb. Wird nun das System mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so absorbiert S das Licht. Im Abschnitt 2, wo A und S weit entfernt sind, sollte die blaue Fluoreszenz von S auftreten. Im Abschnitt 1, wo der Abstand zwischen A und S 50 Å beträgt, sollte der Energieübergang nach A statt-

finden und Farbstoff A statt S fluoreszieren. Wir erwarten also eine gelbe Fluoreszenz. Im Abschnitt 3 sollte keine Fluoreszenz auftreten, da S nicht vorhanden ist und A das ultraviolette Licht nicht absorbiert. Das wird tatsächlich festgestellt^[3, 5].

Das System im Abschnitt 2.1 ist ein Beispiel einer einfachen molekularen Funktionseinheit. Die im geringen Abstand festgehaltenen Moleküle S und A haben eine Eigenschaft, die bei keinem der einzelnen Moleküle angetroffen wird: Bei Anregung mit ultraviolettem Licht fluoreszieren sie gelb. Die Einheit, bestehend aus den zusammenwirkenden Molekülen S und A, übt eine Funktion aus, die keiner ihrer Teile allein für sich ausüben kann, nur das aus beiden Molekülen bestehende System als Ganzes.

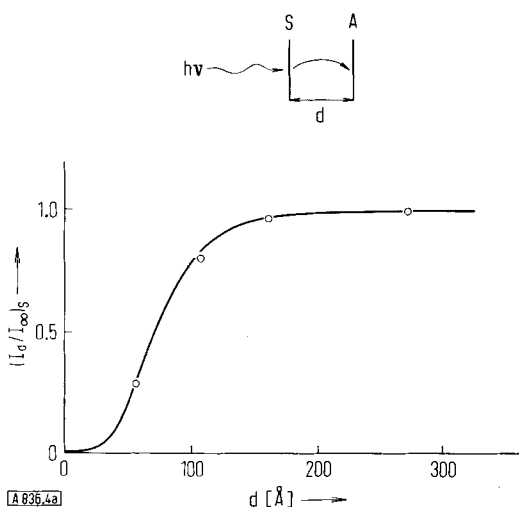


Abb. 4a. System von Schichten der Farbstoffe S (1) und A (2) im Abstand d. Intensität der Fluoreszenz von S aufgetragen gegen d; die Kurve folgt Gl. (1) mit $d_0 = 73 \text{ \AA}$.

Der Effekt kann quantitativ verfolgt und die Perrin-Förstersche Theorie bestätigt werden^[3]. Umgekehrt kann aus der guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment auf das Vorhandensein der geplanten Ordnung im Schichtgefüge geschlossen werden, und es lassen sich also eine störende Diffusion der Farbstoffmoleküle und Löcher in den Schichten ausschließen. In Abbildung 4a ist die Fluoreszenzintensität des Sensibilisators (I_d) als Ordinate gegen den Abstand d zwischen Sensibilisator- und Aczeptorschicht als Abszisse aufgetragen^[3]. Bei kleinem Abstand ist die Fluoreszenz gelöscht, die Fluoreszenzintensität also Null; mit wachsendem Abstand nimmt sie zu. Die Kurve ergibt sich aus der Försterschen Theorie. Sie folgt der Beziehung

$$(I_d/I_\infty)_S = [1 + (d_0/d)^4]^{-1} \quad (1)$$

mit $d_0 = 73 \text{ \AA}$. Die Meßpunkte liegen auf der berechneten Kurve. Für den Parameter d_0 gilt:

$$d_0 = \alpha \cdot (\lambda/n) \cdot (q \cdot A_s)^{1/4} \quad (2)$$

In dieser Beziehung ist α ein sterischer Faktor, der von der Orientierung der Übergangsmomente von Sensibilisator und Acceptor abhängt; im hier betrachteten Fall –

Übergangsmomente von S und A in der Schichtebene statistisch verteilt – ergibt sich der Wert $\alpha = 0.0975$ ^[6]. Ferner sind in Gl. (2) λ die Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums von S, n der Brechungsindex des Mediums (1.50 für Cadmiumarachidatschichten), q die Quantenausbeute der Fluoreszenz von S, A_s die Absorption der Aczeptorschicht (1-Transmission) bei der Wellenlänge λ . Im Fall einer breiten Fluoreszenzbande von S ist für A_s der Ausdruck

$$A_s = \int_0^\infty f(v) A(v) (v_0/v)^4 dv$$

einzusetzen. Hier ist $f(v)$ die Verteilungsfunktion des Quantenspektrums der Fluoreszenz von S, normiert nach

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1$$

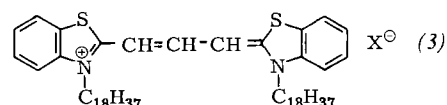
$A(v)$ die Funktion der Absorption der Aczeptorschicht und v_0 die Frequenz des Fluoreszenzmaximums von S.

Der Parameter d_0 ist demnach um so größer, je besser die Fluoreszenzbande von S und die Absorptionsbande von A überlappen und je größer die Quantenausbeute q der Fluoreszenz des Sensibilisators bei Abwesenheit des Acceptors ist. Aus dem experimentellen d_0 -Wert ergibt sich im betrachteten Falle (Abb. 4a) der Wert $q = 0.6$. Diese Größe q ist die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Fluoreszenzlichtquants durch ein Molekül, das sich in dem Anregungszustand befindet, aus dem die Fluoreszenz erfolgen kann. q ist eine sonst relativ schwer zugängliche Größe, die zwischen 1 und dem Wert der Größe q' liegen muß, wobei q' das Verhältnis zwischen der Zahl der von der Farbstoffschicht pro Zeiteinheit als Fluoreszenzlicht emittierten Quanten zur Zahl der von der Farbstoffschicht pro Zeiteinheit absorbierten Quanten ist.

In den früheren Arbeiten über den Energieübergang wurde zwischen q' und q nicht unterschieden, also $q' = q$ gesetzt. Diese Übereinstimmung wird in Schichtsystemen nicht immer festgestellt. Man findet Fälle, in denen sich q' und q deutlich unterscheiden^[7].

2.2. System aus Sensibilisator S, Primäracceptor A und Sekundäracceptor A'

In Abbildung 4b sind die Ergebnisse für ein Dreiersystem aufgetragen^[8]. Als Sensibilisator S und Primäracceptor A fungieren dieselben Farbstoffe (1) bzw. (2) wie im vorigen Beispiel; der Sekundäracceptor A' ist der Farbstoff (3), dessen Absorptionsbande an der Stelle der Fluoreszenzbande von A liegt, der also nach der Perrin-Försterschen Theorie als Acceptor für die Anregungsenergie von A dient. Die Anregungsenergie, die von S nach A übertragen wird, sollte also weiter zum Sekundäracceptor A' übergehen.



In Abbildung 4b ist die Fluoreszenzintensität des Primäracceptors A in Abhängigkeit vom Abstand d' zwischen den

Schichten A und A' aufgetragen. Bei geringem Abstand d' wird die Anregungsenergie vollständig auf den Sekundär-acceptor A' übertragen, und die Fluoreszenz des Primär-acceptors A ist gelöscht. Bei großem Abstand d' ist die

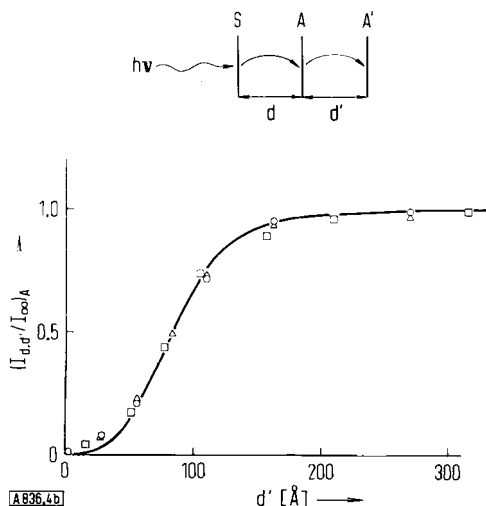


Abb. 4b. System von Schichten der Farbstoffe S (1), A (2) und A' (3) im Abstand d bzw. d'. Intensität der Fluoreszenz von A aufgetragen gegen den Abstand d' zwischen den Chromophoren von A und A'. Der Abstand d von S und A beträgt 3 Å (Quadrat), 27 Å (Dreiecke) und 54 Å (Kreise). Die durchgezogene Kurve folgt Gl. (1) mit $d_0 = 83$ Å.

sensibilisierte Fluoreszenz von A nicht gelöscht. Die Punkte liegen auf der berechneten Kurve. Das gilt für verschiedene Werte des Abstandes d zwischen Sensibilisator S und Primäracceptor A.

3. Untersuchung der Struktur von Schichtsystemen mit der Energieübertragungsmethode

3.1. Bestimmung der Dicke einer Zellmembran

Die Dicke der Membran getrockneter roter Blutkörperchen beträgt nach Röntgenstreuungsmessungen 80–85 Å^[9]. Die Dicke kann daher nach der Energieübergangsmethode, die für diesen Abstandsbereich besonders geeignet ist, gut bestimmt werden^[10]. Dazu wurde zunächst ein System mit einer fluoreszierenden Schicht des Farbstoffs (1) in verschiedenen Abständen über einer dünnen, auf einem Glasobjektträger aufgedampften Goldschicht unter dem

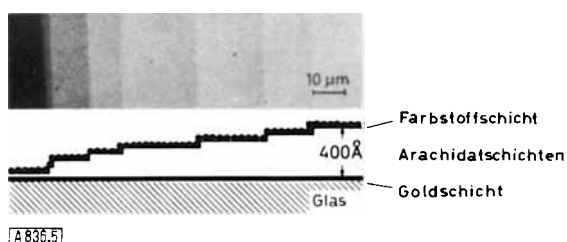


Abb. 5. Mikroskopische Photographie der Fluoreszenz einer Schicht des Farbstoffs (1), die sich in von links nach rechts zunehmendem Abstand von einer aufgedampften Goldschicht befindet; darunter Schema des Schichtsystems. Starke Löschung der Fluoreszenz bei kleinen Abständen infolge Energieübergangs.

Mikroskop beobachtet. Abbildung 5 zeigt eine Photographie der Fluoreszenz des Cyaninfarbstoffs (1). Deutlich ist die Zunahme der Fluoreszenz mit zunehmendem Abstand von der Goldschicht (Acceptor) zu sehen.

In Abbildung 6 ist die Fluoreszenz eines Schichtsystems mit eingebauter Zellmembran gezeigt. Solche Zellmembranen erhält man durch Hämolyse von Erythrocyten. Die Fluoreszenzintensität der Farbstoffschicht über der Zellmembran ist infolge des vergrößerten Abstandes zur Goldschicht deutlich erhöht. Ein Vergleich mit der Fluoreszenz-

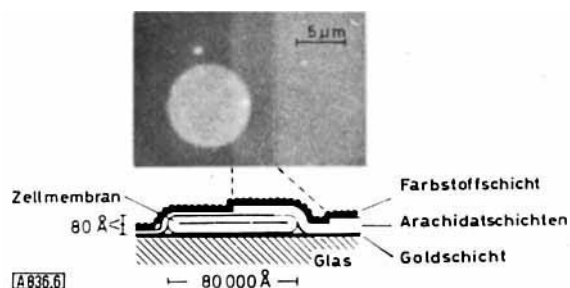
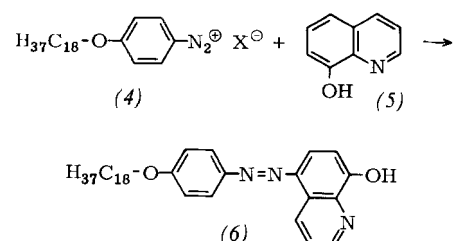


Abb. 6. Mikroskopische Photographie der Fluoreszenz einer Schicht des Farbstoffs (1) über dem unten skizzierten System mit der Membran eines Erythrocyten. Über der Erythrocytenmembran ist die Fluoreszenz infolge des größeren Abstandes zu der als Acceptor wirkenden Goldschicht stärker als in den benachbarten Zonen.

intensität der Farbstoffschicht in genau definierten Abständen von der Goldschicht ergab für die Dicke einer Membran 80 Å^[10]. Aus der Tatsache, daß ein Schichtsystem in molekularen Kontakt mit einer biologischen Membran gebracht werden kann, ergeben sich neue Einwirkungsmöglichkeiten eines organisierten Systems auf den Ablauf biologischer Prozesse.

3.2. Diffusion durch Schichtsysteme

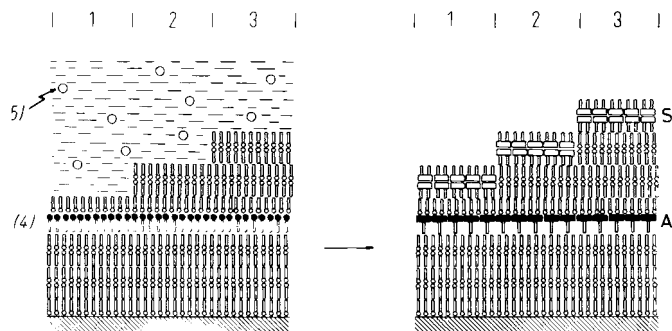
Kleine Moleküle können leicht durch ein Schichtsystem diffundieren. So bildet sich z. B. eine völlig homogene Schicht des Azofarbstoffs (6) aus einer in ein System eingebauten Schicht des Diazoniumsalzes (4), nachdem die Kupplungskomponente (5) eindiffundiert ist und mit dem Salz (4) reagiert hat^[11].



Mit der Methode des Energieübergangs läßt sich leicht feststellen, ob ein über dem Diazoniumsalz aufgebautes Schichtsystem durch einen derartigen Vorgang gestört wird oder unverändert bleibt.

Dazu baut man das in Abbildung 7 links gezeigte System auf. In Teil 1 befindet sich nur eine Schicht von Cadmiumarachidat über den Diazoniumsalz (4), in Teil 2 sind es drei Schichten und in Teil 3 fünf Schichten. Das Schicht-

system wird in die Lösung der Kupplungskomponente (5) getaucht, und der Azofarbstoff (6) (A) bildet sich in den drei Teilen der Probe mit gleicher Geschwindigkeit. Anschließend wird über das System eine Schicht des Farbstoffs (1) (S) gelegt (Abb. 7, rechter Teil).



[A 836.7]

Abb. 7. Kupplungsreaktion nach Diffusion der Kupplungskomponente (5) durch das über dem Diazoniumsalz (4) liegende System aus einer Arachidatschicht (Zone 1), drei (Zone 2) und fünf (Zone 3) Arachidatschichten. Nach der Reaktion wird das Schichtsystem durch Aufbringen einer Schicht von Farbstoff (1) (S) und Messung der Fluoreszenzlöschung von S geprüft. Der Test zeigt, daß die Kupplungskomponente ohne Störung des Schichtsystems eindiffundieren kann.

Die Fluoreszenz dieser Farbstoffschicht wird in Teil 1 infolge des Energieübergangs zur gebildeten Azofarbstoffschicht fast vollständig, in Teil 2 stark und in Teil 3 nur schwach gelöscht. Daraus ist zu schließen, daß die Struktur des Schichtsystems durch die Diffusion kleiner Moleküle nicht verändert wird.

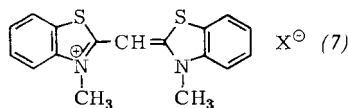
Im Gegensatz zur raschen Diffusion kleiner Moleküle durch Schichtsysteme ist zu erwarten, daß größere Moleküle, z. B. Farbstoff-Ionen, nicht in ein Schichtsystem eindringen, sondern an der Oberfläche des Systems haften bleiben. Neben der bisherigen Möglichkeit, organisierte Systeme durch Übereinanderlagern monomolekularer Filme zu gewinnen, hätte man dann die Möglichkeit, solche Systeme durch Adsorption von Molekülen an eine monomolekulare Schicht zu erhalten (Abb. 8).



[A 836.8]

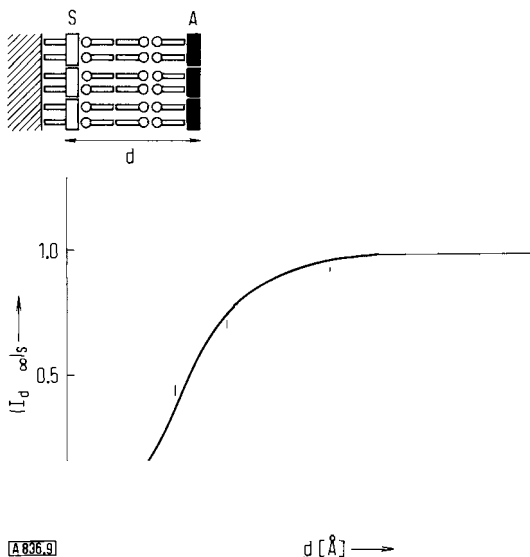
Abb. 8. Bildung eines Systems von Schichten der Moleküle A und B durch Adsorption von B aus dem Substrat an einen gespreiteten monomolekularen Film von A.

Zur Untersuchung der Adsorption von Farbstoffmolekülen wird eine Schicht des Farbstoffs (1) (S) mit wenigen Cadmiumarachidatschichten bedeckt und das System in eine 10^{-5} M Lösung des Farbstoffs (7) getaucht. Die an die



Oberfläche des Systems adsorbierte Schicht von (7) löscht die Fluoreszenz der eingebauten Farbstoffschicht.

In Abbildung 9 ist die Fluoreszenzintensität des Farbstoffs (1) gegen den Abstand d aufgetragen^[12]. Die experimentellen Werte stimmen gut mit den berechneten überein.



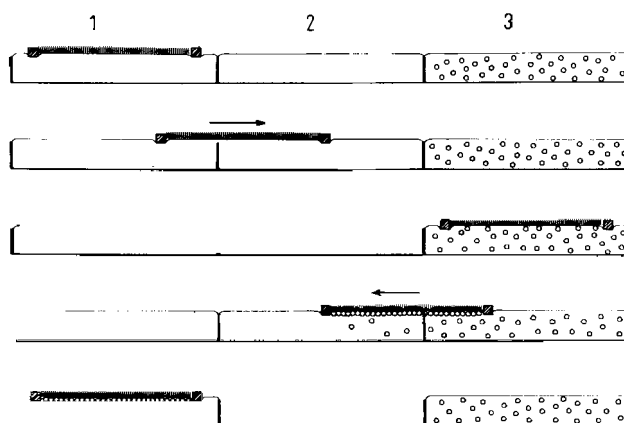
[A 836.9]

Abb. 9. Aufbau eines Systems aus einer Schicht des fluoreszierenden Farbstoffs S (1) und Deckschichten von Arachidat nach Adsorption des Farbstoffs A (7) aus wässriger Lösung. Es wurde die Fluoreszenzintensität $(I_a/I_x)_s$ der Schicht von S gegen den Abstand d zwischen den Chromophoren von S und A aufgetragen. Die durchgezogene Linie folgt dem Abstandsgesetz für Energieübergang [Gl. (1)] mit $d_0 = 64 \text{ Å}$.

Ein Eindringen der adsorbierten Acceptor-moleküle hätte eine stärkere Löschung der Sensibilisatorfluoreszenz zur Folge gehabt, weil die Acceptor-moleküle (7) näher an die Sensibilisatorschicht herangekommen wären. Dies ist in Systemen mit Cadmiumstearat- anstelle von Cadmiumarachidatschichten tatsächlich der Fall. Man findet eine Löschung der Sensibilisatorfluoreszenz auf 50% bei einem viermal größeren Abstand als zu erwarten ist. In Systemen mit Bariumstearat statt mit Cadmiumstearat können die Farbstoffmoleküle noch leichter in das Schichtsystem eindringen.

3.4. Lipid-Protein-Schichtsysteme nach Adsorption von Proteinen

Die Möglichkeit, organisierte Systeme durch Adsorption von Molekülen an eine monomolekulare Schicht zu er-



[A 836.10a]

Abb. 10a. Legende s. S. 677



Abb. 10. Untersuchung von Lipid-Protein-Filmen. a) Herstellung eines Lipid-Protein-Films. Der Lipid-Film wird auf der Wasseroberfläche von Kompartiment 1 gespreitet und auf die Oberfläche der Proteinlösung in Kompartiment 3 überführt. Nach Adsorption des Protein-Films wird der Lipid-Protein-Film für Untersuchungen auf das proteinfreie Substrat in Kompartiment 1 zurücktransferiert. b) Trog mit sechs Kompartimenten zur Durchführung der beschriebenen Operationen.

halten, ist besonders bei Proteinen wichtig, die man im Hinblick auf biologische Probleme in nicht denaturierter Form in ein Schichtsystem einbauen möchte. Dazu muß

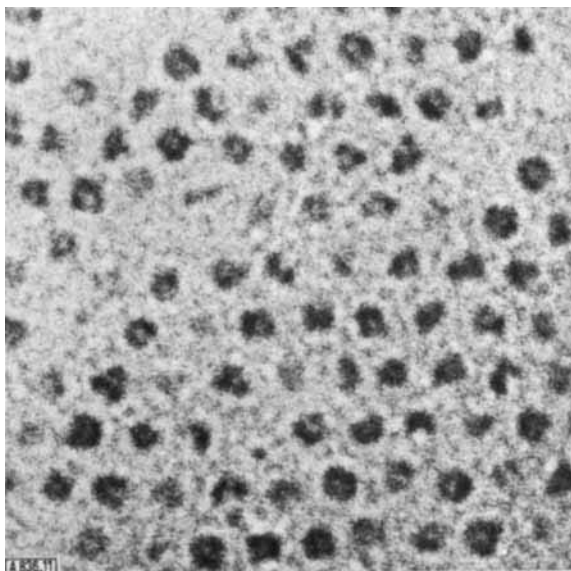


Abb. 11. Lipid-Protein-Filme. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Films von Ferritin adsorbiert an Stearinsäuremethylester/Trimethyldodecylammoniumsulfat; Mischungsverhältnis 1:4. Dichteste Kugelpackung der Proteinmoleküle.

die Penetration des Proteins in die monomolekulare Schicht verhindert werden, weil dabei Denaturierung eintritt, indem hydrophobe Gruppen des Proteins vom Molekülnern nach außen gelangen. Eine Penetration kann dadurch vermieden werden, daß man den Film, an dem

das Protein adsorbiert wird, unter genügend hohem Schub hält. Dazu wird eine Vorrichtung benutzt, mit der ein monomolekularer Film unter einem gewünschten Schub gehalten und auf einer Wasseroberfläche hin und her geschoben werden kann (Abb. 10)^[13]. Die Fettsäure-Monoschicht wird im Kompartiment 1 erzeugt. Sie wird dann auf Kompartiment 2 verschoben, das bidestilliertes Wasser als Subphase enthält. Dann bringt man die Monoschicht auf Kompartiment 3, in welchem eine Lösung des Proteins als Subphase vorliegt. Den Film mit dem adsorbierten Protein bringt man über Kompartiment 2 nach Komparti-

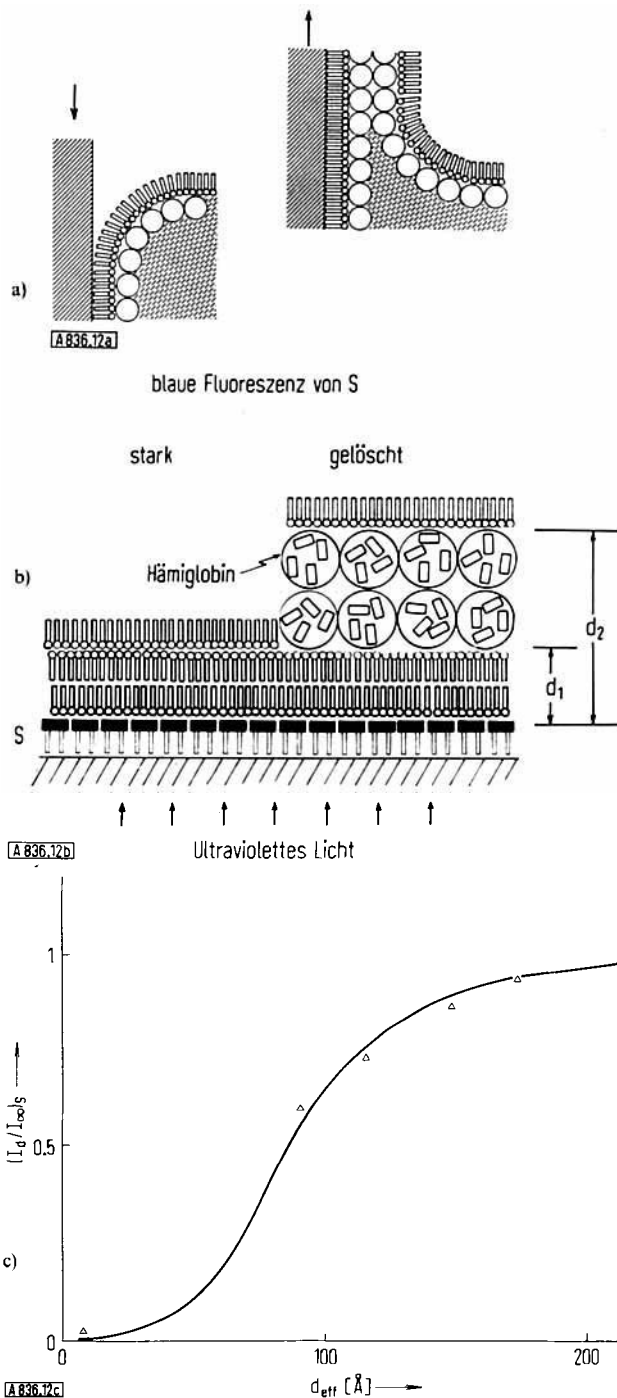


Abb. 12. Lipid-Protein-Filme in Schichtsystemen auf Glas. a) Übertragung von Lipid-Protein-Filmen auf Glas. b) Schichtsystem zum Nachweis des Energieübergangs von einer angeregten Schicht des Farbstoffs S (I) zu den Häm-Gruppen einer Hämoglobin-Doppelschicht. c) Intensität $(I_d/I_\infty)_s$ der fluoreszierenden Farbstoffschicht aufgetragen gegen den effektiven Abstand d_{eff} . Es ist

$$i/d_{eff}^4 = (1/3)[(1/d_1^3) - (1/d_2^3)][1/(d_2 - d_1)]$$

ment 1, nachdem man in beide Kompartimente eine proteinfreie Subphase gebracht hat. Der Schub, unter dem der Film steht, wird durch eine Wilhelmy-Waage gemessen und über ein Servosystem, das die Stellung des Schiebers kontrolliert, auf einem vorgegebenen Sollwert gehalten.

Die so gewonnene Lipidschicht mit adsorbiertem Protein kann auf einen Träger gebracht werden, und man kann ihre enzymatische Aktivität messen^[13]. Im Fall des eisenreichen Proteins Ferritin sind die adsorbierten Moleküle direkt im Elektronenmikroskop zu sehen (Abb. 11)^[14]. Sie arrangieren sich in dichtester Kugelpackung mit Störstellen.

Diese Lipid-Monoschichten mit adsorbierten Proteinen können nun in ganz entsprechender Weise auf Glaträger aufgezogen werden wie die reinen Lipid-Monoschichten. Man kann beispielsweise einen Schichtaufbau wie in den Abbildungen 12a und 12b herstellen^[15]. Das Protein ist in diesem Fall Hämoglobin, das gemäß Abbildung 12a als Doppelschicht aufgezogen werden kann. Bei einem Schichtsystem wie in Abbildung 12b ist zu erwarten, daß bei Anregung des Farbstoffes (1) mit UV-Licht durch den Energieübergang vom Farbstoff zum Protein die Fluoreszenz im Abschnitt rechts wesentlich geschwächt ist. Das wird tatsächlich festgestellt. Abbildung 12c zeigt die Fluoreszenzintensität des Sensibilisators S [Farbstoff (1)] in Abhängigkeit vom Abstand d_{eff} zwischen Farbstoffschicht und geeignet definiertem Schwerpunkt der Proteinschicht. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter Kurve und experimentell ermittelten Punkten festzustellen. Man kann auch ein weiteres Protein, z. B. Plasmaalbumin, zwischen die Schichten des Farbstoffes und die Hämoglobinschicht legen und durch den Energieübergang leicht kontrollieren, ob der geplante Aufbau realisiert ist^[16]. Es erscheint also möglich, in dieser Weise Funktionseinheiten aus mehreren zusammenwirkenden Enzymen aufzubauen und die Anordnung zu überprüfen.

3.5. Manipulation monomolekularer Schichten

Völlig neue Möglichkeiten ergeben sich, wenn es gelingt, ein vorgefertigtes Schichtsystem in einem Schritt in molekularen Kontakt mit einer geeigneten Oberfläche zu bringen. Dazu muß man in der Lage sein, eine monomolekulare Schicht der Moleküle B von der Schicht A abzuheben und die Schicht B so zu manipulieren, daß man sie einmal von der unteren Seite, das andere Mal von der oberen Seite auf eine neue monomolekulare Schicht C legen kann (Abb. 13). Das Verfahren läßt sich in den einzelnen Schritten leicht mit der Energieübergangsmethode kontrollieren.

Um dieses Ziel zu realisieren, werden in der beschriebenen Weise zwei monomolekulare Farbstoffschichten auf einem Glaträger übereinandergelegt; darauf wird eine wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol gebracht^[17]. Nach dem Eintrocknen kann das Polyvinylalkohol-Häutchen von der Glasunterlage abgezogen werden, und die Schichten trennen sich, wie in Abbildung 14a gezeichnet, molekular genau voneinander. Um das nachzuweisen, werden die Farbstoffe so gewählt, daß der eine als Sensibilisator [Farbstoff (1)], der andere als Acceptor [Farbstoff (2)] wirkt. Solange die Farbstoffschichten sich berühren, wird beim Einstrahlen

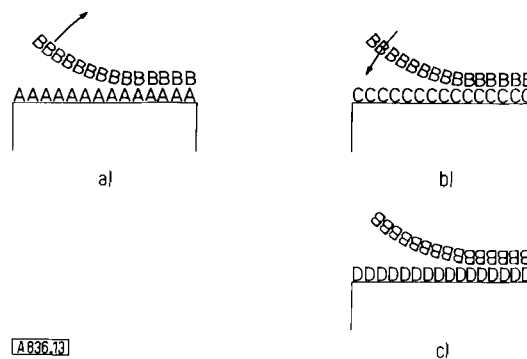


Abb. 13. Manipulation monomolekularer Schichten (schematisch). a) Vollständiges Trennen zweier monomolekularer Schichten A und B. b) Auflegen der abgetrennten Schicht B auf eine andere monomolekulare Schicht C; molekularer Kontakt von B und C. c) Aufbringen der abgetrennten und umgewendeten Schicht B auf eine andere monomolekulare Schicht D; molekularer Kontakt.

len von Licht mit der Wellenlänge der Absorptionsbande des Sensibilisators Energie zum Acceptor übertragen, dagegen nicht mehr nach dem Trennen der Schichten. Aus der völlig veränderten Fluoreszenz nach dem Abziehen des Häutchens kann man schließen, daß die Trennung sauber zwischen den monomolekularen Schichten von Sensibilisator und Acceptor stattgefunden hat (Abb. 14a).

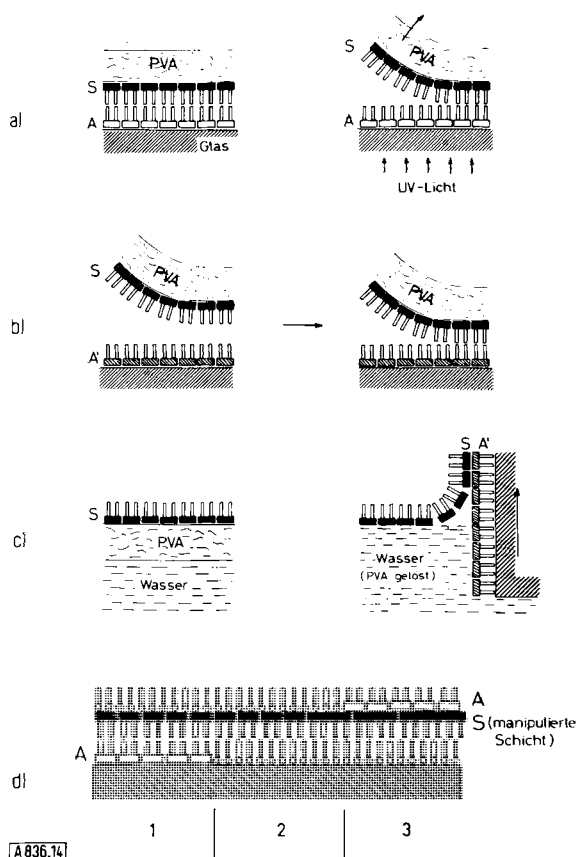
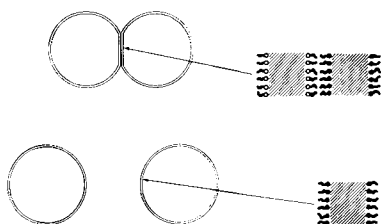


Abb. 14. Experimentelle Durchführung der Manipulation monomolekularer Schichten. a) Vollständiges Trennen einer monomolekularen Schicht von S mit einem Häutchen aus Polyvinylalkohol von einer monomolekularen Schicht von A auf Glas. b) Molekularer Kontakt der abgehobenen Schicht S mit einer anderen Schicht A' nach Auflegen des Polyvinylalkoholhäutchens mit der Schicht S. c) Auflösen des Polyvinylalkoholhäutchens durch Auflagen auf eine Wasseroberfläche und Übertragen der umgewendeten Schicht S auf einen Träger mit einer Schicht A'. d) Kontrolle der Orientierung der übertragenen Schicht S und des molekularen Kontakts mit benachbarten Schichten A durch Untersuchung des Energieübergangs von S nach A.

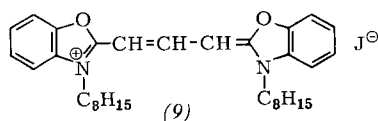
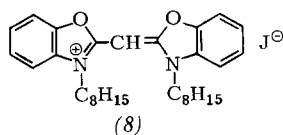
Bringt man nun das Polyvinylalkohol-Häutchen mit dem einen Farbstoff auf die Unterlage mit dem anderen Farbstoff zurück oder auf einen Träger mit der monomolekularen Schicht eines weiteren geeigneten Farbstoffes, so hat man dadurch den molekular genauen Kontakt wieder hergestellt (Abb. 14b). Das ergibt sich aus der Tatsache, daß an den Berührungsstellen die Fluoreszenz des Sensibilisators gelöscht wird und die sensibilisierte Fluoreszenz des Acceptors erscheint.

Um die abgehobene monomolekulare Schicht des Sensibilisators, wie in Abbildung 13c skizziert, auch von der umgekehrten Seite her in molekular genauem Kontakt an eine andere Schicht heranzubringen, geht man in folgender Weise vor: Die Polyvinylalkohol-Folie wird umgewendet, also mit der monomolekularen Schicht des Sensibilisators nach oben, und auf eine Wasseroberfläche gelegt. Die Polyvinylalkohol-Schicht löst sich weg (Abb. 14c). Um zu zeigen, daß die Prozedur in der geplanten Weise vor sich geht, kann die Schicht von S in ein Schichtsystem eingebaut werden (Abb. 14d, siehe auch Abschnitt 1). Die manipulierte Schicht mit dem Sensibilisator-Farbstoff S ist in Abschnitt 1 des Plättchens mit der Kohlenwasserstoffseite mit einem Acceptor-Farbstoff A in Kontakt gebracht, in Abschnitt 3 mit der Chromophorseite. Bei Bestrahlen mit ultraviolettem Licht ist in Abschnitt 3 eine stärkere Löschung der Fluoreszenz des Sensibilisators S und eine stärkere sensibilisierte Fluoreszenz des Acceptors A zu erwarten als in Abschnitt 1, weil die Chromophore von S und A in Abschnitt 3 im direkten Kontakt stehen, in Abschnitt 1 aber durch Paraffinreste isoliert sind. In Abschnitt 2 sollte die ungelöschte Fluoreszenz von S auftreten. Ein solches Verhalten wird tatsächlich festgestellt.



[A836.75]

Abb. 15. Doppelsandwichstruktur an der Berührungsfläche zweier Seifenblasen. Beim Trennen der Seifenblasen findet keine Diffusion von Molekülen der einen Seifenblase in die andere statt, wie aus der Untersuchung des Energieübergangs zwischen den in die Seifenblasen eingebauten Farbstoffen folgt.



Diese Technik kann auch im Fall von Schichtsystemen mit komplizierter Struktur angewendet werden. Es ist möglich, ein System geeigneter Architektur zwischen genau bestimmten Schichten aufzutrennen.

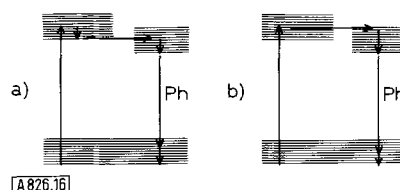
Eine andere Möglichkeit, Schichten in molekularen Kontakt zu bringen und wieder voneinander zu lösen, bietet das Kontaktieren und anschließende Trennen zweier Seifenblasen. Hier ist zu klären, ob eine solche Prozedur nach Abbildung 15 erfolgt, also ohne Diffusion der Moleküle von der einen in die sie berührende andere monomolekulare Schicht, oder ob eine Umschichtung auftritt. Dazu baut man in die beiden Seifenlamellen verschiedene, fluoreszierende, oberflächenaktive Farbstoffe ein, z. B. (8) und (9). Mit solchen Farbstoffen kann der Energieübergang wie beim vorangehend betrachteten Schichtsystem untersucht werden^[18]. Es zeigt sich, daß bei kurzem Berühren keine Umschichtung und keine Diffusion von Farbstoffmolekülen von der einen Lamelle in die andere stattfindet. Die sich berührenden Seifenlamellen haben die in Abbildung 15 skizzierte Doppellamellenstruktur. Zwischen zwei wäßrigen Phasen befindet sich demnach in der Berührungszone eine bimolekulare Lipid-Membran^[18].

Bimolekulare Lipid-Membranen spielen in biologischen Systemen eine wichtige Rolle. Die beschriebenen Experimente geben eine neue Möglichkeit, Modelle solcher Membranen herzustellen. Da die molekular genaue Trennung zwischen den beiden Schichten gelingt, muß es möglich sein, Permeationsvorgänge mit radioaktiven Indikatoren zu studieren. Nach diesem Verfahren können unsymmetrische Membranen gewonnen werden, was nach den bisherigen Verfahren^[19] nicht möglich und für die Herstellung von Modellen biologischer Membranen von besonderem Interesse ist.

4. Untersuchung der Desaktivierung angeregter Moleküle mit der Schichtaufbautechnik

4.1. Weg der Desaktivierung bei Singulett-Triplett-Übergängen

Ein angeregtes Farbstoffmolekül kann so desaktivieren, daß es das unterste Schwingungsniveau des ersten angeregten Singulettzustandes durchläuft oder daß es diesen Zustand umgeht. So kann z. B. auch der Übergang in das Triplettssystem entweder von diesem Zustand aus erfolgen

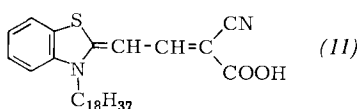
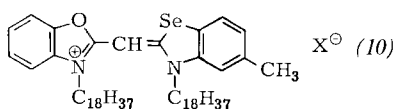


[A825.16]

Abb. 16. Desaktivierung eines angeregten Moleküls durch Phosphoreszenzemission. Übergang vom Singulett- in das Triplettssystem. a) Vom untersten Schwingungsterm des ersten angeregten Singulettzustandes aus. b) Unter Umgehung dieses Terms.

(Abb. 16a) oder schon von einem höheren Schwingungsniveau des angeregten Elektronenzustandes aus (Abb. 16b). Im Fall der Desaktivierung nach Abbildung 16a ist die Fluoreszenzemission ein Konkurrenzprozeß zum Übergang in das Triplettssystem. Durch einen spezifischen Fluoreszenzacceptor wird die Bevölkerung des Zustandes, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, reduziert und dadurch

auch die Bevölkerung des Triplettzustandes vermindert. Die Phosphoreszenz, die aus dem Triplettzustand in den Grundzustand erfolgt, wird somit durch den Fluoreszenzacceptor geschwächt. Bei dem in Abbildung 16b dargestellten Fall dagegen ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs in das Triplettsystem von der Bevölkerung des Zustandes, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, unabhängig. Ein spezifischer Fluoreszenzacceptor beeinflusst daher die Phosphoreszenzintensität nicht.



Im Fall des Farbstoffs (10) wird durch Anbringen einer Schicht des spezifischen Fluoreszenzacceptors (11) im Abstand von beispielsweise 80 Å die Fluoreszenz praktisch vollständig gelöscht, während die Phosphoreszenzintensität nur etwa auf die Hälfte reduziert ist. Aus der Abstandsabhängigkeit dieses Effekts ist zu schließen, daß die Wege nach den Abbildungen 16a und 16b im Verhältnis 6:4 an der Desaktivierung von S [Farbstoff (10)] beteiligt sind^[20]. Im Gegensatz zur allgemeinen Auffassung darf daher der Weg nach Abbildung 16b neben dem nach Abbildung 16a nicht vernachlässigt werden.

4.2. Desaktivierung eines angeregten, nicht fluoreszierenden Farbstoffs

Ein optisch angeregtes Molekül kann durch Fluoreszenzemission oder durch strahlungslose Prozesse desaktiviert werden. Bei einem nicht feststellbar fluoreszierenden Farbstoff dominieren die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse. In Gegenwart eines Acceptors tritt die Energieüber-

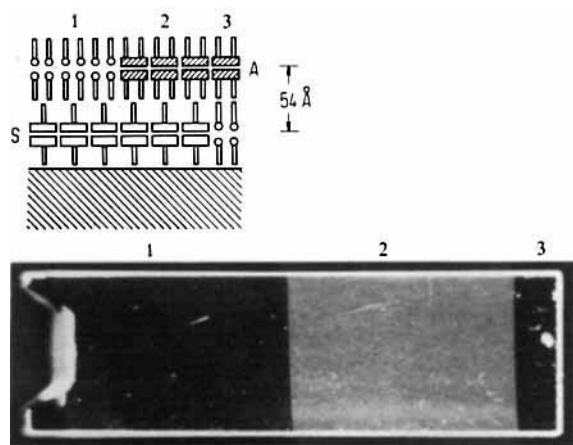
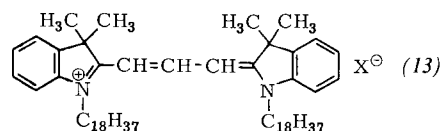
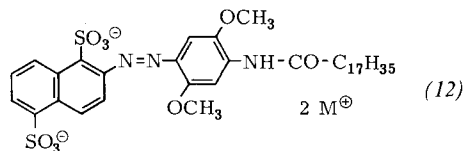


Abb. 17

Abb. 17. Sensibilisierte Fluoreszenz einer Acceptorschicht A nach Energieübergang von einer nicht fluoreszierenden Sensibilisatorschicht S im Abstand von 54 Å. Aufbau der Probe (oben, schematisch), Photographie der Fluoreszenz bei Anregung mit violettem Licht ($\lambda = 405$ nm, unten). Zone 1: A fehlt, keine Fluoreszenz; Zone 2: sensibilisierte Fluoreszenz von A (rot); Zone 3: S fehlt, keine Fluoreszenz.

tragung in Konkurrenz zu diesen Prozessen. Man erwartet daher im Fall eines fluoreszierenden Acceptors die Emission einer sensibilisierten Fluoreszenz.

Abbildung 17 zeigt eine Photographie der Fluoreszenz eines Systems mit einer Schicht des Azofarbstoffs (12) (S) und einer Schicht des fluoreszierenden Cyaninfarbstoffs (13) (A) im Abstand von 54 Å bei Anregung mit blauem Licht.



In Abschnitt 3 der Probe fehlt die Azofarbstoffschicht; hier ist keine Fluoreszenz festzustellen, während Abschnitt 2 deutlich die sensibilisierte Fluoreszenz von A zeigt. In Abschnitt 1 fehlt A: keine Fluoreszenz^[21].

Das Abstandsgesetz und damit der wichtige Parameter d_0 können durch Messung der relativen Intensitäten der sensibilisierten Fluoreszenz bestimmt werden. Theoretisch gilt dann die Beziehung^[22]

$$(I_a/I_0)_A = [1 + (d/d_0)^4]^{-1} \quad (3)$$

für die Intensität I_a der sensibilisierten Fluoreszenz von A beim Abstand d der Schichten von S und A. Nach Gl. (2) ist d_0 mit der Quantenausbeute q verknüpft. Die Energieübergangsmethode ermöglicht daher auch im Fall eines nicht feststellbar fluoreszierenden Sensibilisators die Bestimmung der Größe q . Für den hier betrachteten Azofarbstoff ergab sich $q = 0.003$ ^[21].

Durch den Acceptor kann der unterste Schwingungszustand des Singulettanregungszustandes des Azofarbstoffs entvölkert werden, und man kann daher aus der Intensität der sensibilisierten Fluoreszenz schließen, wieviele Moleküle des nicht fluoreszierenden Farbstoffs diesen Zustand erreicht haben. Durch Vergleich mit der Zahl der primär angeregten Moleküle kann die Wahrscheinlichkeit p berechnet werden, mit der ein angeregtes Molekül den untersten Schwingungszustand des angeregten Singulettzustandes erreicht. Es ergab sich der Wert $p = 0.2$. Damit folgt für die Quantenausbeute q' des nicht feststellbar fluoreszierenden Farbstoffs^[21]

$$q' = p \cdot q = 0.2 \cdot 0.003 = 6 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

4.3. Feststellung der Multipolnatur des Emitters mit der Energieübertragungsmethode

Zur Beschreibung der Lumineszenz und des Energieübergangs ist es nützlich, das strahlende Molekül als Antenne zu beschreiben, die ihre Energie über das elektromagnetische Feld allmählich abstrahlt oder dem Acceptor abgibt.

Oggleich in Wirklichkeit die Emission des Lichtes ein diskreter Prozeß ist, hat die klassische Betrachtungsweise doch ihren Sinn, da sie besonders einfach ist und die Ergebnisse leicht in die Sprache der Quantentheorie übersetzt werden können. Aus der durch das klassische Modell gegebenen Strahlungsleistung L_e ergibt sich die Wahrscheinlichkeit dW , mit der das angeregte Molekül in der Zeit dt das Lichtquant (Energie $h\nu$) emittiert:

$$dW/dt = L_e/h\nu \quad (5)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich Licht in einem betrachteten Orts- und Zeitintervall den üblichen Detektoren gegenüber als Lichtquant manifestiert, ist durch die elektrische Feldstärke im elektromagnetischen Feld gegeben.

Ein fluoreszierendes Molekül ist stets als oszillierender elektrischer Dipol zu beschreiben, da die Fluoreszenz einem erlaubten Übergang entspricht. Bei der Phosphoreszenz, einem verbotenen Übergang vom Triplettanregungszustand in den Grundzustand des Farbstoffes, ist dagegen über die Multipolnatur fast nichts bekannt^[23]. Es ist denkbar, daß sich das Molekül wie ein elektrischer Dipol, aber auch wie ein magnetischer Dipol- oder ein elektrischer Quadrupolstrahler benimmt. Neben L_e ist die Leistung L_t zu betrachten, die vom Molekül strahlungslos an seine Umgebung abgegeben wird. Durch die beiden Beträge ist die im Abschnitt 2.1 definierte Quantenausbeute q bestimmt:

$$q = L_e/(L_e + L_t) \quad (6)$$

Ein Acceptormolekül werde nun in einen Punkt gebracht, in dem die elektrische Feldstärke im elektromagnetischen Feld des oszillierenden Emitters die Amplitude F_0 hat. Für die vom Acceptor absorbierte Leistung L_a gilt^[6]

$$L_a = aF_0^2 \quad (7)$$

a ist ein konstanter Faktor.

Ist der Abstand r zwischen Emittor und Acceptor klein gegen die Wellenlänge der Lumineszenz, so ist F_0 direkt durch das Coulombsche Gesetz bzw. das Induktionsgesetz

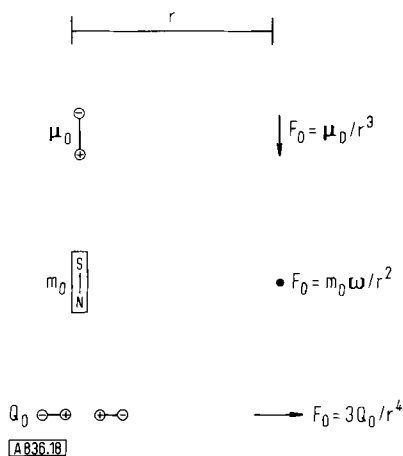


Abb. 18. Oszillierende Emittor [elektrischer Dipol (Amplitude μ_0), magnetischer Dipol (Amplitude m_0 , Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$) und elektrischer Linearquadrupol (Amplitude Q_0)] und Amplitude F_0 der elektrischen Feldstärke im Abstand r vom Emittor (r klein gegen die Lumineszenzwellenlänge).

gegeben (Abb. 18). F_0 ist für magnetische Dipole proportional $1/r^2$, für elektrische Dipole proportional $1/r^3$ und für elektrische Quadrupole proportional $1/r^4$. Die absorbierte Leistung L_a einer ebenen Schicht von Acceptoren ergibt sich durch Summation über die Beiträge aller Moleküle der Schicht. Der oben eingeführte Parameter a mißt die von einem Acceptormolekül in einem mit der Frequenz ν alternierenden Feld absorbierte Leistung. Der Wert ist mit dem Extinktionskoeffizienten des Moleküls für Licht der Frequenz ν verknüpft.

Der Bruchteil der Energie der angeregten Moleküle, der bei Vorhandensein des Acceptors ausgestrahlt wird, ist durch das Verhältnis $L_e/(L_e + L_t + L_a)$ gegeben. Da der Energieübergang zum Acceptor ein Konkurrenzprozeß zur Strahlung und zur strahlungslosen Desaktivierung des Moleküls ist, ist die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes (τ_a) und damit die Abklingzeit der Lumineszenz diesem Verhältnis umgekehrt proportional. Für eine Acceptorschicht der Absorption A folgt die Beziehung^[6, 24]

$$(\tau_a/\tau_s)_s = [1 + (d_0/d)^p]^{-1} \quad (8)$$

mit

$$d_0 = \alpha \cdot \lambda/n \cdot (qA)^{1/p}$$

dabei gilt $p=2$ für einen magnetischen Dipol, $p=4$ für einen elektrischen Dipol, $p=6$ für einen elektrischen Quadrupol. Hier ist α ein sterischer Faktor, der Werte zwischen 0.069 und 0.21 annehmen kann^[24], λ die Wellenlänge der Lumineszenz, q kann zwischen dem Wert 1 und dem Wert von q' (Abschnitt 2.1) liegen.

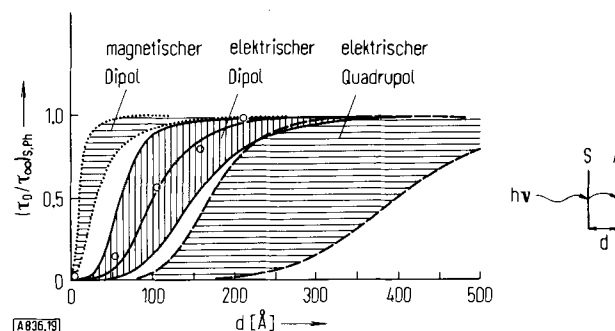
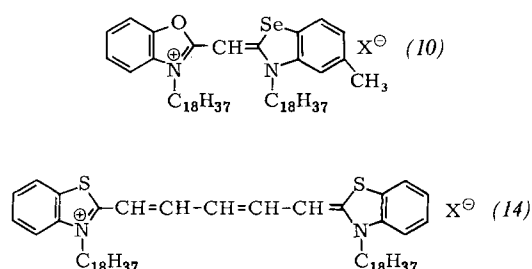


Abb. 19. Abklingzeit $(\tau_a/\tau_s)_s$ der Phosphoreszenz einer Schicht von S [Farbstoff (10)] aufgetragen gegen Abstand d von der Schicht A [Farbstoff (14)]. Kreise: Experimentelle Werte. Für die angegebenen Emittertypen müssen für dieses System von S und A die experimentellen Werte innerhalb der schraffierten Bereiche liegen: Der Phosphoreszenzemission von S ist daher ein elektrischer Dipol-Übergang zuzuordnen.

Setzt man für das experimentell untersuchte Beispiel die Werte für die Meßgrößen ein und nimmt für α und q je den größten und den kleinsten der möglichen Beträge, so



ergeben sich bei Auftragen von τ_d gegen d die Kurven in Abbildung 19. Wie die Abbildung zeigt, ist die Größe d_0 für einen magnetischen Dipol höchstens 30 \AA , für einen elektrischen Quadrupol mindestens 170 \AA und liegt für einen elektrischen Dipol zwischen 60 und 150 \AA . Tatsächlich läßt sich eine Verkürzung der Abklingzeit der Phosphoreszenz auf größere Entfernungen nachweisen^[24]. Die Meßpunkte (Abb. 19) liegen auf der für den elektrischen Dipol zu erwartenden Kurve, und es folgt der Wert $d_0 = 100 \text{ \AA}$. Dieser experimentelle Wert zeigt, daß im betrachteten Fall nur ein elektrischer Dipol-Übergang in Frage kommt.

Das Ergebnis kann durch ein zweites Verfahren, das auf der Technik des Zusammenbaus monomolekularer Schichten beruht, bestätigt werden^[24, 25], und zwar durch Messen der Richtungsabhängigkeit der Phosphoreszenz einer Monoschicht in genau festgelegtem Abstand vor einer spiegelnden Metalloberfläche.

Es wäre von Interesse, die anderen Fälle experimentell ebenfalls zu realisieren, besonders den elektrischen Quadrupolstrahler, bei dem der Energieübergang über wesentlich größere Abstände möglich sein müßte als beim elektrischen Dipolstrahler.

4.4. Lumineszenzlebensdauer eines Moleküls in der Nähe der Grenzfläche zwischen verschieden polarisierbaren Dielektrika

Die Lebensdauer des Anregungszustandes eines Moleküls wird dadurch verkürzt, daß die Anregungsenergie zum Teil auf den Acceptor übergeht, die Quantenausbeute der Lumineszenz also verkleinert wird. Mit dem Schichtaufbauverfahren läßt sich der überraschende Effekt nachweisen, daß die Lebensdauer auch ohne Veränderung der Lumineszenzquantenausbeute verändert werden kann. Sie hängt davon ab, in welchem Abstand sich der Strahler von der Grenzfläche zwischen verschieden polarisierbaren Dielektrika befindet^[26–28].

Um den Effekt zu verstehen, legen wir einfachheitshalber wieder das klassische Modell zugrunde und betrachten zunächst nochmals den Energieübergang von einem angeregten Molekül S, das als Dipol-Oszillator zu beschreiben sei, zu einem Acceptor-Molekül A, das im alternierenden elektrischen Feld dieses Oszillators steht (Abb. 20). In der

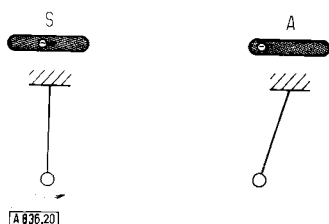


Abb. 20. Klassisches Modell des Energieübergangs. Das Acceptor-Molekül A befindet sich im elektrischen Feld des oszillierenden Dipols S. A schwingt mit einer Phasendifferenz mit und bremst S; Energieübertragung von S nach A.

klassischen Beschreibungsweise kann der Oszillator A als gedämpftes Pendel beschrieben werden, das mit einer Phasendifferenz gegen die Erregung mitschwingt. Das Feld von A wirkt wieder auf den Oszillator S zurück und bremst

ihn, verkürzt also dessen Abklingzeit. In der klassischen Beschreibungsweise wird Energie von S nach A übertragen.

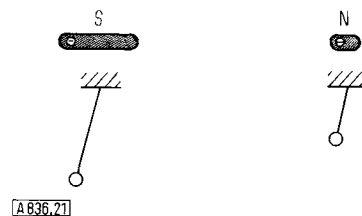


Abb. 21. Klassisches Modell des Energieübergangs. Das nichtabsorbierende Molekül N schwingt in Phase mit S mit, bremst S nicht; keine Energieübertragung von S nach N.

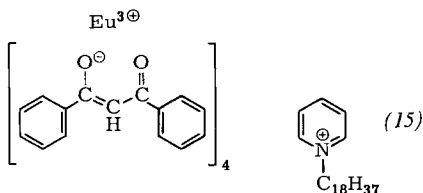
Ersetzen wir A durch ein nichtabsorbierendes Molekül N, so schwingt das Molekül in Phase mit S, und es wirkt dann weder bremsend noch beschleunigend (Abb. 21). Das ist allerdings nicht ganz exakt, weil das Feld von S eine gewisse Zeit braucht, bis es beim nichtabsorbierenden Molekül angekommen ist und bis das Feld vom mitschwingenden nichtabsorbierenden Molekül am Ort von S eintrifft^[6]. Es ist also auch hier eine gewisse Phasenverschiebung zwischen Bewegung des Oszillators und Echo vom mitschwingenden (induzierten) Oszillator vorhanden. Das Echo kommt wegen der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des elektromagnetischen Feldes verspätet in S an und wirkt, je nach der Phasenbeziehung zwischen der Schwingung von S und dem Echofeld, beschleunigend oder verzögernd auf den Oszillator S ein. Obschon in diesem Falle der einmal induzierte Oszillator keine Energie verschluckt, wird die Abklingzeit von S, je nach Phasenbeziehung, verkleinert oder vergrößert. Die anfängliche Anregungsenergie des Oszillators S wird vollständig abgestrahlt; dieser Prozeß dauert aber, je nach Phasenbeziehung, kürzer oder länger.

Im Falle von Abbildung 20 ist die Leistung L_a für die Lebensdauer maßgebend und die Beeinflussung von L_e durch die mitschwingende Ladung von A vernachlässigbar. Im Falle von Abbildung 21 ist $L_a = 0$, und es ist entscheidend, daß die vom Gesamtsystem emittierte Leistung L_e vom Abstand zwischen Oszillator S und mitschwingendem Oszillator N abhängt.

Betrachten wir nun statt eines nichtabsorbierenden Moleküls viele solcher Moleküle, ein Dielektrikum, das sich über den in Abbildung 22 schraffierten Bereich erstrecken soll, so summieren sich die Echos jedes einzelnen Moleküls, und die mittlere Lebensdauer des Sensibilisators S ist daher eine Funktion vom Abstand d des Moleküls von der Phasengrenzfläche. Es ergibt sich für die Lebensdauer τ_d der Lumineszenz für einen isotropen Oszillator eine einfache Beziehung^[28], die für den Fall $q=1$ in Abbildung 22 dargestellt wird.

Eine solche Anordnung kann man nun realisieren, indem man die lumineszierenden Moleküle in ein Schichtsystem einbaut. Man regt dann mit Blitzlicht an und mißt die Abklingzeit der Lumineszenz für mehrere Werte des Abstandes d der lumineszierenden Moleküle von der Grenzfläche zwischen Schichtsystem und Luft. Die Lebensdauer des Anregungszustandes ist in Abbildung 22 für den Europium-Komplex (15) als Ordinate gegen den Abstand d als Abszisse aufgetragen. Die Quantenausbeute geht sehr empfindlich ein; die Übereinstimmung zwischen gemessene-

nen und berechneten Werten bestätigt den zugrunde gelegten Wert $q=1$. Das Verfahren dürfte von Interesse sein, wenn die relativ schwer zugängliche Quantenausbeute q der Lumineszenz des Moleküls im lumineszierenden Zustand ermittelt werden soll. Ein anderes Verfahren zur



Bestimmung von q , das im Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, liefert im vorliegenden Falle ebenfalls den Wert $q=1$ ^[31].

Die Emission eines Lichtquants durch ein Molekül, das zur Zeit 0 angeregt wurde, ist ein stochastischer Prozeß. Er erfolgt manchmal früher und manchmal später, doch kann von einem Mittelwert der Lebensdauer des angereg-

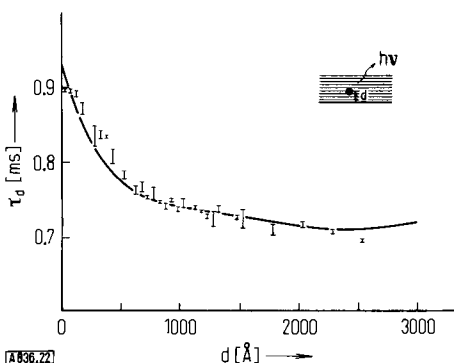


Abb. 22. Lebensdauer τ_d des Anregungszustandes des lumineszierenden Europium-Komplexes (15) in einem Schichtsystem, aufgetragen gegen den Abstand d der Schicht des Komplexes von der Grenzfläche zwischen Schichtsystem und Luft. Die durchgezogene Linie ergibt sich bei Annahme eines isotropen Oszillators.

ten Zustandes gesprochen werden. Die Tatsache, daß dieser mittlere Wert nicht eine Konstante des Moleküls ist, sondern vom Abstand des Moleküls von der Grenzfläche (also von der weiteren Umgebung des Moleküls) abhängt, erscheint auf den ersten Blick sehr überraschend, ist aber im vorangehend betrachteten klassischen Bild sofort einleuchtend. In diesem Ergebnis manifestiert sich die Wellen/Partikel-Dualität des Lichtes sehr deutlich^[29].

4.5. Vorgänge während der spektralen Sensibilisierung der photographischen Schicht

Silberbromid ist für längerwelliges Licht als blau praktisch unempfindlich; zur Sensibilisierung ist ein auf der Oberfläche adsorbierter Farbstoff erforderlich (Abb. 23a). Das Farbstoffmolekül absorbiert ein Lichtquant, und das Elektron, das daraufhin in das Leitungsband des Silberbromids gelangt, diffundiert an eine Störstelle, wo der Keim des latenten Bildes entsteht. An diesem Keim setzt beim Entwicklungsprozeß die Reduktion zum metallischen Silber ein.

Zwei Hypothesen werden diskutiert^[30], wie dieses Leitungselektron entstehen könnte (Abb. 23b). Nach der

Hypothese der Elektroneninjektion stammt dieses Elektron vom Farbstoff: Das Elektron, das bei der Absorption in das energiereiche Orbital des Farbstoffmoleküls gehoben wurde, kann von da aus in das AgBr hineintunneln.

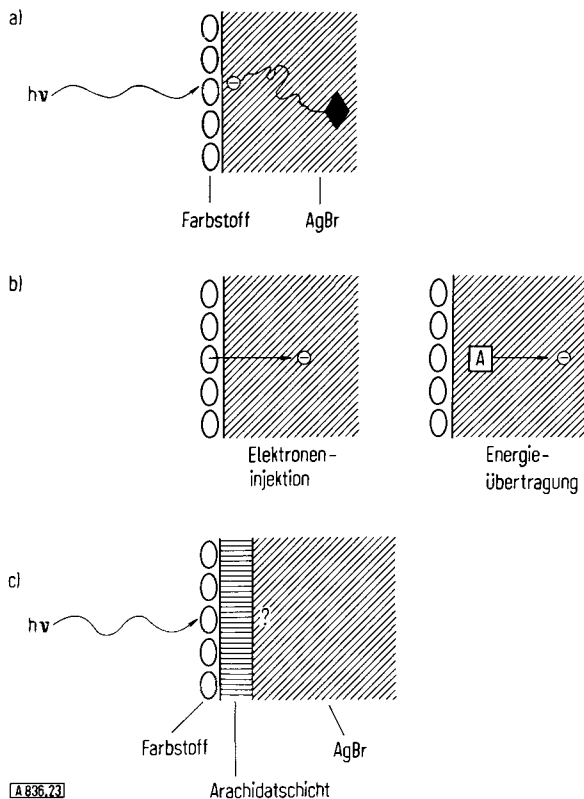
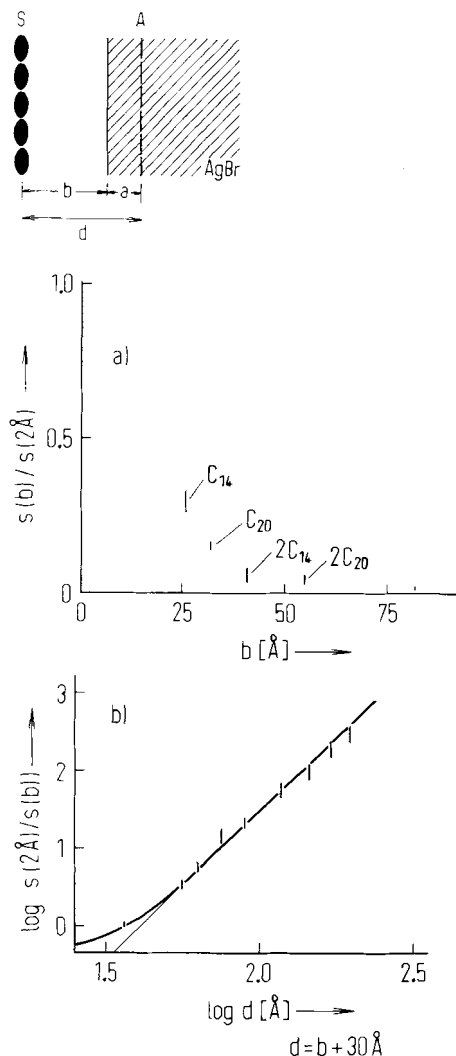


Abb. 23. Spektrale Sensibilisierung von AgBr durch eine Farbstoffschicht. a) Nach Absorption von Licht durch die Farbstoffschicht entsteht im AgBr-Kristall ein Keim des latenten Bildes. b) Diskutierte Mechanismen der spektralen Sensibilisierung durch angeregte Farbstoffmoleküle: Elektroneninjektion in das Leitungsband des AgBr; Energieübertragung auf Acceptoren in der Randzone des AgBr-Kristalls, die anschließend ein Elektron in das Leitungsband abgeben. c) Methode zur Diskriminierung dieser Mechanismen: Unterbindung einer Elektroneninjektion durch eine Arachidatschicht zwischen Farbstoff und AgBr.

Nach der Energieübertragungshypothese befinden sich in der Nähe der Oberfläche Energieacceptoren. Nach Absorption des Lichtquants durch das Farbstoffmolekül wird die Anregungsenergie auf einen solchen Acceptor übertragen. Der angeregte Acceptor hat die Eigenschaft, ein Elektron in das Leitungsband des Silberbromids abzugeben.

Zwischen den beiden Vorstellungen kann man dadurch leicht unterscheiden, daß man das Farbstoffmolekül in einem vorgegebenen Abstand von beispielsweise 30 Å von der Silberbromidoberfläche festhält (Abb. 23c). Die Energieübertragung kann nach dem Vorangehenden über einen solchen Abstand leicht stattfinden, während das Tunneln des Elektrons beliebig unwahrscheinlich wird^[31]. Nach dem Schichtaufbauverfahren kann das Farbstoffmolekül durch Zwischenlegen einer Fettsäureschicht oder mehrerer solcher Schichten in genau festgelegten Abständen von der AgBr-Oberfläche fixiert werden. Man belichtet, entwickelt und stellt fest, ob ein photographisches Bild entsteht. Die Schwärzung ist ein Maß für die Sensibilisierung s durch den Farbstoff.

In Abbildung 24a ist in der Abszissenrichtung der Abstand b der Farbstoffschicht von der Silberbromidoberfläche aufgetragen, in der Ordinatenrichtung das Verhältnis der Sensibilisierung $s(b)$ im Abstand b zur Sensibilisierung



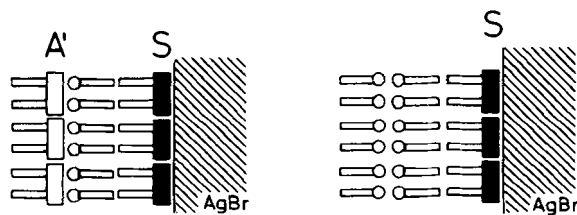
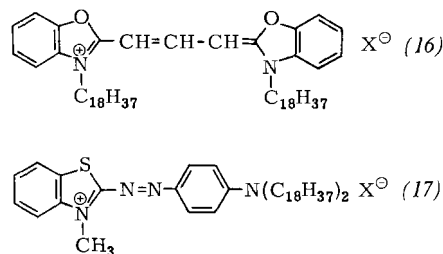
[A 836.74]

Abb. 24. Spektrale Sensibilisierung von AgBr-Aufdampfschichten durch eine monomolekulare Schicht des Farbstoffs (16) (S). a) Sensibilisierung $s(b)/s(2\text{ Å})$ aufgetragen gegen den Abstand b der Farbstoffchromophore von der AgBr-Oberfläche (C_{14} = Myristinsäure, C_{20} = Arachinsäure). b) $\log s(2\text{ Å})/s(b)$ aufgetragen gegen den Abstand $d = b + 30\text{ Å}$ einer modellmäßig angenommenen Acceptorschicht von den Chromophoren. Die Kurve gibt die nach dem Energieübergangsmodell zu erwartende Abhängigkeit wieder. Die Steigung der dünn eingezeichneten Geraden ist entsprechend diesem Modell $p=4$.

$s(2\text{ Å})$ bei direktem Kontakt^[32]. Die gewünschten Abstände sind durch eine monomolekulare Schicht der C_{14} -, C_{20} -Fettsäure und durch mehrere C_{14} - oder C_{20} -Fettsäureschichten realisiert. Die Abbildung zeigt, daß bei diesen Abständen eine deutliche Sensibilisierung auftritt, die mit wachsendem Abstand b abnimmt.

Man kann die spektrale Sensibilisierung des photographischen Prozesses noch bei Abständen bis zu 300 Å quantitativ verfolgen. Sie ist dann etwa tausendmal schwächer als bei direktem Kontakt, aber immer noch groß gegen die Eigenempfindlichkeit des Silberbromids für das eingestrahlte Licht der Wellenlänge 500 nm . Man braucht also nur genügend lange und intensiv zu belichten, um quantitativ verfolgbar ein photographisches Bild zu bekommen.

In Abbildung 24b ist der reziproke Wert der Sensibilisierung doppelt logarithmisch gegen den Abstand d zwischen der Farbstoffschicht und der hypothetischen Schicht der Acceptoren im Silberbromid aufgetragen. Dabei wird die Annahme zugrunde gelegt, daß sich diese Acceptoren im mittleren Abstand a von etwa 30 Å unterhalb der Silberbromidoberfläche befinden. Die Kurve gibt die Erwartung nach der Perrin-Försterschen Theorie des Energieübergangs wieder, wonach s proportional $[1 + (d/d_0)^4]^{-1}$ ist. d_0 ist derjenige Abstand zwischen Sensibilisator- und Acceptorschicht, bei dem gerade jedes zweite angeregte Sensibilisatormolekül seine Anregungsenergie durch Energieübertragung zum Acceptor verliert. Man erkennt aus der Abbildung die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment in diesem großen Meßbereich. Aus der Steigung der Tangenten an die Kurve ergibt sich der Exponent im Abstandsgesetz, und man findet den zu erwartenden Wert 4. Aus dem Abszissenabschnitt der Tangenten ergibt sich für die Größe d_0 der Wert 54 Å . Aus dem Wert der Größe d_0 kann man die Absorption A ($=1$ -Transmission) der hypothetischen Acceptorschicht bei der Wellenlänge der Emission von S ausrechnen [vgl. Gl. (2), Abschnitt 2.1]. Es ist d_0 proportional $A^{1/4}$, und man erhält den Wert $A=10^{-4}$. Wegen der geringen Größe dieses Wertes gelang eine direkte spektroskopische Identifizierung dieser hypothetischen Acceptoren im Silberbromid bisher noch nicht.



[A 836.25]

Abb. 25. Wirkung eines Konkurrenten A' [Farbstoff (17)] zu den Acceptoren im AgBr. A' schwächt die Sensibilisierung des photographischen Prozesses durch S [Farbstoff (16)] ab. Die Übereinstimmung der experimentell gefundenen mit der nach dem Energieübertragungsmodell berechneten Abschwächung beweist in diesem Fall das Fehlen einer Elektroneninjektion vom angeregten Sensibilisator in das AgBr.

Zur weiteren Kontrolle der Ergebnisse sei ein System betrachtet, in dem der Sensibilisator [Farbstoff (16)] auf der Silberbromidoberfläche haftet und in dem sich im Abstand von etwa 50 Å von der Sensibilisatorschicht eine monomolekulare Schicht des Farbstoffes (17) (A') befindet^[32] (Abb. 25). A' ist so gewählt, daß er als Acceptor für die Anregungsenergie von S dient, d. h., seine Absorptionsbande überlappt mit der Fluoreszenzbande von S. A' müßte also mit den Energieacceptoren im Silberbromid konkurrieren und dadurch die Sensibilisatorwirkung von S verringern. Man kann ausrechnen, um welchen Betrag

beim vorgegebenen Abstand die Sensibilisierung s geschwächt werden müßte, und findet eine Schwächung um den erwarteten Betrag. Würde die Elektroneninjektion bei

$$s_{\text{ohne } A'}/s_{\text{mit } A'} = 1.4 \pm 0.2 \text{ (ber. 1.4)}$$

direktem Kontakt zusätzlich eine wichtige Rolle spielen, so wären die Energieacceptoren A' als Konkurrenten weniger wirksam.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich also nur nach der Energieübertragungshypothese deuten. Es steht noch offen, wie weit eine Verallgemeinerung der Ergebnisse auf andere Fälle der photographischen Sensibilisierung möglich ist.

5. Lichtabsorption von Farbstoffaggregaten in monomolekularen Schichtsystemen

5.1. Absorption von Sandwich-Aggregaten

Im Vorangehenden wurde die schwache Wechselwirkung relativ weit entfernter Moleküle besprochen. Im folgenden wird die Wechselwirkung direkt benachbarter Farbstoffchromophore untersucht. Mit dem Schichtzusammenbau-

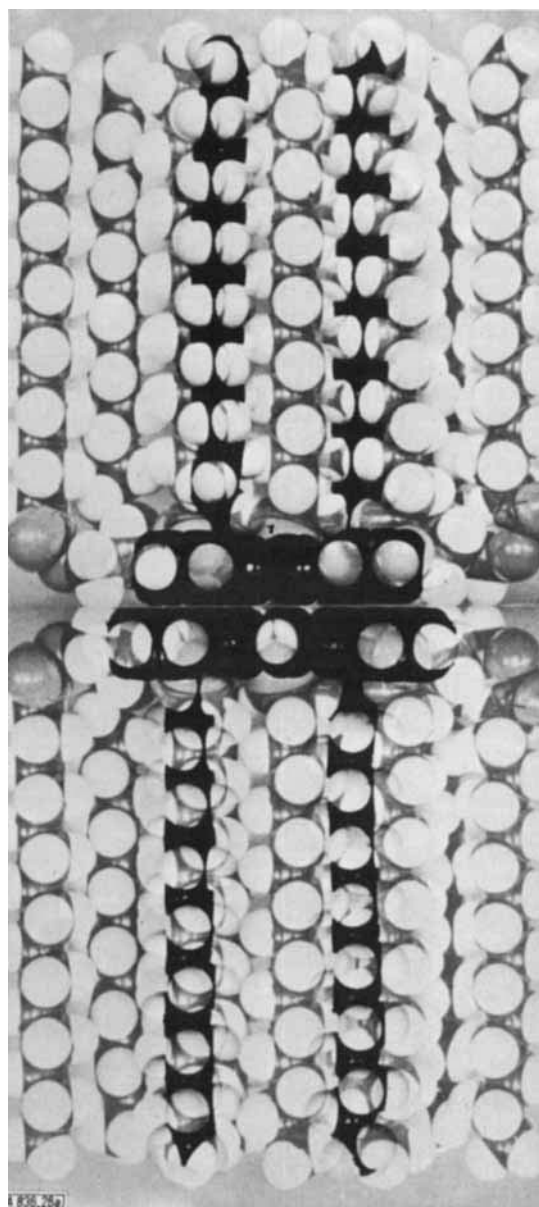


Abb. 26a.

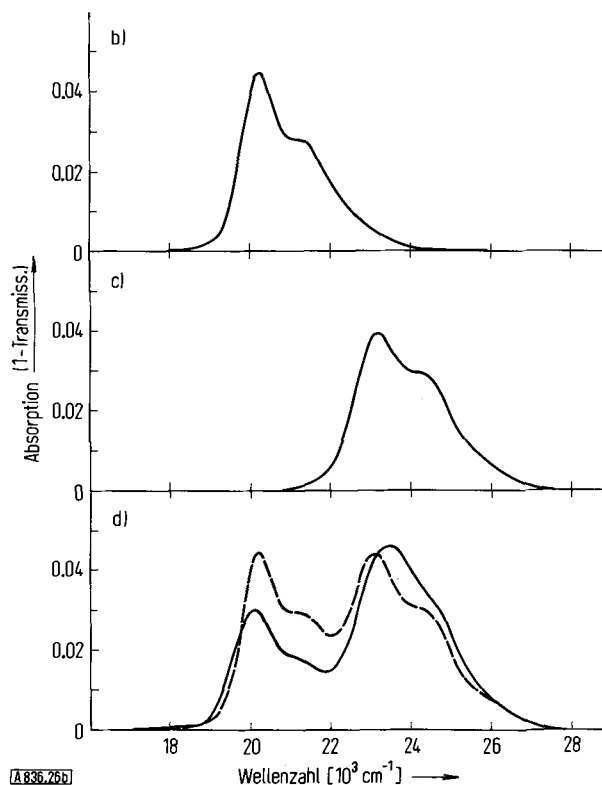


Abb. 26. Bildung gemischter Dimerer von Cyaninfarbstoffen in Sandwichsystemen aus monomolekularen Schichten. a) Modell eines Molekülpaares in gemischten Schichten. Absorption aufgetragen gegen die Wellenzahl b) und c) im Fall isolierter Chromophore der Farbstoffe (16) bzw. (2), d) im Fall der Bildung von Molekülpaares (durchgezogene Kurve). Die durchbrochene Kurve ist die Summe der Spektren von b) und c).

verfahren ergibt sich eine Möglichkeit, Chromophore sandwichartig übereinander zu legen^[29]. Man kann auf diese Weise Systeme herstellen, in denen die Chromophore des gleichen Farbstoffes oder verschiedener Farbstoffe in direktem Kontakt stehen und die Paraffinsubstituenten in den Schichten verankert sind (Abb. 26a). Diese Systeme zeigen Absorptionsspektren, in denen sich die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren widerspiegelt.

Im Fall des Paares aus den beiden Farbstoffen (16) und (2) in Abbildung 26d ist das Absorptionsspektrum durch die ausgezogene Kurve gegeben, während bei isolierten Chromophoren die gestrichelte Kurve gefunden wird, die die Überlagerung der Absorptionsspektren (Abb. 26b und 26c) jedes einzelnen Farbstoffes darstellt^[33]. Im Molekülpaar ist die langwellige Bande abgeschwächt und nach längeren Wellen verschoben, die kurzwellige verstärkt und nach kürzeren Wellen verschoben. Diese Effekte kann man aus dem Modell der gekoppelten Oszillatoren verstehen. Dieses Modell veranschaulicht das Ergebnis der quantenmechanischen Berechnung, aus der sich die Koppelungskoeffizienten dieser Oszillatoren ergeben. Mit dem Elektronengasmodell werden für die durch die Aggregation bedingten Bandenverschiebungen und Intensitätsänderungen Werte erhalten, die sich von den experimentellen Werten um weniger als 30% unterscheiden^[33].

5.2. Absorption von Scheibe-Aggregaten

Im folgenden wird dieses Modell auf die Scheibe-Farbstoff-Aggregate angewendet^[34], also auf die Aggregate von

Farbstoffmolekülen, die eine sehr schmale und hohe Absorptionsbande und eine gegenüber der Absorptionsbande kaum verschobene schmale Fluoreszenzbande aufweisen^[35].

Nach Förster^[36] ist diese Bande einer In-Phase-Schwingung der Ersatzoszillatoren aller Farbstoffmoleküle des Aggregats zuzuordnen. Beim Scheibchen Pseudo-iso-

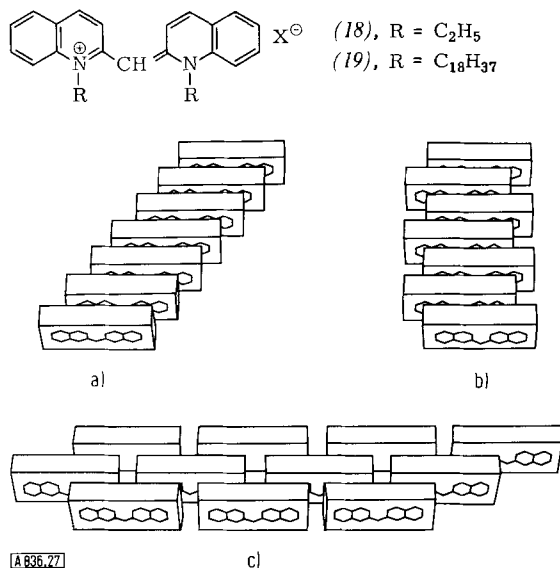


Abb. 27. Strukturmodelle für Scheibe-Aggregate von 2,2'-Cyanin (18). a) Treppenmodell (−40), b) Leitermodell (−52), c) Backsteinpflasteranordnung (+44). Die Zahlen bedeuten die theoretisch zu erwartenden Verschiebungen ($\lambda_A - \lambda_M$) der Aggregatbande gegenüber der Monomerbande im Absorptionsspektrum in nm.

cyanin [Farbstoff (18)] ist die schmale Assoziatbande gegenüber der Monomerenbande um 53 nm nach längeren Wellen verschoben. Für die bisherigen Strukturvorschlä-

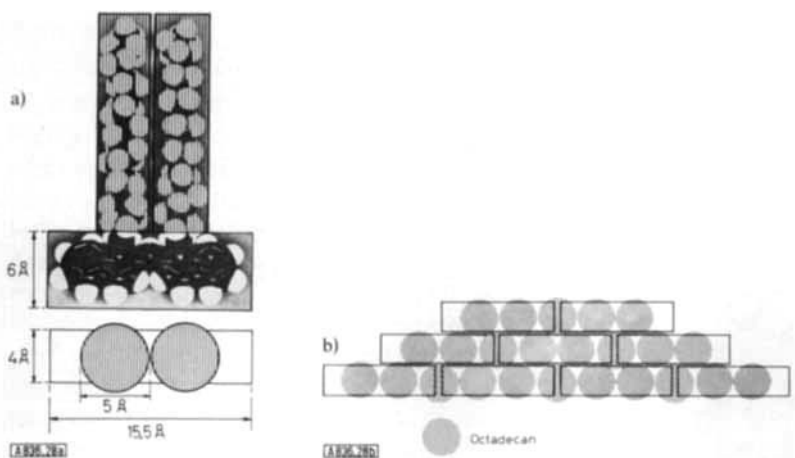


Abb. 28. Bau von Scheibe-Aggregaten (Backsteinpflasteranordnung). a) Modell des Cyaninmoleküls (1), Ansicht von der Seite und von oben. Chromophor als Quader und Stearylreste als Zylinder dargestellt. b) Auffüllen der Lücken zwischen den Stearylresten der dichtgepackten Farbstoffmoleküle mit Octadecan ergibt optimale Packung auch der Stearylsubstituenten. Eine Mischschicht im Verhältnis Farbstoff: Octadecan (1:1) sollte Scheibe-Aggregate bilden.

ge^[37], die „Geldrollen“ oder die „Treppen“ und die „Leiteranordnung“, ergibt die Rechnung das umgekehrte Vorzeichen (Abb. 27), für einen Strukturvorschlag von Bird et al.^[38] das gleiche Vorzeichen, aber einen wesentlich kleineren Betrag. Mit einem neuen Strukturvorschlag

(Abb. 27c, „Backsteinpflasteranordnung“) folgt die richtige Bandenverschiebung^[34].

Man kann nun versuchen, sich einen Weg auszudenken, wie man Scheibe-Aggregate sozusagen nach Plan fabrizieren könnte, auch im Fall von Farbstoffen, von denen bisher keine solchen Aggregate bekannt waren^[39]. Das Cyaninmolekül (1) kann vereinfacht als Quader mit den in Abbildung 28a angegebenen Dimensionen beschrieben werden, an dem die beiden Zylinder sitzen, die den Kohlenwasserstoffsubstituenten entsprechen. An diesem Modell ist sofort zu erkennen, daß eine dichteste Packung der

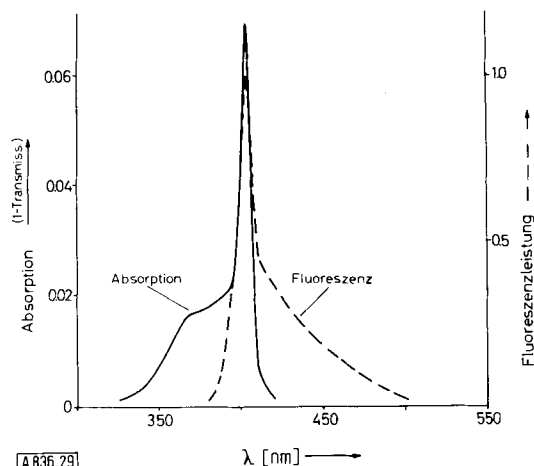


Abb. 29. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Mischschicht des Farbstoffs (1) und Octadecan im Molverhältnis 1:1. Die scharfe Absorptions- und Fluoreszenzbande bei 403 nm ist Scheibe-Aggregaten zuzuschreiben.

Chromophore nur möglich ist, wenn gleichzeitig die Paraffinketten auf Lücke gebracht werden, d. h., die Chromophore müssen in der Backsteinpflasteranordnung stehen (Abb.

28b). Eine solche Anordnung ist zwar bezüglich der Chromophore dichtgepackt, aber nicht bezüglich der Paraffinreste. Auf je ein Farbstoffmolekül ist im Schichtgefüge der Kohlenwasserstoffsubstituenten ein Loch vorhanden, in das genau eine Paraffinkette hineinpaßt. Wird also auf ei-

ner Wasseroberfläche eine Mischung dieses Farbstoffes mit einem langkettigen Kohlenwasserstoff, z. B. Octadecan, im Molverhältnis 1:1 gespreitet, so ist zu erwarten, daß eine stabile Mischschicht entsteht, die Bildung von Scheibe-Aggregaten also in dieser Weise erzwungen werden kann. Das trifft nun tatsächlich zu. Man findet die typische Scheibe-Absorptions- und -Fluoreszenzbande (Abb. 29). Tabelle 1 zeigt, daß die für mehrere Fälle berechneten Bandenverschiebungen des Scheibe-Aggregats gegenüber dem Monomeren gut mit dem Experiment übereinstimmen. Wird der Film unter üblichen Bedingungen hergestellt (Zunahme des Schubs bis zum Endwert von 30 dyn/cm in weniger als einer Minute), tritt die Scheibe-Aggregatbande nur in einem engen Intervall um das Mischungsverhältnis 1:1 von Farbstoff und Octadecan auf. Wird der Schub langsam bis zum Endwert erhöht (in mehr als 15

Tabelle 1. Scheibe-Aggregate von Farbstoffen in monomolekularen Schichten. A = Aggregat, M = Monomeres.

Farbstoff	Wellenlänge des Absorptionsmaximums		$\lambda_A - \lambda_M$ (nm)	
	λ_A (nm)	λ_M (nm)	ber.	gef.
(1)	403	388	23	15
(2)	458	432	23	26
(19)	577	533	54	44

Minuten), erhält man nach Steiger et al.^[40] Scheibe-Aggregate selbst in reinen monomolekularen Filmen von stearylsubstituierten Cyaninfarbstoffen wie (1) oder (3). Die Scheibe-Assoziate werden also durch eine dichte Packung der Paraffinketten erleichtert gebildet, doch ist eine solche Packung keine notwendige Voraussetzung für die Entstehung dieser Assoziate.

6. Elektrische Phänomene in Schichtsystemen

6.1. Absorptionsänderung im elektrischen Feld

Eine Scheibe-Assoziat-Monoschicht kann in üblicher Weise in ein Schichtsystem aus Arachidatschichten eingebaut werden. Das Schichtsystem kann man auf einem Glasplättchen mit einer aufgedampften Aluminiumschicht herstellen und eine zweite Aluminiumschicht aufdampfen. Man gewinnt dann einen Kondensator, an den man eine Spannung von einigen Volt anlegen und so leicht ein elektrisches Feld F von bis zu $5 \cdot 10^6$ Volt/cm am Molekül erzeugen kann^[41] (Abb. 30). Es tritt dann eine Änderung der Anregungsenergie ($\Delta E - \Delta E_0$), also eine Verschiebung der Absorptionsbande auf, wobei ein linear und ein quadratisch von F abhängiger Anteil zu unterscheiden sind,

$$\Delta E - \Delta E_0 = \Delta\mu_y F + \frac{1}{2} \Delta\alpha_{yy} F^2 \quad (9)$$

die durch die Änderung des Dipolmoments ($\Delta\mu_y$) bzw. der Polarisierbarkeit ($\Delta\alpha_{yy}$) in der Richtung des angelegten Feldes (y -Richtung) gegeben werden. Beide Anteile können aufgrund des Elektronengasmodells leicht abgeschätzt werden. Beim ersten Anteil genügt eine Betrachtung unter Vernachlässigen der Verzweigung des π -Elektronensy-

stems. Das chromophore System erstreckt sich dann über den schraffierten Bereich in Abbildung 31a. Die Wellenfunktion des Elektrons im obersten besetzten Niveau hat die unten links gezeichnete Welle mit drei Bäuchen, und das Elektron geht bei der Anregung über die Welle mit vier

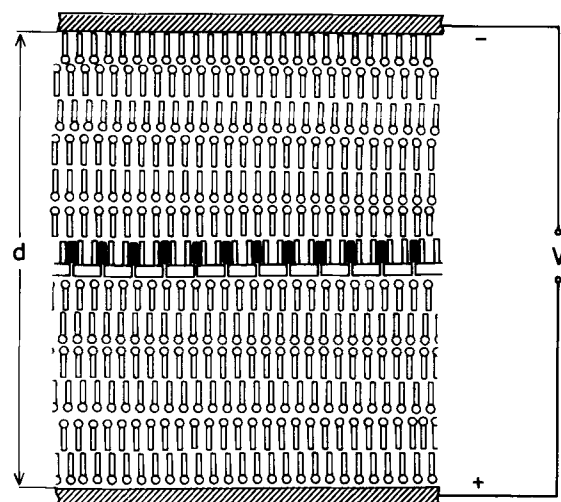


Abb. 30. Untersuchung der Änderung der Lichtabsorption von Farbstoffmolekülen beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Schichtsystem mit eingebauter Farbstoffschicht zwischen zwei Metallaufdampfschichten.

Bäuchen. Die Anhäufungsstellen der Elektronenwolke befinden sich an den Bäuchen der Welle. Man sieht, daß bei Anregung des Moleküls anstelle des Wölkchens in der Kettenmitte zwei Wölkchen unterhalb entstehen, daß also bei der Anregung negative Ladung im Bild nach unten fließt, wie das in Abbildung 31b schematisch angedeutet ist. Ist also das angelegte Feld so gerichtet wie in Abbildung 31b, so gewinnt das Elektron bei der Anregung aus dem Feld Energie, es bewegt sich in der Richtung zur positiv geladenen Platte. Die Absorptionsbande des einzelnen Moleküls verschiebt sich also bei Anregung des Feldes in Richtung kleinerer Energien. Das hat eine entsprechende Verschiebung der Assoziatbande zur Folge: Im klassischen Bild betrachtet, schwingt der Ersatzdipol jedes Farbstoffmoleküls langsamer, also ist auch die Frequenz der gekoppelten In-Phase-Schwingung dieser Oszillatoren im Aggregat kleiner. Beim Umpolen der angelegten Spannung muß umgekehrt eine Bandenverschiebung nach größeren Frequenzen auftreten. Nach dieser Überlegung erwartet man also einen linearen Elektrochromieeffekt, und man errechnet für $\Delta\mu_y$ einen Wert von etwa $+0.2$ Debye. Die Polarisierbarkeitsänderung läßt sich in ähnlicher Weise bestimmen, und man findet den Wert $\Delta\alpha_{yy} = +3 \text{ \AA}^3$.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Anlegen eines elektrischen Feldes läßt sich aus der Absorptionsänderung ermitteln. (Um einfache Verhältnisse zu haben, ist es nötig, den Abstand der halbdurchlässigen Aluminiumschichten, an die das Feld angelegt ist, so zu dimensionieren, daß die Anordnung als Interferenzfilter für das Meßlicht wirkt.) Man findet dann die Werte $\Delta\mu_y = 0.07$ Debye und $\Delta\alpha_{yy} = 1.5 \text{ \AA}^3$, die im Vorzeichen mit den erwarteten ($\Delta\mu_y = 0.2$ Debye; $\Delta\alpha_{yy} = 3 \text{ \AA}^3$) übereinstimmen. Mit den

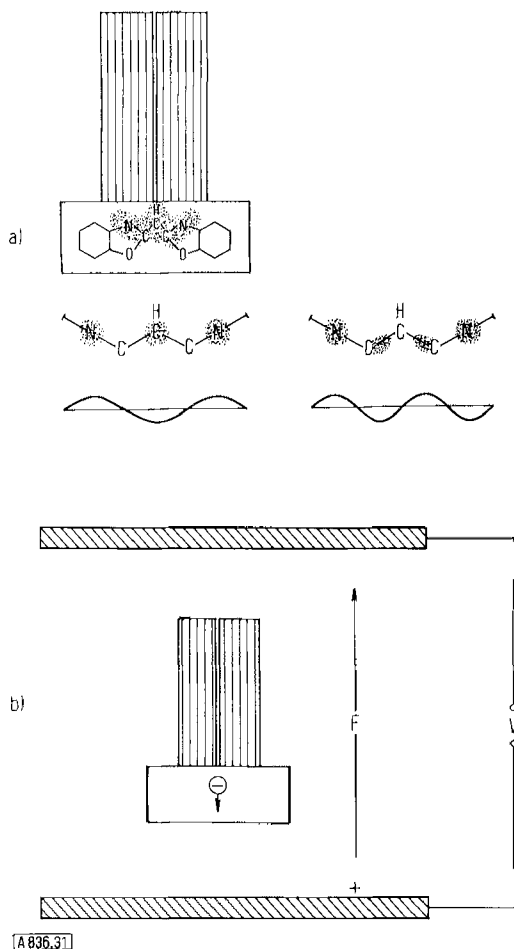


Abb. 31. Änderung der Anregungsenergie eines Cyaninfarbstoffmoleküls im elektrischen Feld. a) Molekülmodell mit Bereich des für die Lichtabsorption maßgebenden π -Elektronensystems. Wolken entsprechend der Elektronenwellenfunktion im Grundzustand (links) und im ersten angeregten Zustand (rechts). Der Schwerpunkt der Wolken wandert bei Lichtabsorption nach unten. b) Bei Lichtabsorption wandert negative Ladung in Richtung auf die positive Elektrode. Die Anregungsenergie wird daher durch das angelegte elektrische Feld erniedrigt.

bisherigen Verfahren^[42], in denen Moleküle durch das elektrische Feld gleichzeitig orientiert werden, war eine Abtrennung des Dipolmoment- und Polarisierbarkeitsanteils nicht möglich, da beide Anteile zu einem quadratischen Feldeffekt führen.

6.2. Tunneln von Elektronen durch monomolekulare Schichten

Mit der Schichtaufbautechnik können Kondensatoren aus zwei Metallschichten und einer dünnen Isolatorschicht hergestellt werden. Was ist zu erwarten, wenn an einen solchen Kondensator mit einer beispielsweise 30 Å dicken Isolatorschicht eine Spannung von 1 V angelegt wird? Ein Elektron im Metall, das gegen die Potentialbarriere des Isolators stößt, hat nicht genügend Energie, diese Barriere zu übersteigen; es wird an der Barriere reflektiert. Aufgrund der Wellennatur des Elektrons besteht jedoch auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron jenseits der Potentialbarriere aufzufinden ist, das Elektron also die Barriere durchdringt. Diese Wahrscheinlichkeit ist etwa 10^{-14} im Fall einer Potentialbarriere von 1 eV

und einer Barrierendicke von 30 Å, entsprechend einer Arachidatschicht. Von 10^{14} Elektronen, die auf die Barriere auftreffen, durchdringt sie also nur eines. Wegen der großen Anzahl freier Elektronen im Metall ist trotz der kleinen Tunnelwahrscheinlichkeit ein meßbarer Strom zu erwarten. Mit zunehmender Dicke d der Barriere nimmt die Wahrscheinlichkeit, ein gegen die Barriere anlaufendes Elektron auf der anderen Seite anzutreffen, exponentiell mit d ab. Man erwartet daher auch für den Strom eine solche Abhängigkeit von der Barrierendicke.

Zur experimentellen Bestimmung dieser Abhängigkeit wird zunächst eine monomolekulare Schicht einer Fettsäure auf einen Objektträger mit einer aufgedampften Aluminiumschicht gebracht. Diese Fettsäureschicht wird dann mit Quecksilber bedeckt oder mit einer Schicht von Blei, Aluminium oder Gold bedampft^[43, 31]. Tatsächlich wurde eine exponentielle Abnahme des Tunnelstromes mit zunehmender Dicke der Fettsäureschicht gefunden (Abb. 32), und auch die durch die Elektrodenmetalle (Hg, Al, Pb, Au) bedingten Effekte ließen sich quantitativ deuten.

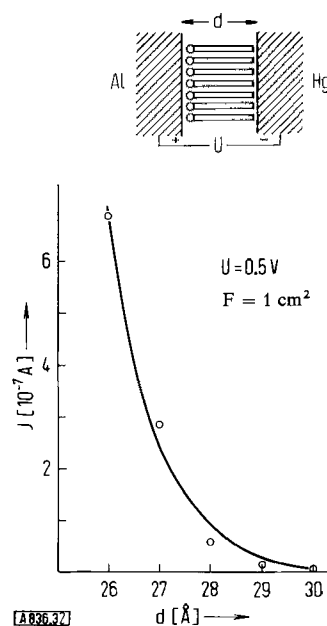


Abb. 32. Experimentelle Untersuchung des Tunneleffekts von Elektronen. Eine monomolekulare Fettsäureschicht der Dicke d befindet sich zwischen zwei Metallschichten. Stromstärke J aufgetragen gegen d für eine Fläche $F=1$ cm² bei einer angelegten Spannung $U=0.5$ V (Al positiv). Kreise: Experimentelle Werte. Die Kurve folgt einer Exponentialfunktion.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist ein außerordentlich empfindlicher Test für die Einheitlichkeit der monomolekularen Schichten. Löcher oder leitende Verunreinigungen in der Schicht würden den elektrischen Widerstand stark beeinflussen.

Dies kann man sich an einer Anordnung veranschaulichen, die eine Fläche von 1 cm² und einen Widerstand von $1.8 \cdot 10^7$ Ohm hat, z. B. im Fall einer Arachidatschicht zwischen einer Aluminium- und einer Quecksilberelektrode. Nehmen wir an, daß der Bruchteil $1:10^5$ der Gesamtfläche Störungen der Schicht aufweist (Abb. 33). Auf diesem kleinen Teil der Fläche soll der Abstand zwischen den Metallelektroden geringfügig reduziert sein, z. B. nur $2/3 d=18$ Å im Fall einer Arachidatschicht betragen. Die

Eigenschaften des Dielektrikums seien unverändert. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron im Fermi-Niveau die Barriere durchtunnelt, wenn es gegen sie stößt, ist 10^{-18}

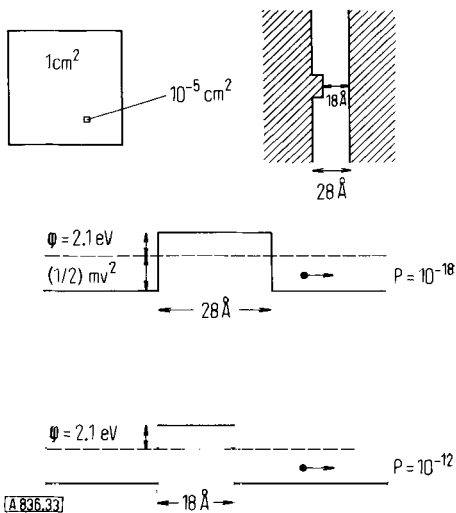


Abb. 33. Einfluß einer Störung im Schichtaufbau auf den Tunnelstrom. Die Dicke d der ungestörten Schicht beträgt 28 Å. Die Wahrscheinlichkeit P für das Durchtunneln der angegebenen Potentialbarriere durch ein Elektron ist $P = 10^{-18}$, im Bereich der Störung mit $d = 18$ Å ist $P = 10^{-12}$. Bei einem Flächenanteil der Störung von 10^{-5} der Gesamtfläche ist der Tunnelstrom durch die Störung zehnmal größer als durch die intakte Probe.

für 28 Å und $10^{-18(2/3)} = 10^{-12}$ für 18 Å (Abb. 33). Daher ist das Verhältnis des elektrischen Stroms durch die Schichtstörung zum Strom durch die intakte Schicht im betrachteten Fall

$$(10^{-12} \cdot 10^{-5}) / 10^{-18} = 10$$

Der Tunnelstrom durch die Störung ist demnach groß im Vergleich zum übrigen Strom (der mit dem beobachteten übereinstimmt). Aus dieser Überlegung folgt, daß selbst ein flächenmäßig derart geringfügiger Anteil von scheinbar unwesentlichen Schichtstörungen fehlt.

Die negativen Ergebnisse früherer Versuche, die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Dicke der Isolatorschicht in Anordnungen mit monomolekularen Schichten zu messen, dürften auf dieser hohen Empfindlichkeit gegenüber Störungen in der Schicht beruhen.

Abbildung 34 zeigt ein Beispiel einer Anordnung zur Untersuchung der Photoleitung in organisierten Schichtsystemen^[44]. Sie wird dadurch erhalten, daß auf eine halbdurchlässige (60 Å dicke) Aluminium-Aufdampfschicht mehrere Arachidatschichten und darüber eine Schicht von Quinquethienyl (20) (mit Arachinsäure im Mol-Verhältnis 1:3 gemischt) aufgezogen werden, die man mit mehreren Arachidatschichten bedeckt. Als zweite Elektrode dient wiederum Quecksilber.

Die Längsachsen der Quinquethienylmoleküle stehen senkrecht zur Schichtebene. Das folgt aus dem Flächenbedarf (auf ein Molekül entfällt eine Fläche von 19 Å^2 , und der Querschnitt der Molekülkette ist 19 Å^2) und aus dem

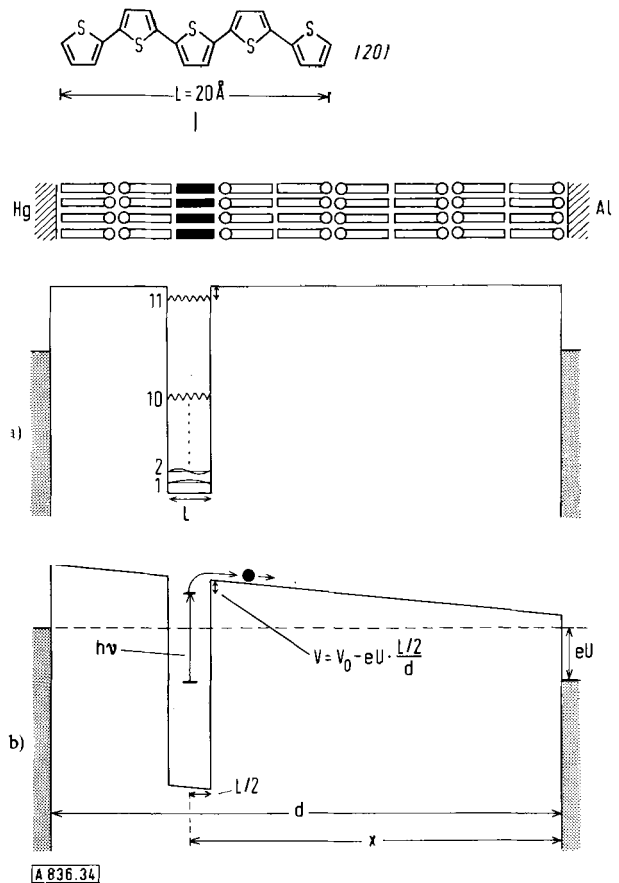


Abb. 34. Photostrom in Schichtsystemen. Eine monomolekulare Schicht von Quinquethienyl (20) befindet sich zwischen Fettsäureschichten und diese zwischen Metallschichten. a) Verlauf der potentiellen Energie eines Elektrons vor Anlegen der elektrischen Spannung. π -Elektronen-Orbitale 1–10 besetzt; 11 unbesetzt. b) Potentialverlauf und Energieniveaus der Orbitale 10 und 11 nach Anlegen der Spannung U . Ein Elektron im Orbital 10 gelangt durch Aufnahme eines Lichtquants in das Orbital 11 und von da durch thermische Stöße über den Energiewall der Arachidatschichten in das Metall rechts.

Dichroismus der Schicht (die Schicht absorbiert im Bereich der Hauptabsorptionsbande nur Licht, das eine Komponente des elektrischen Vektors senkrecht zur Schichtebene hat, und das Übergangsmoment der Moleküle liegt in der Kettenrichtung).

An den Metallelektroden liegt eine Spannung U . Beim Belichten fließt ein zusätzlicher Strom (Anstiegszeit kleiner als 2 ms). Das Aktionsspektrum dieses Photostroms stimmt mit dem Absorptionsspektrum des Quinquethienyls in der Schicht überein. Der Strom steigt mit der angelegten Spannung exponentiell an und wächst proportional mit dem Verhältnis x/d (x Abstand der Farbstoffschicht von der positiv geladenen Elektrode, d Elektrodenabstand, Abb. 34 b).

Wir betrachten die Anordnung zunächst ohne angelegte Spannung (Abb. 34 a). Bei Anregung des Farbstoffmoleküls geht das Elektron vom obersten besetzten in das nächsthöhere Orbital und fällt nach einer mittleren Verweilzeit τ von etwa 10^{-11} s in den Grundzustand zurück. Das Elektron kann aber auch während der Anregungsdauer des Moleküls nach einem thermischen Stoß die Energiebarriere der Arachidatschicht überklettern und sich dadurch vom Molekül trennen. Die angelegte Spannung erniedrigt die Potentialbarriere für das Elektron auf der Seite der positiven Elektrode.

Nach Abbildung 34b ist die vom Elektron zu überwindende potentielle Energie gleich

$$V = V_0 - eU \cdot \frac{L/2}{d} \quad (10)$$

e ist die Elementarladung, d die Schichtdicke und L die Länge des π -Elektronensystems (Abb. 34a). Von n_0 pro Zeiteinheit angeregten Molekülen werden während ihrer Anregungszeit τ

$$n = n_0 v_{th} \tau \exp\left(-\frac{V}{kT}\right) \quad (11)$$

Moleküle ihr Elektron an das Metall abgeben (v_{th} thermische Stoßfrequenz, k Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur). Das entspricht im äußeren Stromkreis dem Strom

$$J = n \cdot e \cdot \frac{x}{d} = n_0 v_{th} e \cdot \frac{x}{d} \exp\left(-\frac{V_0}{kT} + \frac{eL}{2kTd} U\right) \quad (12)$$

(Die durch diesen Elektronenstrom bedingte Aufladung wird im Dunkeln in einer Zeit, die groß ist gegenüber der Belichtungsdauer, wieder abgebaut, und dieser Effekt beeinflusst daher den Photostrom nicht.) Der beobachtete exponentielle Anstieg des Stroms J mit U und die Proportionalität mit x/d wird durch Gl. (12) bestätigt. Durch Vergleich von Gl. (12) mit dem Experiment folgt der Wert $L = 20 \text{ \AA}$, und tatsächlich ist die Länge des π -Elektronensystems etwa 20 \AA (Abb. 34a). Nach Einsetzen der bekannten oder leicht approximierbaren Werte von e , n_0 , v_{th} , τ folgt der Wert $V_0 = 0.4 \text{ eV}$. Aus Tunnelstrommessungen (Abschnitt 6.2) folgt für die Elektronenaffinität der Arachidatschicht der Wert $\kappa = 2.2 \text{ eV}$. Diese Energie muß aufgewendet werden, um ein Elektron, das die Energiebarriere der Arachidatschicht überwunden hat, ins Vakuum zu bringen. Die Austrittsarbeit aus dem angeregten Zustand des Moleküls ins Vakuum ist also

$$I^* = V_0 + \kappa = 2.6 \text{ eV}$$

Theoretisch wird ein Wert um 3 eV erwartet^[45].

Die stearyl-substituierten Cyaninfarbstoffe wurden von J. Sondermann^[46] hergestellt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Adolf-Hauser-Stiftung danken wir für ihre finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

Eingegangen am 19. Mai 1971 [A 836]

- [1] A. Pockels, zit. in W. Ostwald, Kolloid-Z. 58, 1 (1932); Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Phil. Mag. 48, 337 (1899).
 [2] I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917); Proc. Roy. Soc. (London) A 170, 15 (1939); K. B. Blodgett, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007 (1935).
 [3] H. Bücher, K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F. P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann u. J. Wiegand, Mol. Cryst. 2, 199 (1967).
 [4] J. Perrin, C. R. Acad. Sci. Paris 184, 1097 (1927); Th. Förster, Naturwissenschaften 33, 166 (1946); Ann. Phys. 2, 55 (1948); Th. Förster in O. Sinanoglu: Modern Quantum Chemistry. Academic Press, New York 1965; Th. Förster in N. Riehl u. H. Kallmann: Internationales Lumineszenz-Symposium über Physik und Chemie der Szintillation, K. Thieme-Verlag, München 1966, S. 1.
 [5] M. M. Zwick u. H. Kuhn, Z. Naturforsch. 17a, 411 (1962); K. H. Drexhage, M. M. Zwick u. H. Kuhn, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 62 (1963); P. Barth, K. H. Beck, K. H. Drexhage, H. Kuhn, D. Möbius, D. Molzahn, K. Röllig, F. P. Schäfer, W. Sperling u. M. M. Zwick, in:

- Optische Anregung organischer Systeme. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 639.
 [6] H. Kuhn, J. Chem. Phys. 53, 101 (1970).
 [7] D. Möbius, noch unveröffentlicht.
 [8] D. Kleuser, Dissertation, Universität Marburg 1969.
 [9] R. Coleman, J. B. Fineau, S. Knutton u. A. R. Limbrick, Biochim. Biophys. Acta 219, 81 (1970).
 [10] R. Peters, Biochim. Biophys. Acta 233, 465 (1971).
 [11] R. Brünig, Dissertation, Universität Marburg 1969.
 [12] P. Tillmann, unveröffentlicht.
 [13] P. Fromherz, Biochim. Biophys. Acta 225, 382 (1971).
 [14] P. Fromherz, Nature 231, 267 (1971).
 [15] P. Fromherz, FEBS Lett. 11, 205 (1970).
 [16] P. Fromherz, Dissertation, Universität Marburg 1969.
 [17] D. Möbius, O. Inacker u. H. Kuhn, noch unveröffentlicht.
 [18] W. Mormann u. H. Kuhn, Z. Naturforsch. 24b, 1340 (1969).
 [19] P. Müller, D. O. Rudin, H. T. Tien u. W. C. Wescott in J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst u. A. C. Riddiford: Recent Progress in Surface Science. Academic Press, New York 1964, Bd. 1, S. 379.
 [20] O. Inacker u. H. Kuhn, noch unveröffentlicht.
 [21] D. Möbius u. G. Dreizler, noch unveröffentlicht.
 [22] D. Möbius, Z. Naturforsch. 24a, 251 (1969).
 [23] S. Freed u. S. I. Weissmann, Phys. Rev. 60, 440 (1941); S. I. Weissmann u. D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1916 (1942).
 [24] O. Inacker, H. Kuhn, H. Bücher, H. Meyer u. K. H. Tews, Chem. Phys. Lett. 7, 213 (1970). Anstelle von $q_s = 0.14$ auf S. 215, erste Zeile, linke Spalte, sollte $q_s = 0.41$ stehen.
 [25] K. H. Drexhage, M. Fleck u. H. Kuhn, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 915 (1967); K. H. Drexhage u. M. Fleck, ibid. 72, 330 (1968); M. Fleck, Dissertation, Universität Marburg 1969.
 [26] K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, F. P. Schäfer u. W. Sperling, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1179 (1966).
 [27] K. H. Drexhage, H. Kuhn u. F. P. Schäfer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 329 (1968).
 [28] K. H. Tews, O. Inacker u. H. Kuhn, Nature 228, 276 (1970). Gl. (5) enthält einen Druckfehler. Anstelle von $x(\sin(x) - \pi/2)$ ist zu setzen $x(Si(x) - \pi/2)$; anstelle von „ref. 5“ im dritten Absatz ist zu setzen „ref. 6“.
 [29] H. Kuhn, Naturwissenschaften 54, 429 (1967).
 [30] Siehe z. B. W. West u. B. H. Carroll in C. E. K. Mees u. T. H. James: Theory of the Photographic Process. Macmillan Comp., New York 1966, 3. Aufl., S. 233ff.
 [31] B. Mann, H. Kuhn u. L. v. Szentpaly, Chem. Phys. Lett. 8, 82 (1971).
 [32] L. v. Szentpaly, D. Möbius u. H. Kuhn, J. Chem. Phys. 52, 4618 (1970).
 [33] V. Czikkely, G. Dreizler, H. D. Försterling, H. Kuhn, J. Sondermann, P. Tillmann u. J. Wiegand, Z. Naturforsch. 24a, 1921 (1969).
 [34] V. Czikkely, H. D. Försterling u. H. Kuhn, Chem. Phys. Lett. 6, 11, 207 (1970). Die in Tab. 1 auf S. 208 gegebenen Werte für den Punktdipol müssen in den Fällen a), b), c), e) mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ multipliziert werden.
 [35] G. Scheibe, L. Kandler u. H. Ecker, Naturwissenschaften 25, 75 (1937); G. Scheibe, A. Mareis u. H. Ecker, ibid. 25, 474 (1937); E. E. Jelley, Nature 138, 1009 (1936); 139, 631 (1937).
 [36] Th. Förster, Naturwissenschaften 33, 166 (1946); E. G. McRae u. M. Kasha, J. Chem. Phys. 28, 721 (1958).
 [37] G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 633 (1939); Naturwissenschaften 26, 412 (1939); G. Scheibe, R. Müller u. R. Schiffmann, Z. Phys. Chem. B49, 324 (1941); T. Skerlak, Kolloid-Z. 95, 265 (1941); G. Scheibe, Z. Elektrochem. 52, 283 (1948); O. Wörz u. G. Scheibe, Z. Naturforsch. 24b, 381 (1969).
 [38] G. R. Bird, B. Zuckerman u. A. E. Ames, Photochemistry and Photobiology 8, 393 (1968).
 [39] H. Bücher u. H. Kuhn, Chem. Phys. Lett. 6, 183 (1970). Die experimentellen Werte von $\lambda_A - \lambda_M$ (in nm) müssen berichtigt werden: 15, 26 und 44 statt 19, 25 und 40.
 [40] P. Junod, R. Kitzing u. R. Steiger, persönliche Mitteilung.
 [41] H. Bücher u. H. Kuhn, Z. Naturforsch. 25b, 1323 (1970).
 [42] Siehe z. B. W. Liptay, Angew. Chem. 81, 195 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 177 (1969); K. Seibold, H. Navangul u. H. Labhardt, Chem. Phys. Lett. 3, 275 (1969); H. Sauter u. A. C. Albrecht, ibid. 2, 8 (1968).
 [43] B. Mann u. H. Kuhn, J. Appl. Phys., im Druck.
 [44] U. Schoeler, H. Kuhn, H. Bässler u. K. H. Tews, noch unveröffentlicht.
 [45] H. D. Försterling u. H. Kuhn, Z. Naturforsch. 22a, 1204 (1967).
 [46] J. Sondermann, Liebigs Ann. Chem. 749, 183 (1971).