

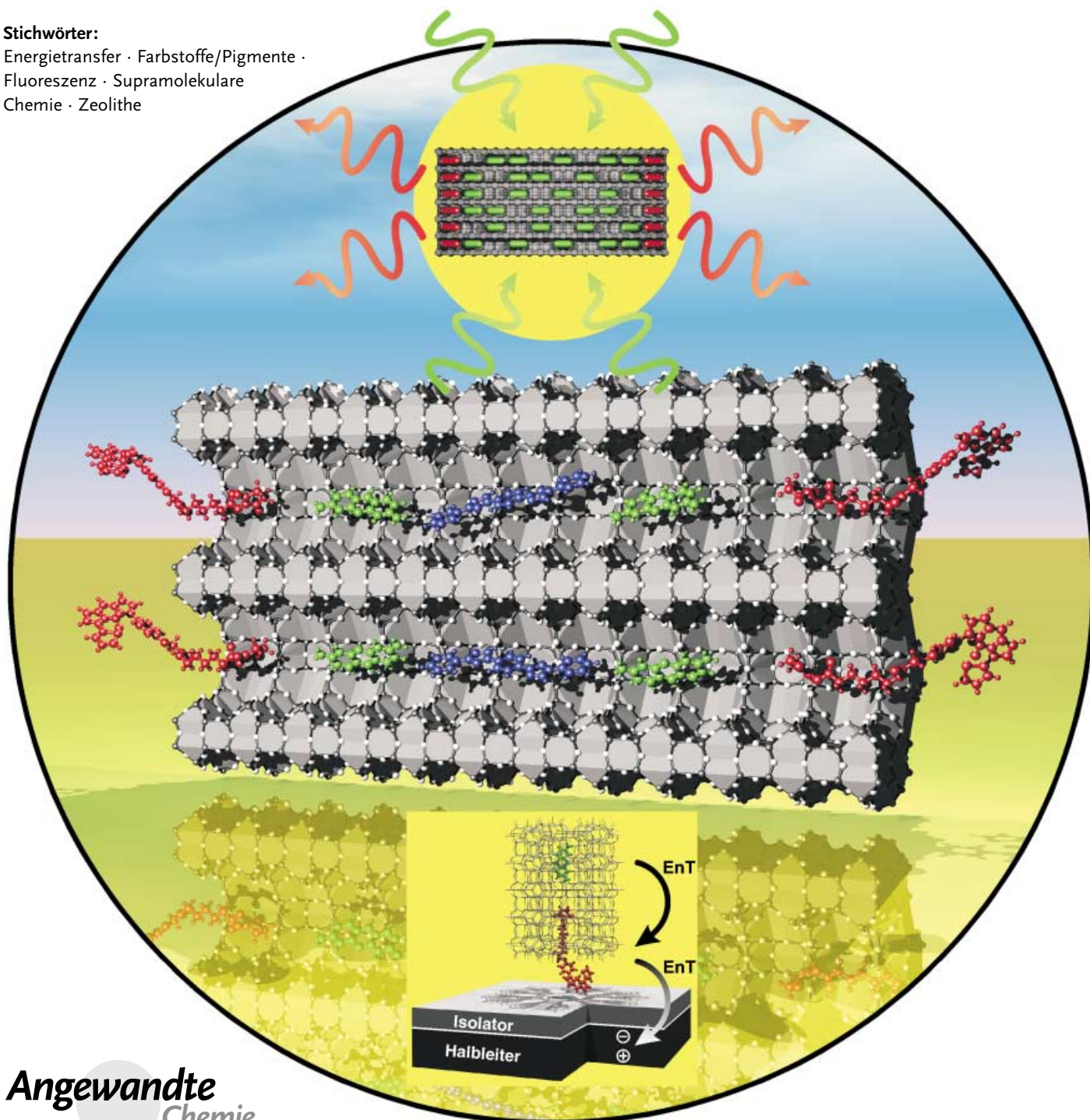
Lichtsammelnde Systeme

Wirt-Gast-Antennenmaterialien

Gion Calzaferri,* Stefan Huber, Huub Maas und Claudia Minkowski

Stichwörter:

Energietransfer · Farbstoffe/Pigmente ·
Fluoreszenz · Supramolekulare
Chemie · Zeolithe



Angewandte
Chemie

Wir stellen Wirt-Gast-Materialien vor, aufgebaut aus zylindrischen Zeolith-L-Kristallen, deren Kanäle mit Farbstoffmolekülen gefüllt sind. Die Synthese dieser Stoffe beruht auf der Eigenschaft der Moleküle, in einzelne Kanäle zu diffundieren. Der umgekehrte Prozess, das Herausdiffundieren der Farbstoffe, kann mithilfe eines molekularen „Korkens“ unterdrückt werden. Durch Funktionalisierung dieser zapfenförmigen Moleküle lassen sich Eigenschaften wie Benetzbarkeit, Brechungsindex und chemische Reaktivität einstellen. Die supramolekulare Organisation der Farbstoffe innerhalb der Kanäle entspricht einer ersten Organisationsstufe. Damit gelingt es, Licht im Volumen eines Nanokristalls zu sammeln und Anregungsenergie strahlungslos an die Enden des Zylinders oder umgekehrt von dort zur Mitte zu transportieren. Eine zweite Organisationsstufe ist die Kupplung an einen externen Acceptor- oder Donor-Zapfenfluorophor an den Kanalenden, der elektronische Anregungsenergie abfängt oder einspeist. Die dritte, zum Teil noch hypothetische Stufe umfasst die Kupplung an eine externe Funktionseinheit über Zapfenmoleküle. Die Abstimmbarkeit dieser hochorganisierten Materialien bietet attraktive Möglichkeiten zur Untersuchung von elektronischen Energieübertragungsphänomenen und zur Entwicklung von neuen photonischen Funktionseinheiten.

1. Einleitung

Pflanzen verstehen es meisterhaft, Sonnenenergie in chemische Energie umzuwandeln. Dabei wirkt jedes Blatt als photonische Antenne, in der Energie in Form von Sonnenlicht von Chlorophyll-Molekülen absorbiert und weitertransportiert wird. Die Lichtsammeleinheit besteht aus einigen hundert Molekülen, die in eine Proteinumgebung eingebettet sind. Dieses Funktionselement ermöglicht die schnelle Energieübertragung von einem elektronisch angeregten Molekül auf ein Nachbarmolekül im Grundzustand, sodass die elektronische Anregungsenergie das Reaktionszentrum (dort wird die Energie abgefangen) mit hoher Wahrscheinlichkeit erreicht. Es wurde berichtet, dass die anisotrope Anordnung der Chlorophyll-Moleküle eine wichtige Rolle für einen effizienten Energietransport spielt.^[1]

Versuche zum Aufbau von künstlichen Antennen sind in der Literatur vielfach beschrieben worden. Angewendet wurden unter anderem mehrkernige lumineszierende Metallkomplexe,^[2,3] multichromophore Cyclodextrine,^[4] Langmuir-Blodgett-Filme,^[5–7] Farbstoffe in Polymermatrices^[8–10] und Dendrimere.^[11] Die spektrale Sensibilisierung von photographischen Silberhalogenid-Materialien^[12] sowie von polykristallinen Titandioxid-Filmen weist in einigen Fällen Aspekte künstlicher Antennensysteme auf.^[13,14] In natürlichen Antennen wird die Bildung von lumineszenzlöschenden Aggregaten durch Anordnung der Chlorophyll-Moleküle in Polypeptidkaffigen unterbunden.^[15] Ein analoger Aufbau gelingt durch Verpacken der Moleküle in ein mikroporöses Material, dessen Cavitäten entsprechend ihrer Größe ausschließlich Monomere, aber keine Aggregate aufnehmen können.^[16]

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3861
2. Hexagonale Zeolithkristalle als Wirte für Farbstoffmoleküle	3863
3. Synthesen	3865
4. Innere und äußere Oberfläche von Zeolith L	3871
5. Erste Organisationsstufe	3875
6. Zweite Organisationsstufe	3881
7. Dritte Organisationsstufe	3883
8. Intrazeolithischer Ladungstransport	3885
9. Zusammenfassung	3886

Unser Ansatz beruht auf der Verwendung von Zeolith-Wirten mit Kanalstruktur. Der Lichttransport

wird durch spezifisch organisierte Farbstoffmoleküle ermöglicht, die die Funktion des Chlorophylls der grünen Pflanzen nachahmen. In den meisten unserer Experimente nutzten wir Zeolith L, der vielseitig eingesetzt worden ist, als Wirt. Zeolith-L-Kristalle sind von einem ausgedehnten System eindimensionaler Kanäle durchzogen.^[17,18] In unseren Studien wurden die einzelnen Kanäle mit hintereinander angeordneten, aber elektronisch nicht wechselwirkenden Farbstoffmolekülen gefüllt. Licht, das auf einen Kristall fällt, wird zunächst absorbiert, und anschließend wird die elektronische Anregungsenergie durch die in den Kanälen befindlichen Farbstoffmoleküle an die gewünschte Stelle transportiert. Wir haben gezeigt, dass und wie photonisches Antennenmaterial hergestellt werden kann, das nicht nur in der Lage ist, Licht im Volumen eines farbstoffbeladenen Zeolith-L-Nanokristalls zu sammeln,^[19,20] sondern darüber hinaus auch den strahlungslosen Transport von elektronischer Anregungsenergie zu einem Zielmolekül ermöglicht, das am Eingang der Kanäle angebracht ist, oder umgekehrt von einem Injektormolekül an der gleichen Stelle in das Innere des Kristalls.^[21]

Abbildung 1 zeigt schematisch die von uns entwickelte photonische Antenne.^[22,23] Die monomeren Farbstoffmoleküle sind als Rechtecke dargestellt. Das Molekül, das durch

[*] Prof. Dr. G. Calzaferri, Dipl.-Chem. S. Huber, MSc H. Maas, Dipl.-Chem. C. Minkowski
Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern, 3000 Bern 9 (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-3994
E-mail: gion.calzaferri@iac.unibe.ch

Absorption eines Photons elektronisch angeregt wird, überträgt seine elektronische Anregungsenergie auf ein Nachbarmolekül. Nach einer Reihe von solchen Schritten erreicht die Energie ein lumineszierendes Acceptor-molekül (schwarze Rechtecke). Der Energietransport konkurriert mit der spontanen Emission, der strahlungslosen Relaxation, Löschprozessen und dem photochemischen Abbau. Eine rasche Energieübertragung ist eine wesentliche Voraussetzung dafür, dass der Acceptor erreicht wird, bevor andere Prozesse stattfinden. Folgerichtig ist ein detailliertes Verständnis der photochemischen und photophysikalischen Prozesse erforderlich. Entsprechende Untersuchungen können sowohl an isolierten Kristallen ausgeführt werden als auch an solchen, die in einem Lösungsmittel dispergiert, in eine Polymermatrix eingebettet oder in Form dünner Schichten auf einem Träger aufgebracht sind.

Wir fassen die in den Abbildungen 1 und 2a skizzierte supramolekulare Organisation von Farbstoffen innerhalb der Kanäle als eine erste Organisationsstufe auf. Damit ist es möglich, Licht im Innern eines bestimmten Volumens eines

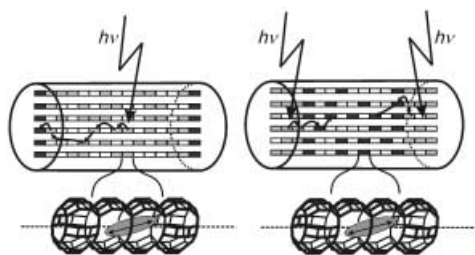


Abbildung 1. Zylindrischer Zeolithnanokristall mit organisierten Farbstoffmolekülen, die als Donoren (graue Rechtecke) und Acceptoren (schwarze Rechtecke) fungieren. Im linken Teil der Abbildung befinden sich die Donoren in den mittleren Bereichen und die Acceptoren an den beiden Enden der Kanäle, im rechten Teil sind die Donoren an den Enden und die Acceptoren im Mittelteil platziert. Die Vergrößerung zeigt Einzelheiten eines Kanals mit einem Farbstoffmolekül, dessen elektronisches Übergangsmoment (Doppelpfeil) bei großen Molekülen parallel zur Kanalachse liegt und bei kleineren Molekülen ausgelenkt ist. Der Durchmesser einer Kanalöffnung von Zeolith L beträgt 0.71 nm, bei einem größten Kanaldurchmesser von 1.26 nm. Der Abstand von der Mitte eines Kanals zur Mitte eines Nachbarkanals beträgt 1.84 nm.

farbstoffbeladenen zylinderförmigen Zeolithkristalls zu sammeln und strahlungslos zu den Enden oder – je nach Aufbau – von dort zur Mitte zu transportieren. Wie wir zeigen werden, wird diese erste Stufe gut beherrscht. Eine zweite Organisationsstufe ist die in Abbildung 2b gezeigte Kupplung mit einem externen Acceptor- oder Donor-„Zapfenfluorophor“ an den Enden der Zeolith-L-Kanäle. Diese können elektronische Anregungsenergie aus dem Inneren der Kristalle abfangen oder, in der inversen Anordnung, ins Innere einspeisen.^[24] Wir konnten anhand von drei unterschiedlichen Zapfenfluorophoren zeigen, dass diese Anordnung funktioniert;^[21,25] weitere werden zurzeit untersucht. Eine dritte Organisationsstufe ist die Kupplung an ein externes Element durch ein Zapfenfluorophor. Wir unterscheiden zwischen der Kupplung mit einem künstlichen Reaktionszentrum von 1) molekularer Ausdehnung, 2) makromolekularer Ausdehnung (photoleitendes oder leitendes Polymer, Quantenpunkte) und 3) makroskopischer Dimension (Halbleiter, Leiter, Quantenstrukturen). In Abbildung 2c ist als Beispiel die Kupplung an ein Halbleiterelement gezeigt, bei der elektronische Anregungsenergie strahlungslos durch eine dünne Isolationsschicht auf einen Halbleiter übertragen wird und dort ein Elektron-Loch-Paar erzeugt.

Günstige Voraussetzungen für die Realisierung solcher Funktionseinheiten sind: hohe Konzentration an monomeren Farbstoffmolekülen mit großer Lumineszenzausbeute, ideale geometrische Anordnung der Chromophore und optimale Größe der Einheit. Der Basistyp des uns interessierenden Wirtmaterials ist in Abbildung 3 skizziert. Organische Farbstoffmoleküle neigen bereits bei geringer Konzentration zur Bildung von Aggregaten, die rasch durch strahlungslose Desaktivierung ihre elektronische Anregungsenergie abgeben. Der Wirt hat die Funktion, diese Aggregatbildung zu verhindern und eine spezifische Organisation zu vermitteln. Das Konzept beruht darauf, den Durchmesser der Kanäle und die Größe der Farbstoffmoleküle so aufeinander abzustimmen, dass die Farbstoffe einzeln in die Kanäle hinein diffundieren, ohne sich dabei gegenseitig zu „überholen“. Dies ermöglicht die Herstellung von ausgeprägt anisotropen Farbstoffanordnungen. Großräumige Bewegungen der Farbstoffmoleküle und die Zuwanderung von kleineren reaktiven Molekülen können durch die beengten Platzverhältnisse



G. Calzaferri S. Huber C. Minkowski H. Maas

Huib Maas studierte Molecular Sciences an der Universität Wageningen. Nach seinem Abschluss 1999 (MSc) wechselte er an die Universität Bern, wo er sich derzeit als Doktorand mit der Photochemie an der Schnittstelle zwischen interner und externer Oberfläche von Zeolith L befasst.

Gion Calzaferri promovierte 1971 an der Universität Fribourg, Schweiz. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in Basel und einer Forschungstätigkeit bei Ciba-Geigy wechselte er an die Universität Bern, wo er seit 1988 Professor für Physikalische Chemie am Departement für Chemie und Biochemie ist. Sein derzeitiges Forschungsinteresse gilt supramolekular organisierten Molekülen, Clustern und Komplexen in Zeolithen, Farbstoff-Zeolith-Materialien als photonischen Antennen und der photochemischen Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie.

Stefan Huber absolvierte ein Studium der Chemie an der Universität Bern, das er 2001 mit dem Diplom abschloss. Als Doktorand beschäftigt er sich zurzeit mit der Kupplung von farbstoffbeladenen Zeolith-L-Antennensystemen an einen Halbleiter.

Claudia Minkowski erwarb ihr Diplom 2001 an der Universität Bern. Dort beschäftigt sie sich derzeit als Doktorandin mit der spektroskopischen Analyse von hochorganisierten Farbstoff-Zeolith-Kompositmaterialien.

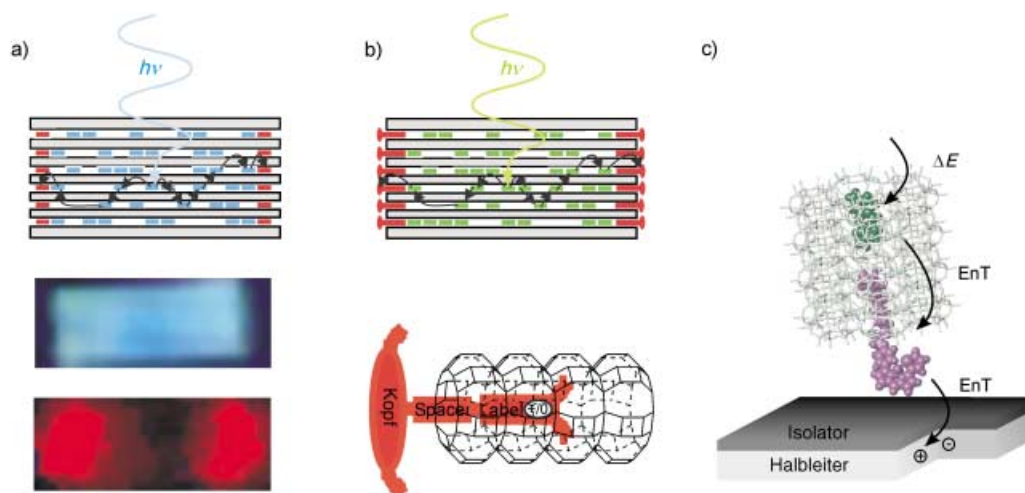


Abbildung 2. a) Farbstoffbeladene Zeolith-L-Antenne. Blau-emittierende Donoren im Innern von Zeolith L übertragen ihre elektronische Anregungsenergie zu rot-emittierenden Akzeptoren an den beiden Enden des zylinderförmigen Kristalls. In der Mitte und unten ist eine fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines etwa 2000 nm langen Kristalls gezeigt, der im mittleren Bereich DMPOP enthält (blau, Polarisator parallel) und an den beiden Enden Ox⁺ (rot, Polarisator senkrecht), bei selektiver Anregung von DMPOP. b) Antennensystem mit Zapfenmolekülen, die als externe Fänger wirken, an den Enden der Kanäle; wie unten dargestellt, besteht das Zapfenmolekül aus einem Kopf, einem Spacer und einem Label. c) Strahlungslose Energieübertragung (EnT) von einer photonischen Antenne auf einen Halbleiter unter Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars.

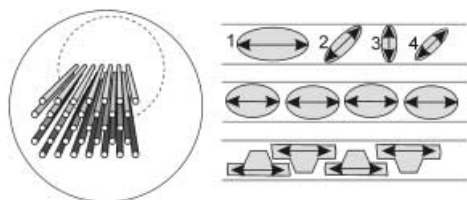


Abbildung 3. Links: Wirtsmaterial aus parallelen Kanälen, in die Farbstoffmoleküle eingefüllt werden können. Rechts oben: vier typische Orientierungen von Molekülen und ihren Übergangsmomenten (Doppelpfeile); Mitte: Orientierung von großen Molekülen parallel zur Kanalachse, die aufgrund ihrer Größe und Form keine elektronische Wechselwirkung eingehen; unten: Orientierung von großen Molekülen parallel zur Kanalachse, die aufgrund ihrer Form elektronisch wechselwirken.

eingeschränkt oder ganz unterdrückt werden, sodass resistente Materialien entstehen. Wirte mit den gewünschten Eigenschaften finden sich unter den Zeolithen.^[18]

2. Hexagonale Zeolithkristalle als Wirte für Farbstoffmoleküle

In Tabelle 1 sind Beispiele von hexagonalen Zeolithen aufgeführt, die hinreichend große Kanäle zur Aufnahme von organischen Farbstoffmolekülen aufweisen (siehe Abbildung 3). Wir haben unsere Untersuchungen auf Zeolith L konzentriert. In die Kanäle dieses Wirtes können sowohl kationische als auch neutrale Moleküle eingebaut werden, und es sind Syntheseverfahren bekannt, die die Steuerung der Morphologie und der Größe im Bereich von 30 nm bis 3000 nm ermöglichen.^[19,26–30] Viele der mit Zeolith L erhaltenen Resultate sind auf andere nanoporöse Materialien übertragbar.

Tabelle 1: Gitterkonstanten a , b , c und Durchmesser der freien Öffnung (d) von hexagonalen Molekularsieben mit linearen Kanälen (in nm).^[18]

	$a = b$	c	d
Mazzit	1.84	0.76	0.74
AlPO ₄ -5	1.34	0.84	0.73
Zeolith L	1.84	0.75	0.71
Gmelinit	1.38	0.10	0.70
Offretit	1.33	0.76	0.68
CoAPO-50	1.28	0.90	0.61
Cancrinit	1.28	0.51	0.59
VPI-5	1.90	0.84	1.21

Zeolith L ist ein kristallines Alumosilicat mit hexagonaler Symmetrie. Sein anionisches Gerüst mit den Positionen der ladungskompensierenden Kationen ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Kristalle bestehen aus so genannten Cancrinit-Käfigen (ϵ -Käfigen) die durch Doppel-Sechsringe verknüpft sind. Diese Einheiten bilden vernetzte Kolonnen in c -Richtung, sodass Zwölfringe mit einem freien Durchmesser von 7.1 Å entstehen. Als Folge davon enthält Zeolith L eindimensionale Kanäle, die sich durch den gesamten Kristall ziehen. Der größte freie Durchmesser beträgt etwa 12.6 Å und die Länge der Elementarzellen (u.c.) 7.5 Å. Diese Hauptkanäle sind über nichtplanare Achtringe verbunden, die ihrerseits ein zweidimensionales Kanalsystem mit einer Ringöffnung von etwa 1.5 Å bilden. Die in Abbildung 4e gezeigte rasterelektronenmikroskopische Aufnahme illustriert die hexagonale Struktur der Zeolith-L-Kristalle. Vier unterschiedliche Kationenpositionen (A, B, C, D) sind bekannt (Abbildung 4c). A befindet sich im Zentrum der Doppel-Sechsring-Einheit, B im Zentrum des ϵ -Käfigs, C in der Mitte zwischen den Zentren zweier angrenzender ϵ -Käfige und D innerhalb des Hauptkanals nahe bei der Wand des Achtrings. Dehydratisierter Zeolith L weist eine weitere

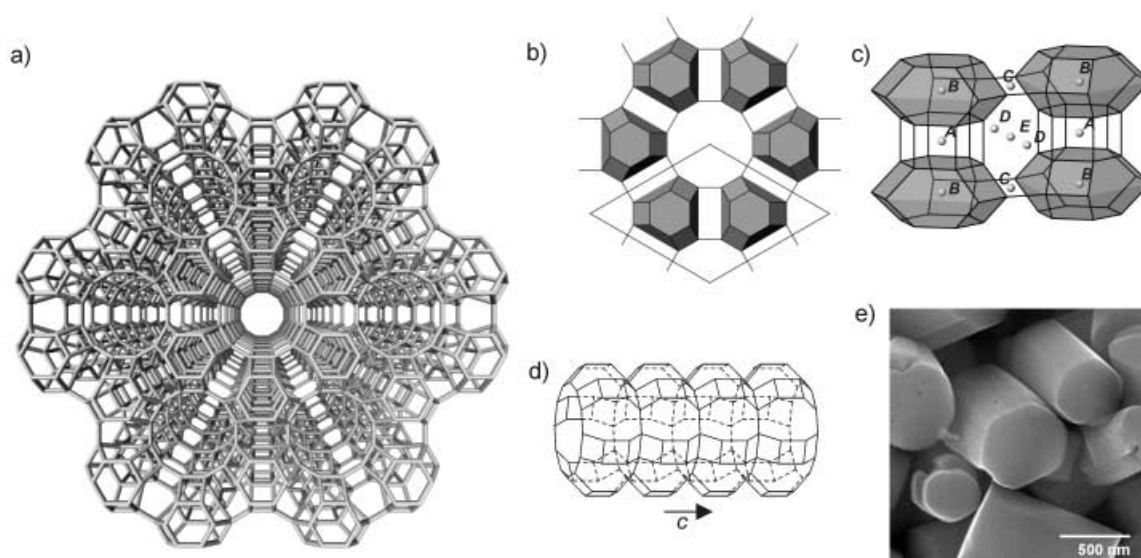


Abbildung 4. Gerüst von Zeolith L: a) Projektion entlang der c -Achse; b) Polyederdarstellung der Cancrinit-Käfige; c) Ausschnitt, der die Kationenpositionen A bis E zeigt; d) Seitenansicht von Zwölfring-Kanälen entlang der c -Achse; e) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zeolith-L-Kristallen.

Kationenposition E auf, die sich zwischen zwei angrenzenden A-Positionen befindet. Die Wassermoleküle in den großen Kanälen verhalten sich wie eine intrakristalline Flüssigkeit, während jene in den kleineren Poren Cluster um die Kationen bilden. Die stöchiometrische Formel von Zeolithen mit monovalenten Kationen M lautet $(M)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot nH_2O$, wobei n im vollständig hydratisierten Zustand 21 ist und bei etwa 20 % Luftfeuchtigkeit auf 16 zurückgeht.

Die Form der Kristalle kann in guter Näherung als zylindrisch beschrieben werden (siehe Abbildung 4e). Der primitive Vektor c fällt mit der Kanalachse zusammen, a und b stehen senkrecht dazu und schließen einen Winkel von 60° ein. Die Kanäle verlaufen parallel zur Zylinderachse. Wir bezeichnen die Länge eines Kristalls und seinen Durchmesser mit l_z bzw. d_z . Die Zahl paralleler Kanäle (n_{ch}) eines Zylinders vom Durchmesser d_z lässt sich durch Gleichung (1) angeben. Für Zeolith L und mit d_z in nm ergibt sich die Näherung (2). Ein Zeolith-L-Kristall mit 500 nm Durchmesser enthält somit etwa 67 000 parallele Kanäle.

$$n_{ch} = \frac{\left(\frac{d_z}{2}\right)^2 \pi}{|a|^2 \sin 60} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d_z}{|a|}\right)^2 \quad (1)$$

$$n_{ch} \approx 0.268 d_z^2 \quad (2)$$

Die Farbstoffmoleküle sind auf Plätzen entlang der Kanäle angeordnet. Die Länge eines Platzes ist gleich einer Zahl n_s mal der Länge einer Elementarzelle, sodass ein Molekül darin gerade Platz findet. Der Wert von n_s wird durch die Größe und Form des Moleküls und die Ausdehnung der primitiven Elementarzelle bestimmt. Als Beispiel betrachten wir ein Farbstoffmolekül von 1.5 nm Länge. Da eine Elementarzelle 0.75 nm lang ist, beansprucht es zwei davon. Somit ist n_s gleich 2. In günstigen Fällen bilden diese Plätze ein neues (pseudo-)Bravais-Gitter mit den primitiven

Vektoren a , b und $n_s c$. Wir unterscheiden verschiedene Arten von Plätzen: a) leere Plätze, b) Plätze, die mit einem lumineszierenden Farbstoffmolekül besetzt sind, und c) Plätze, die mit einem Fängermolekül besetzt sind, das lumineszierend oder nichtlumineszierend sein kann. Wir interessieren uns vor allem für Moleküle mit großem elektronischem Übergangsmoment $\mu(S_1 \leftarrow S_0)$, entsprechend einer $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung.

Gleichwertige Plätze sind im Gleichgewicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch ein Farbstoffmolekül besetzt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit (p) ist gleich dem Verhältnis der Zahl der besetzten zur Gesamtzahl an gleichwertigen Plätzen. Die Zahl der Elementarzellen (n_{uc}) ist durch den Wirt vorgegeben, während n_s auch von der Form und Größe der Gäste abhängt. Das heißt, dass p durch rein geometrische Gegebenheiten (Raumerfüllung) bestimmt ist. Dementsprechend kann die Farbstoffkonzentration pro Volumeneinheit, $c(p)$, eines Zeolithkristalls als Funktion von p nach Gleichung (3) angegeben werden.

$$c(p) = \frac{\rho_z p}{M_z n_s} \quad (3)$$

ρ_z ist die Dichte des Zeoliths und M_z die Molmasse einer Elementarzelle. Mit $\rho_z = 2.17 \text{ g cm}^{-3}$ und $M_z = 2883 \text{ g mol}^{-1}$ für reinen Kalium-Zeolith L sowie $n_s = 2$ ergibt sich $c(p) = p \times 0.376 \text{ mol L}^{-1}$.

Wir gehen davon aus, dass jeder gleichwertige Platz i eines gegebenen Kristalls unmittelbar nach Belichtung mit einem Dirac-Puls die gleiche Wahrscheinlichkeit hat, mit einem elektronisch angeregten Molekül besetzt zu sein. Dabei interessieren hier meist Experimente geringer Lichtintensität, sodass sich gleichzeitig nicht mehr als ein Farbstoffmolekül pro Kristall im elektronisch angeregten Zustand befindet. Wir untersuchen den Fall, bei dem die Plätze ein (pseudo)Bravais-Gitter bilden. Das heißt, dass die Positionen R_i eines n_s -Platzes i mithilfe der primitiven Vektoren a , b und $n_s c$ eines hexagonalen Gitters und den ganzen Zahlen $n_{a,i}$, $n_{b,i}$ und $n_{c,i}$

ausgedrückt werden können [Gl. (4), siehe auch Abbildung 5].

$$R_i = n_{a,i} \mathbf{a} + n_{b,i} \mathbf{b} + n_{c,i} \mathbf{c} \quad (4)$$

Diese Beschreibung ist für $n_s = 1$ genau. Wir wollen sie auch als Näherung für $n_s > 1$ verwenden, weil die Beschreibung der Systeme damit erheblich vereinfacht wird. Einige Konsequenzen, die sich aus dieser Betrachtungsweise ergeben, sind in der Literatur beschrieben.^[16,31,32]

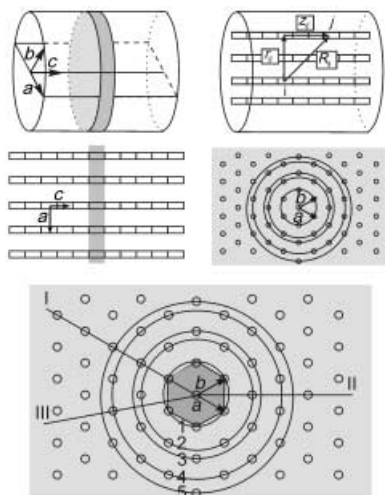


Abbildung 5. Geometrische Situation von Farbstoffmolekülen in Zeolith-Kanälen; die Positionen sind als Rechtecke markiert. Oben: primitive Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} sowie Definition der Abstände R_{ij} , r_{ij} und z_{ij} der Positionen i und j . Mitte links: Schnitt durch das Zentrum des hexagonalen Kristalls mit Zylindermorphologie entlang \mathbf{a} und \mathbf{c} ; die Positionen des schattierten Bereichs bilden eine Scheibe. Mitte rechts: zu \mathbf{c} vertikaler Schnitt; die mit Kreisen markierten Kanäle sind infolge der hexagonalen Symmetrie ringförmig um den mittleren Kanal angeordnet. Unten: Abstand von einem Kanal zum nächsten entlang den Geraden I, II und III.

Mit genauer Kenntnis der Eigenschaften des Wirts lassen sich z.B. die Verteilung der Gäste auf die Kanäle, die Zahl nächster Nachbarn und die Verteilung der Excitonen unter unterschiedlichen Belichtungsbedingungen beschreiben. Die Verteilung der Abstände zwischen den Farbstoffmolekülen in den Kanälen bestimmt die Eigenschaften von Transportprozessen wie dem strahlungslosen Energietransport durch Dipol-Dipol-Kopplung, aber auch von anderen Arten der Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Abbildung 6 zeigt die durch Monte-Carlo-Simulation berechnete Verteilung h_s der leeren Plätze S zwischen je zwei benachbarten Farbstoffmolekülen für unterschiedliche Beladungen. Unseren Ergebnissen zufolge kann die Verteilung als Exponentialverteilung $h(S)$ mit dem Mittelwert $S_0 = 1/p - 1$ ausgedrückt werden [Gl. (5)].^[32]

$$h(S) = \frac{1}{S_0} e^{-S/S_0} \quad (5)$$

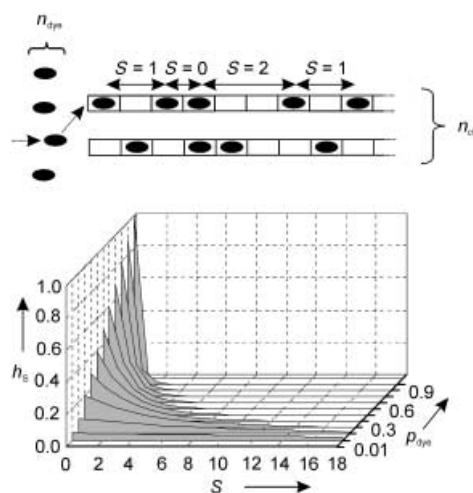


Abbildung 6. Verteilung von leeren Positionen S zwischen zwei benachbarten Farbstoffen für unterschiedliche Farbstoffbeladungen p . Oben: Schema zur Erläuterung des Simulationsverfahrens; n_{dy} ist die Zahl der Farbstoffmoleküle, die auf die aus je n_s Plätzen bestehenden Kanäle n_{ch} zu verteilen sind. S gibt die Zahl leerer Plätze zwischen zwei benachbarten Farbstoffmolekülen in einem Kanal an. Unten: Verteilung von leeren Plätzen (h_s) zwischen zwei benachbarten Farbstoffmolekülen für unterschiedliche Beladungen p .^[32]

3. Synthesen

3.1. Physikochemische Grundlagen

Der Einbau von Chromophoren in die Cavitäten von Zeolithen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: aus der Gasphase,^[20,33] durch Ionenaustausch (falls Kationen beteiligt sind),^[22] durch Aufnahme bei der Kristallisation^[34] oder durch In-situ-Synthese im Innern der Hohlräume („Ship-in-a-Bottle-Synthese“).^[35] Viele interessante Materialien sind mithilfe der beiden letztgenannten Methoden hergestellt worden, allerdings sind für die hier gewünschten Eigenschaften die reversiblen Methoden wichtiger. Diese umfassen Ionenaustauschmethoden, Einbau aus der Gasphase und Einbau aus der Lösung, wobei die Lösungsmittelmoleküle so groß gewählt werden, dass sie nicht in die Kanäle eindringen können. Wir konzentrieren uns hier auf die Beschreibung dieser reversiblen Methoden, bei denen Festgasförmig-, Verdrängungs- und Adsorptionsgleichgewichte eine zentrale Rolle spielen.

Festgasförmig-Gleichgewichte: Farbstoffmoleküle in der Gasphase, $D(g)$, befinden sich im Gleichgewicht mit Farbstoffmolekülen ZD in den Kanälen von Zeolith L [Gl. (6)].

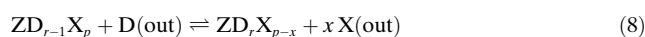


Der Parameter r , der die Zahl der mit Farbstoffmolekülen besetzten Plätze angibt, nimmt Werte zwischen 0 und n_{box} ein (n_{box} : Zahl der Plätze in einem Kanal; in einem 300 nm langen Kristallkanal, dessen Plätze mit 1.5 nm langen Farbstoffmolekülen besetzt sind, ist n_{box} gleich 200). Die Kanäle ZD_r enthalten r Farbstoffmoleküle D . Die entsprechende Gleich-

gewichtskonstante (K_r^{SG}) lässt sich durch Gleichung (7) ausdrücken.

$$K_r^{SG} = \frac{[ZD_r]}{[ZD_{r-1}][D(g)]} \quad (7)$$

Verdrängungsgleichgewichte: Moleküle X können Farbstoffmoleküle D verdrängen, die sich im Innern des Zeoliths befinden. Außerdem kann in einem Zeolith mit der Beladung ZD_rX_{p-x} ein Farbstoffmolekül auch x Moleküle vom Typ X verdrängen. D(out) und X(out) bezeichnen Moleküle, die sich außerhalb des Zeoliths befinden. Ihr Zustand muss in der Regel genauer spezifiziert werden [Gl. (8)]. Die Gleichgewichtskonstante der Verdrängung von D (K_r^{DI}) wird durch Gleichung (9) ausgedrückt.



$$K_r^{DI} = \frac{[ZD_rX_{p-x}][X(\text{out})]^x}{[ZD_{r-1}X_p][D(\text{out})]} \quad (9)$$

Ein Beispiel ist die reversible Verdrängung von *para*-Terphenyl (*p*TP) durch Wasser.^[20] Das Gleichgewicht wurde durch Steuerung der Menge an coadsorbiertem Wasser gut untersucht. In Abbildung 7 ist die Menge an *p*TP/u.c. im Innern der Zeolithkanäle als Funktion der Menge an coadsorbiertem Wasser aufgetragen. Im Bereich von 1 bis 10 H₂O/u.c. befindet sich fast das gesamte *p*TP im Innern der

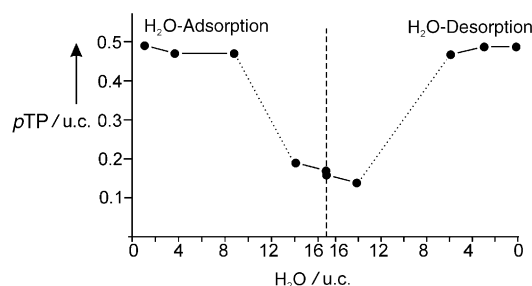
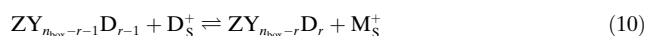


Abbildung 7. Menge an *p*TP/u.c. im Innern des Zeoliths in Abhängigkeit vom Anteil an coadsorbiertem Wasser. Der Wassergehalt wurde entweder durch Adsorption von Wasser durch wasserfreie (links) oder durch Desorption von Wasser von wasserhaltigen *p*TP-Zeolith-L-Proben (rechts) verändert. Im Bereich der gepunkteten Linie konnten keine Daten erhalten werden.^[20]

Kanäle, d.h., dass die ersten 8–10 coadsorbierten H₂O/u.c. nicht mit *p*TP konkurrieren. Dann beginnt der Austausch gegen Wasser, wobei *p*TP auf die äußere Oberfläche der Kristalle wandert. Bei Desorption von Wasser wandert *p*TP zurück in die Kanäle. Demnach kann der Ort, an dem sich das *p*TP aufhält, nach Gleichgewicht (8) durch die Menge an coadsorbiertem Wasser – entsprechend dessen Adsorptions- und Desorptionsverhaltens zwischen 25 °C und 200 °C – reversibel gesteuert werden.

Ionenaustauschgleichgewichte: In den meisten Ionenaustauschexperimenten wurden monovalente kationische Farb-

stoffmoleküle eingesetzt. Wir bezeichnen die Farbstoff- und die Metallkationen in Lösung mit D_s^+ bzw. M_s^+ . Y ist die Kationenkonzentration im Innern des Zeolithen. Für monovalente Kationen und Farbstoffe wie Pyronin (Py^+) oder Oxonin (Ox^+), die zwei Elementarzellen belegen, verwenden wir $Y_{n_{box}-r} = (M_{18}^+)^{n_{box}-r} (M_{17}^+)^r$, um den Zustand eines Kanals zu beschreiben. Ein leerer Platz enthält 18 Kationen M^+ . Nur eines davon kann durch ein einfach geladenes Farbstoffmolekül D^+ ausgetauscht werden. Werden rD^+ -Moleküle ausgetauscht, so nimmt die Zahl der Plätze, die 18 Kationen M^+ enthalten, um r ab, wobei r Plätze mit nur 17 Alkalikationen entstehen [Gl. (10)]. Damit kann die Gleichgewichtskon-



stante des Ionenaustauschs (K_r^{IE}) entsprechend der Gleichung (11) formuliert werden.

$$K_r^{IE} = \frac{[ZY_{n_{box}-r}D_r]}{[ZY_{n_{box}-r-1}D_{r-1}][D_s^+]} [M_s^+] \quad (11)$$

Die Gleichungen (7), (9) und (11) zeigen, dass die Gleichgewichtskonstanten von r abhängen (für eine ausführlichere Diskussion siehe Lit. [36]). Wenn ein Farbstoff im gewählten Lösungsmittel sehr gut löslich ist, kann die Affinität für den Einbau in die Kanäle zu niedrig sein. Dieses Problem kann meist durch Verwendung eines Lösungsmittels, in dem der Farbstoff weniger gut löslich ist, umgangen werden. Die Gesamtgleichgewichtskonzentration $[D_z]_{tot}$ an Farbstoffmolekülen in einem Ensemble von Zeolithkristallen, die in einem Lösungsmittel dispergiert sind, ist eine wichtige Größe. Sie kann in Form einer Austauschisotherme angegeben werden. Häufig ist es praktisch, $[D_z]_{tot}$ als Besetzungswahrscheinlichkeit auszudrücken, wie in Abbildung 8 gezeigt. Bei der Interpretation solcher Messungen ist allerdings Vorsicht geboten: Während Methylviologen (MV^{2+}) und Thionin (Th^+) tatsächlich in die Kanäle von Zeolith L einlagern, werden Methylenblau (MB^+) und Ethylenblau (EB^+) lediglich auf den äußeren Oberflächen der Kristalle adsorbiert.

Adsorptionsgleichgewichte auf der äußeren Oberfläche: Da die Zeolith-L-Kristalle weitgehend Zylindermorphologie aufweisen, kann zwischen Mantel- und Deckflächen unterschieden werden. Der Mantel ist rund und enthält keine Ein- und Ausgänge für die Farbstoffmoleküle, während die Deckflächen die Kanalöffnungen einschließen. Diese chemischen Unterschiede beeinflussen die Adsorptionsaffinität von Molekülen erheblich. Über eine ähnliche Eigenschaft wurde in Arbeiten zum MFI-Zeolithen berichtet.^[37,38] Die auftretenden Prozesse sollen anhand der in Abbildung 9 dargestellten Gleichgewichte erläutert werden: Die Adsorption auf der äußeren Oberfläche ist zumeist der erste Schritt einer Einbaureaktion. Wir kennen bislang keinen Fall, bei dem die Adsorption wie in B dargestellt spezifisch auf der Mantelfläche erfolgt. Eine bevorzugte Adsorption an den Kanaleingängen (C) kann durch Wahl von Molekülen mit der „richtigen“ Form erzwungen werden. Geeignet hierfür sind Kopf-Schwanz-Zapfenmoleküle. Es ist zu erwarten, dass auch

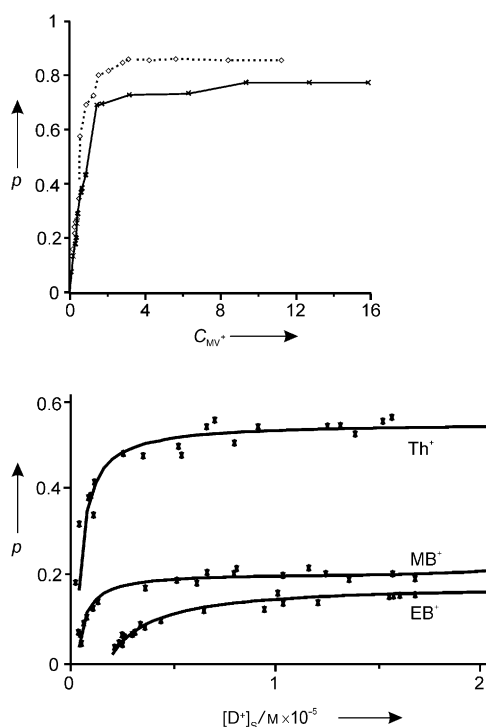


Abbildung 8. Bei Raumtemperatur in Wasser gemessene Austauschisothermen. Oben: Besetzungswahrscheinlichkeit p von MV^{2+} -beladenem Zeolith L als Funktion der Zahl (mol) $C_{MV^{2+}}$ pro Mol Zeolith-L-Elementarzellen in der wässrigen Suspension. Experimente wurden mit selbstsynthetisiertem Zeolith L (gepunktet) und mit einem kommerziellen Zeolith (Linde ELZ-L, Union Carbide) (durchgezogene Kurve) ausgeführt.^[39] Unten: Zahl an Farbstoffkationen Th^+ , MB^+ und EB^+ pro zwei Elementarzellen (p) als Funktion der Konzentration an Farbstoffmolekülen in der Lösung.^[22]

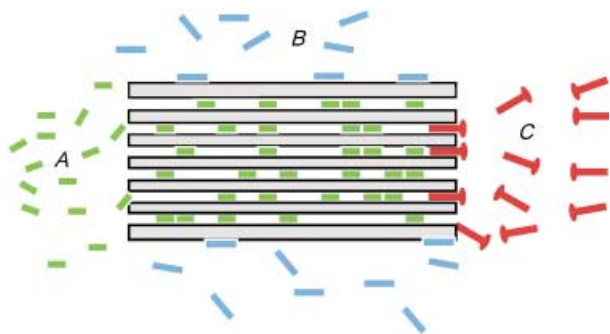


Abbildung 9. Drei unterschiedliche Typen von Molekül-Zeolith-L-Gleichgewichten. A) Einbau-Gleichgewicht. B) Adsorption auf der Mantelfläche. C) Adsorption eines Zapfenmoleküls am Kanaleingang.

diese Moleküle eine gewisse, wenn auch kleine Affinität für die Mantelfläche aufweisen. Deshalb ist es notwendig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass die Adsorption vom Typ C gegenüber der von Typ B stark bevorzugt wird.^[21,25] Ein realistischeres Bild müsste durch Gleichgewichte für die Bildung von Dimeren und höheren Aggregaten in Lösung und auf der äußeren Oberfläche ergänzt werden.

3.2. Einbau aus der Gasphase

Der Einbau aus der Gasphase erfolgt in zwei Schritten. Infolge der hohen Affinität der Zeolithe für Wasser sind die Adsorptionsplätze in den Kanälen zunächst besetzt und müssen durch Trocknung dehydratisiert werden. Im zweiten Schritt werden die neutralen Farbstoffmoleküle entsprechend dem Fest-gasförmig-Gleichgewicht (6) eingebaut. Eine dafür geeignete Technik ist die Doppelampullen-Methode (Abbil-

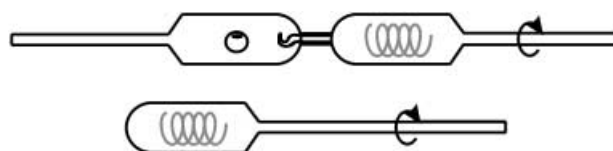


Abbildung 10. Schema der Ampullen, die für die Beladung von Zeolith L mit neutralen Molekülen verwendet werden. Die Glasspiralen dienen zur Durchmischung der Proben in einem Drehofen, um eine homogene Beladung zu erzielen. Oben: Doppelampulle, bei der die beiden Hohlräume durch einen Haken, der mit der Glaskugel aufgebrochen werden kann, getrennt sind. Unten: Einzelampulle mit Glasspirale.

dung 10), mit der die Herstellung von wohldefinierten Proben unter wasserfreien Bedingungen gelingt. Das Zeolithmaterial wird zur Dehydratisierung in das Kompartiment gefüllt, das die Glasspirale enthält, und 12 h bei 10^{-2} mbar auf typischerweise 400°C erhitzt. Dann wird das Kompartiment durch Abschmelzen verschlossen. Bei Proben, die bereits mit Farbstoff beladen sind, muss bei tieferen Temperaturen gearbeitet werden. Der neutrale Farbstoff wird in das zweite Kompartiment gegeben, das evakuiert und durch Abschmelzen verschlossen wird. Dann wird der Glashaken zerschlagen, sodass die beiden Kammern miteinander verbunden werden. Der Einbau erfolgt typischerweise in Stunden bis Tagen bei der Sublimationstemperatur des Farbstoffs.

Bei sehr kleinen Zeolith- und/oder Farbstoffmengen kann diese Methode ineffizient werden. In solchen Fällen wird auf eine Einfachampulle zurückgegriffen, bei der die Trocknung und der Einbau simultan erfolgen. Der Zeolith wird dabei zusammen mit dem Farbstoff eingefüllt, der eventuell in einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel gelöst ist. Dann wird im dynamischen Vakuum bei etwa 10^{-2} mbar und leicht erhöhter Temperatur so getrocknet, dass der Farbstoff nicht sublimiert. Anschließend wird die Ampulle abgeschmolzen und der Farbstoff in einem Drehofen eingebaut. Tabelle 2 gibt einen Überblick über neutrale Farbstoffe, die mit dieser Methode in Zeolith L eingebaut wurden.

3.3. Einbau durch Ionenaustausch

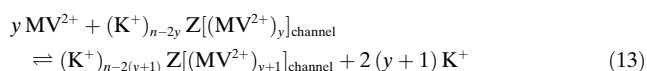
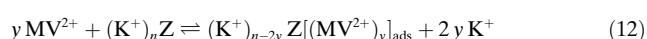
Methylviologen ist eine ausführlich untersuchte und experimentell leicht zu handhabende Verbindung, die gut zur Beschreibung allgemeingültiger Prinzipien herangezogen werden kann. Zwei Prozesse müssen unterschieden werden:

Tabelle 2: Neutrale Farbstoffe, die aus der Gasphase in die Kanäle von Zeolith L eingebaut wurden.

Name/Kürzel	Strukturformel	Name/Kürzel	Strukturformel
BP		DXP ($n=0$), DXT ($n=1$)	
pTP		Isoviolanthron	
DPH		ResH	
PBOX		N-Ethylcarbazol	
MBOXE		Fluorenon	
POPOP		DCS	
DMPOPOP		Stilben	
Naphthalin		Azobenzol	
Anthracen			

die Adsorption [Gl. (12)] und der Einbau [Gl. (13)]. Aufgrund seiner Form und Größe beansprucht ein MV^{2+} -

beruht auf der Zugabe eines Ionophors (crypt), der die Kaliumionen aus dem Gleichgewicht entfernt [Gl. (14)].



Molekül eine Elementarzelle, und die doppelpositive Ladung führt zu einer hohen treibenden Kraft für den Einbau. Der begrenzte Raum im Innern der Kanäle hat eine erhebliche Entropieabnahme zur Folge, sodass es schwierig ist, die Plätze zu 100 % zu füllen. Nach Abbildung 8 (oben) sind in einer wässrigen Dispersion bei Raumtemperatur etwa 85 % der Plätze belegt.^[39]

Gleichung (13) zeigt, dass das Gleichgewicht durch Entfernung der Kaliumionen zugunsten größerer Beladung mit MV^{2+} verschoben werden kann; dafür stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: Zum einen können die Kristalle durch Zentrifugieren abgetrennt und der Austausch mit einer neuen MV^{2+} -Lösung wiederholt werden. Die zweite Methode

Für Kalium-Zeolith L sind z. B. Cryptofix 222 und Cryptofix 222BB geeignet.^[40] Falls erforderlich, können die beiden Methoden kombiniert werden. Bislang untersuchte kationische Farbstoffmoleküle sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Zur Herstellung eines Zeolithen mit eingelagertem anionischem Farbstoff wird zunächst ein neutraler Farbstoff eingebaut [Gl. (15)] und innerhalb der Kanäle durch eine Base und/oder Kationenaustausch [z. B. mit NH_3 , Gl. (16), oder KOR (R = Alkyl), Gl. (17)] deprotoniert.

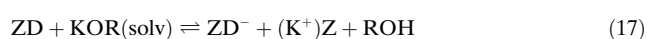
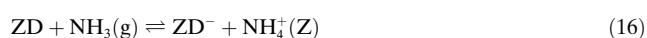
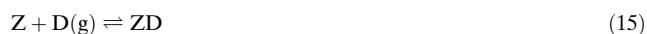
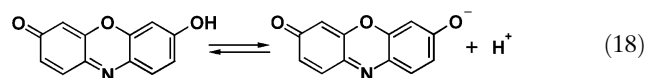


Tabelle 3: Kationische Farbstoffe und ein Radikal, die in Zeolith L eingebaut wurden.

Name/Kürzel	Strukturformel	Name/Kürzel	Strukturformel
Proflavin ⁺		MV ²⁺	
Py ⁺		BDP ⁺	
PyGY ⁺		MC ⁺	
PyB ⁺		BTMPI ⁺	
Ox ⁺		DSM ⁺ (n = 1)	
DEOx ⁺		Hydroxy-TEMPO	
Th ⁺			

Ein Reagens mit den erforderlichen Eigenschaften ist Resorufin (ResH), das die in Gleichung (18) gezeigte Säure-Base-Reaktion eingeht.



Der pK_S -Wert von Resorufin beträgt in Wasser 5.5 und in einem äquimolaren Methanol-Wasser-Gemisch 6.1.^[41] Die elektronischen Absorptionsspektren der anionischen und der neutralen Form von Resorufin unterscheiden sich charakteristisch, sodass die beiden Spezies problemlos detektierbar sind. Der Einbau von ResH in die Kanäle von Zeolith L mit nachfolgender Deprotonierung zu Res⁻-Zeolith L ermöglichte es, die Verdrängung von Res⁻ durch Lösungsmittelmoleküle zu untersuchen.^[42]

3.4. Simultaner Einbau von zwei Molekülsorten

Der simultane Einbau von zwei oder mehr Molekülsorten, z. B. aus der Gasphase, aber auch durch Ionenaustausch, führt zu interessanten Materialien. In Abbildung 11 ist ein

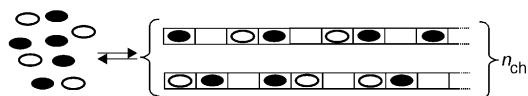


Abbildung 11. Einbau zweier konkurrierender Molekülsorten aus der Lösung oder aus der Gasphase.

einfaches Beispiel dargestellt, bei dem zwei Moleküle mit gleicher Form und ähnlichen chemischen Eigenschaften um den Eintritt in die Kanäle konkurrieren. Das entstehende Material kann zu einem gewissen Grad über das Verhältnis der beiden Molekülsorten variiert werden. Da die beiden Moleküle von beiden Seiten her immer tiefer in die Kanäle geschoben werden, ist es oft schwierig und manchmal praktisch unmöglich, das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Das heißt, dass das Ergebnis des Experiments wesentlich von den kinetischen Schritten beim Eintritt in die Kanäle bestimmt wird. Wenn beide Molekülsorten etwa gleich schnell eintreten, wird eine statistische Verteilung im Innern der Kanäle entstehen. In Abschnitt 5 werden zwei Experimente vorgestellt, die auf einer solchen Verteilung beruhen.

3.5. Aufeinanderfolgender Einbau unterschiedlicher Molekülsorten (Herstellung von Sandwich-Materialien)

Der Aufbau von photonischen Antennen, wie sie in Abbildung 1 illustriert sind, beruht auf dem Prinzip, dass geeignet gewählte Farbstoffmoleküle im Innern der Kanäle wegen der eingeschränkten Platzverhältnisse nicht aneinander vorbeigleiten können. Erstmals darüber berichtet wurde 1998 am Beispiel von Py⁺ und Ox⁺.^[43] Der in Abbildung 12^[20] dargestellte allgemeine Ansatz wurde mittlerweile zu einer Standardmethode für die Herstellung von Sandwich-Materialien mit attraktiven Eigenschaften entwickelt. Der erste Einbauschritt führt zu einem als Fbs1-Zeolith L bezeichneten Material. Nach Entfernung von Farbstoffmolekülen, die eventuell nur auf der äußeren Oberfläche adsorbiert sind, wird der zweite Farbstoff, Fbs2, eingebaut. Dabei müssen die Bedingungen so gewählt werden, dass insbesondere in der Anfangsphase der zuerst eingebaute Farbstoff nicht entweicht. Sobald auf beiden Seiten der Kanäle mindestens ein Fbs2-Molekül eingebaut ist, haben die Fbs1-Moleküle keine Möglichkeit mehr zu desorbieren, sondern werden vielmehr von den Fbs2-Molekülen unter Bildung von Fbs2,Fbs1-Zeolith L tiefer in die Kanäle geschoben. Die gleiche Prozedur wird dann mit Fbs3 unter Bildung von Fbs3,Fbs2,Fbs1-Zeolith L wiederholt.

Es besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Einbaumethoden zu kombinieren. So kann etwa ein kationischer Farbstoff Fbs1 durch Ionenaustausch und anschließend ein neutraler Farbstoff Fbs2 aus der Gasphase eingeführt werden. Auch der Einbau von mehr als drei unterschiedlichen Farb-

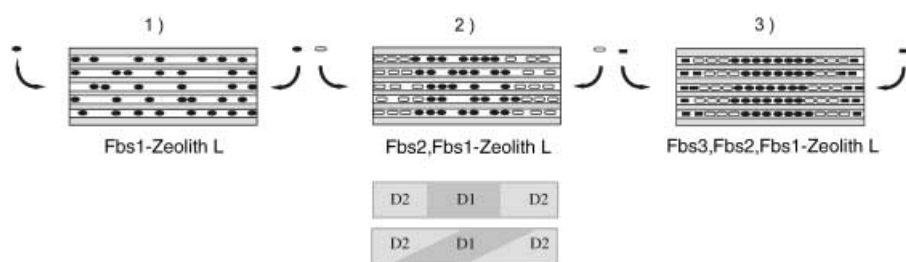


Abbildung 12. Aufeinanderfolgender Einbau von drei unterschiedlichen Farbstoffen in die Kanäle eines Zeolith-L-Kristalls zur Herstellung eines Sandwich-Materials. In der Mitte unten sind zwei mögliche Phasengrenzen zwischen den Farbstoffen D1 und D2 gezeigt, wie sie auf der Stufe 2 aussehen können. Die Phasengrenzen der einzelnen Kanäle sind entsprechend dem Abstand zu den beiden Enden sortiert.

stoffen ist möglich, allerdings stehen nähere Untersuchungen hierzu noch aus.

Während die Stapelung der Farbstoffe in großen Kristallen mithilfe eines optischen Mikroskops leicht beobachtet werden kann, ist die Analyse kleiner Kristalle und der entsprechend dünnen Farbstoffbereiche insbesondere dann schwierig, wenn die Phasengrenzen nicht senkrecht verlaufen, sondern geneigt sind, wie es anhand zweier Farbstoffe D1 und D2 im unteren Teil von Abbildung 12 dargestellt ist. Ein Beispiel dafür, dass auch Information unterhalb des Auflösungsvermögens eines optischen Mikroskops zugänglich sind, illustrieren die in Abbildung 13 dargestellten Fluoreszenzaufnahmen eines 1000 nm langen Py^+ , DMPOPOP, Ox^+ -Zeolith-L-Kristalls. In den mittleren Bereichen des Kristalls befindet sich Ox^+ , nach den Enden hin gefolgt von DMPOPOP und schließlich von Py^+ . Ohne Anwendung einer speziellen Aufnahmetechnik würde im Fluoreszenzmikroskop als Folge der Energieübertragungsprozesse lediglich eine Mischung aller Farben beobachtet werden. Mithilfe ausgefilterter Analysemethoden ist es jedoch möglich, die unterschiedlichen Regionen des Kristalls zu untersuchen. So wird nach selektiver elektronischer Anregung von Py^+ und Detektion durch ein Interferenzfilter bei etwa 550 nm ausschließlich die grüne Emission von Py^+ beobachtet. Mithilfe eines Polarisators kann nach selektiver Anregung von DMPOPOP dessen blaue Lumineszenz herausgefiltert werden; die Selektion beruht darauf, dass sich die Polarisationsrichtung deutlich von jener des Py^+ und Ox^+ unterscheidet. Die rote Lumineszenz von Ox^+ kann schließlich ebenfalls nach selektiver Anregung eindeutig zugeordnet werden.

3.6. Detektion bei größeren Wellenlängen

Der Spektralbereich vom nahen UV bis Rot ist experimentell bereits gut abgedeckt. Mehrere Gründe sprechen dafür, den Messbereich nach Tieftrot und bis in den NIR-Bereich auszudehnen. Farbstoffe, die dafür infrage kommen, sind bereits in einem anderen Zusammenhang beschrieben.^[44] In einigen Fällen muss die Gestalt der Moleküle leicht verändert werden, damit sie in die Kanäle passen. Geeignete Kandidaten sind die in Tabelle 2 ausgeführten Farbstoffe DXP und Isoviolanthron. Materialien, die auf diesen und

ähnlichen Farbstoffen basieren, müssen allerdings noch näher untersucht werden. Bekannt ist zumindest, dass sowohl DXP als auch Isoviolanthron aus der Gasphase eingebaut werden können. DXP-Zeolith L ist auch bei hoher Beladung ein kräftig lumineszierendes Material mit einem Emissionsmaximum bei 560 nm. Moleküle mit dieser Struktur weisen sehr hohe Fluoreszenzausbeuten und große Absorptionskoeffizienten auf und sind sowohl chemisch als auch photochemisch stabil.^[45] Die Dimethylphenylsubstituenten, die senkrecht zur Molekülebene stehen, verhindern eine elektronische Kopplung von DXP-Molekülen innerhalb der Kanäle. Der Terrylenfarbstoff DXT hat die gleiche Molekülform wie DXP, weist aber ein stärker ausgedehntes π -System auf. Es ist vorauszusehen, dass sein Einbau zu einem kräftig lumineszierenden Material mit Absorptions- und Emissionsmaximum bei etwa 650 nm bzw. 680 nm führen wird.

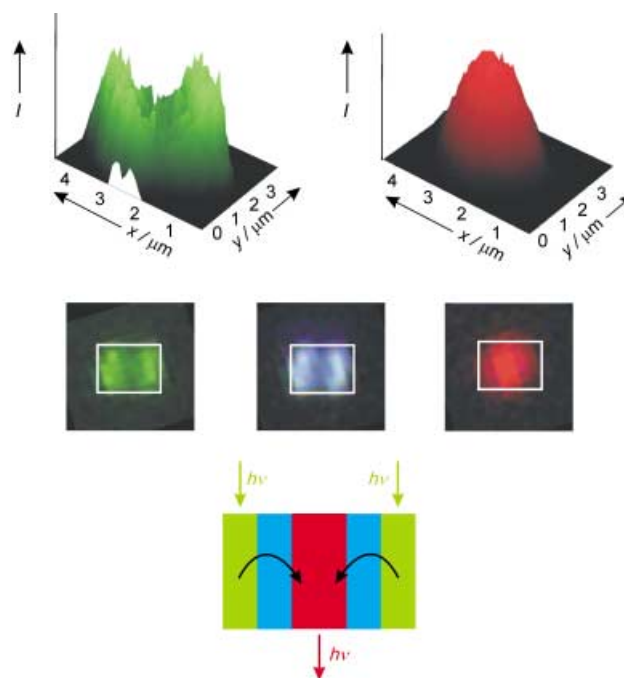


Abbildung 13. Oben: zweidimensionales Intensitätsprofil der Py^+ - und der Ox^+ -Emission, gemessen mit einem konfokalen Olympus-Fluoview-300-Mikroskop. Mitte: fluoreszenzmikroskopische Aufnahme eines Zeolith-L-Kristalls, dessen Umriss durch ein weißes Rechteck markiert ist; um die grüne Emission von Py^+ zu visualisieren, wurde der Kristall bei 470–490 nm angeregt und die Emission durch ein Breitbandinterferenzfilter bei 550 nm beobachtet. Die blaue DMPOPOP-Emission wurde nach Anregung von DMPOPOP bei 330–385 nm und Detektion der parallel zur Kristallachse polarisierten Fluoreszenz beobachtet. Die rote Ox^+ -Emission wurde nach selektiver Anregung bei 545–580 nm beobachtet. Der untersuchte Kristall ist unten schematisch dargestellt.

3.7. Anbringen und Fixieren von Zapfenmolekülen

Eine zweite Organisationsstufe kann durch Kupplung mit einem externen Acceptor- oder Donor-Zapfenfluorophor an den Enden der Zeolith-L-Kanäle erreicht werden. Solche Moleküle bestehen aus einem schlanken Label, das in die Kanäle eindringen kann und einem Kopf, der dafür zu groß ist (siehe Abbildung 2b). Label und Kopf sind über einen inerten, meist flexiblen Spacer verknüpft. Auf diese Weise lassen sich die Kanäleingänge wie mit einem Champagnerkorken verschließen. Angewendet werden sowohl reversibel adsorbierte Zapfen als auch irreversible Zapfen, die chemisch an die Zeolithkristalle oder Moleküle in den Kanälen binden. Zapfen können nur dann adsorbiert werden, wenn ihre Wechselwirkung mit der Zeolithoberfläche stärker ist als mit den Lösungsmittelmolekülen. Bei einem Überschuss an Zapfenmolekülen werden oft Aggregate gebildet, die im Allgemeinen eine Fluoreszenzlöschung verursachen. Daher muss mit kontrollierten Mengen gearbeitet werden, sodass auf der Oberfläche ausschließlich Monomere vorliegen. Es ist zweckmäßig, die Menge an benötigten Zapfen genau auf die Zahl der zu verschließenden Kanäle abzustimmen. Deshalb kann auch mit Lösungsmitteln gearbeitet werden, in denen die Stopfen schlecht löslich sind. Zum Beispiel kann ein polarer Zapfen, der die polaren Zeolithkanäle bevorzugt, in einem apolaren Lösungsmittel gelöst werden.^[21] Zugabe von Zeolithkristallen zu einer solchen Lösung und Ultraschallbehandlung führt zur Adsorption der Zapfen auf dem Zeolithen. Weil der Adsorptionsvorgang reversibel und damit gleichgewichtskontrolliert ist, werden nach einiger Zeit vorwiegend die bevorzugten Adsorptionsstellen besetzt sein. Das heißt, dass die Differenz der Adsorptionsaffinitäten für die Mantel- und Deckflächen ausschlaggebend für die Verteilung ist. Durch Zentrifugieren können die angefärbten Kristalle vom farblos gewordenen Lösungsmittel abgetrennt werden, was beweist, dass sich die Zapfen tatsächlich auf dem Zeolith befinden.

Die irreversible Bindung von Zapfenmolekülen an das Zeolithgerüst verlangt die Bildung von einer oder mehreren kovalenten Bindungen. Dazu werden Zapfen mit reaktiven Gruppen benötigt. Eine Möglichkeit sind Derivate mit Triethoxysilan-Gruppen, die unter Rückfluss z.B. in Toluol mit dem Zeolithgerüst verknüpft werden können. So kann der Zapfen in einem ersten Schritt spezifisch an den Deckflächen adsorbieren und anschließend über den Siloxanteil binden. Abbildung 14 zeigt die irreversible Bindung eines Triethoxysilan-derivatisierten Cumarin-Derivats an Zeolith L. Die Zahl der dabei gebildeten Siloxanbindungen ist noch nicht bekannt. Je nach sterischen Bedingungen und den zur Verfügung stehenden Hydroxygruppen können eine, zwei oder gar drei Bindungen pro Zapfen vorliegen.

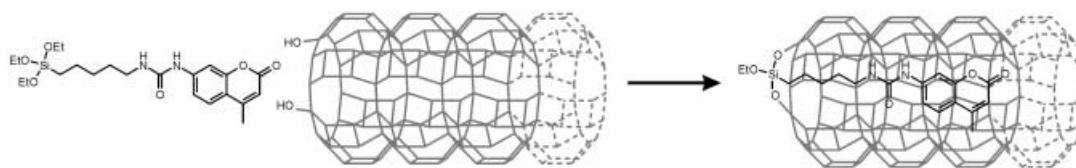


Abbildung 14. Irreversibler Cumarin-Zapfen, der über eine Siloxanbrücke an den Zeolithen bindet.

4. Innere und äußere Oberfläche von Zeolith L

4.1. Grundlagen

Wir haben bereits gesehen, wie kationische Farbstoffe durch Ionenaustausch (Abschnitt 3.3) und neutrale Farbstoffe aus der Gasphase (Abschnitt 3.2) eingebaut werden können. Die Farbstoffe haben auch eine gewisse Neigung, nur auf der äußeren Oberfläche zu adsorbieren. Wie können wir nun zwischen Farbstoffen unterscheiden, die sich im Innern der Kanäle eines Mikrokristalls befinden oder aber auf der äußeren Oberfläche adsorbiert sind? Häufig eingesetzte Techniken wie Röntgenstrukturanalyse, NMR-Methoden und Rasterelektronenmikroskopie sind nicht empfindlich genug, um einige wenige Moleküle aufzuspüren, die sich womöglich auf der Oberfläche statt innerhalb der Kanäle eines Mikro- oder Nanokristalls befinden. Uns ist keine allgemein anwendbare Einzelmethode zur Lösung dieses Problems bekannt. Wir stellen deshalb einige empfindliche Experimente vor, die es ermöglichen, solche Proben dennoch zu charakterisieren und in dieser Hinsicht sehr gut spezifiziertes Material herzustellen.

In einigen Fällen können unterschiedliche spektrale Eigenschaften der sauren und basischen Form eines Farbstoffs genutzt werden,^[22] oder auch das unterschiedliche Lumineszenzverhalten von Monomeren im Innern der Kanäle und auf der Außenseite.^[36] Zum empfindlichen Nachweis geeignet sind Unterschiede der elektronischen Absorptionsspektren von Monomeren und Aggregaten sowie insbesondere die Lumineszenzlöschung durch die Aggregate, deren Bildung auf der äußeren Kristalloberfläche oft sehr effizient ist. Auch Solvatochromieeffekte in einem Lösungsmittel, das nicht in die Kanäle eindringt und deshalb nur auf die Moleküle auf der Außenseite einwirkt, können genutzt werden.^[46] Methoden, die auf spezifischen Transporteigenschaften als Folge der eingeschränkten Platzverhältnisse oder des negativ geladenen Gerüsts beruhen und die auftreten, wenn die Zeolithkristalle in einem reinen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittel, das ein spezifisches Reagens enthält, suspendiert werden, können zur Herstellung von farbstoffbeladenen Zeolithmikrokristallen ohne Farbstoffe auf ihrer äußeren Oberfläche verwendet werden.

Im Folgenden schätzen wir ab, wie viele Moleküle als kompakte Monoschicht auf Zeolithkristallen Platz haben und berechnen dann das Verhältnis q der Zahl der Moleküle im Innern der Kanäle und der Moleküle auf der Außenseite unter der Annahme, dass alle inneren und äußeren Plätze besetzt sind. Die Zahl n_{ML} an Molekülen, die zur Bildung einer kompakten Monoschicht auf einem zylinderförmigen Zeolith-L-Kristall mit gleicher Länge und Durchmesser notwendig sind, wird mit Gleichung (19) berechnet. A_Z ist

$$n_{\text{ML}} = \frac{A_Z}{A_D} = \frac{3}{2} \pi \frac{l_{\text{cyl}}^2}{A_D} \quad (19)$$

die äußere Oberfläche des Zeolith-L-Zylinders, l_{cyl} dessen Länge und Durchmesser und A_D die von einem flach liegenden Molekül beanspruchte Fläche (ca. 1.33 nm^2 für Py^+ und Ox^+). Die Zahl n_D an Molekülen (in mol) pro Masse m_Z an Zeolith (in g) ergibt sich aus Gleichung (20). ρ_Z ist die Dichte der Kristalle. Für Kristalle von je 600 nm Länge und Durchmesser ergibt sich daraus Gleichung (21).

$$n_D = 6 \frac{m_Z}{\rho_Z l_{\text{cyl}} A_D N_A} \quad (20)$$

$$n_D \approx m_Z 5.8 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \quad (21)$$

Die Zahl n_{uc} an Elementarzellen, aus denen ein Zeolith-L-Kristall vom Durchmesser d_{cyl} und der Länge l_{cyl} besteht, ist durch Gleichung (22) gegeben. Dabei sind $|c| = 0.75 \text{ nm}$ und

$$n_{\text{uc}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} l_{\text{cyl}} d_{\text{cyl}}^2 \frac{1}{|c||a|^2} \quad (22)$$

$|a| = 1.84 \text{ nm}$ die Längen der Elementarzelle entlang den entsprechenden Achsen. Das Verhältnis q ist gleich dem Verhältnis zwischen der Zahl der Plätze in den Kanälen, n_{uc}/n_s , und den Adsorptionsplätzen n_{ML} [Gl. (23)].

$$q = \frac{n_{\text{uc}}}{n_{\text{ML}} n_s} = \frac{A_D}{2\sqrt{3} n_s} \frac{d_{\text{cyl}} l_{\text{cyl}}}{0.5 d_{\text{cyl}} + l_{\text{cyl}}} \frac{1}{|c||a|^2} \quad (23)$$

Für Moleküle der Größe von Py^+ oder Ox^+ ($n_s = 2$) und Kristalle mit gleicher Länge und Durchmesser vereinfacht sich dieser Ausdruck zu Gleichung (24).

$$q = \frac{d_{\text{cyl}}}{20 \text{ nm}} \quad (24)$$

Als Ergebnis sind z. B. 10^6 Moleküle zur Bildung einer kompakten Monoschicht auf einem 600-nm -Kristall, der aus 7.7×10^7 Elementarzellen besteht, notwendig. Das Verhältnis q ist in diesem Beispiel gleich 30, bei einem 60-nm -Kristall würde es nur 3 betragen. Diese Überlegungen zeigen, wie wichtig eine genaue Kontrolle der auf der äußeren Oberfläche adsorbierten Moleküle ist. Zudem ist eine klare Unterteilung in Mantel- und Deckflächen, die spezifisch unterschiedliche Adsorptionseigenschaften aufweisen, notwendig. Im Folgenden werden Experimente vorgestellt, die eine solche Unterscheidung ermöglichen; die Ansätze beruhen auf Transportphänomenen, unterschiedlichen spektralen Eigenschaften und unterschiedlichen Affinitäten für die beiden Flächen.

4.2. Eingeschränkter Transport

4.2.1. Kinetik der Resorufin-Verdrängung

Einen Zeolith L, der Res^- -Ionen in seinem anionischen Gitter beherbergt, erhält man durch Einbau von neutralem ResH aus der Gasphase. Die Deprotonierung zu Res^- gelingt mit NH_3 oder einer anderen Base. Die Reversibilität der

Deprotonierungs-Protonierungs-Reaktion kann UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Während Res^- in Lösung kräftig fluoresziert, ist seine Fluoreszenz im Innern von Kalium-Zeolith L vollständig gelöscht. Damit lässt sich die Verdrängungskinetik als Funktion der Größe der Lösungsmittelmoleküle untersuchen, die in die Kanäle eindringen und eingebautes Res^- irreversibel verdrängen. Drei Fälle können bezüglich des Mechanismus der Verdrängungsreaktion unterschieden werden: 1) Die Lösungsmittelmoleküle passieren leicht ein Farbstoffmolekül in einem Kanal, 2) sie werden erheblich daran gehindert und 3) sie sind hierfür zu groß, sodass keine Verdrängung stattfindet.

Abbildung 15 illustriert die Lösungsmittelabhängigkeit der Verdrängung von eingebauten Res^- -Molekülen. Die Reaktion ist am schnellsten in Wasser und nimmt mit

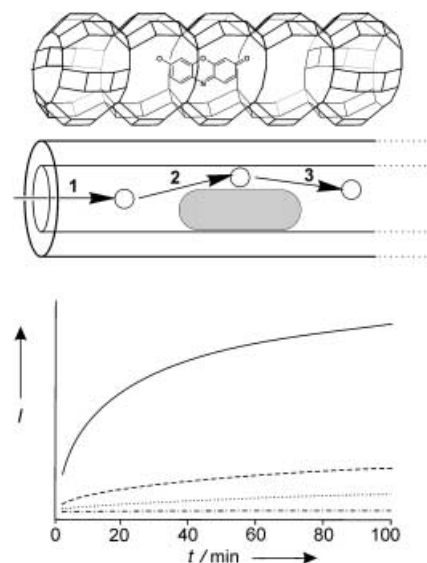


Abbildung 15. Oben: Mechanismus der Verdrängung eines Res^- -Ions durch Lösungsmittelmoleküle. Unten: Verdrängungskinetik, gemessen anhand der Fluoreszenzintensität von Res^- -Zeolith-L-Suspensionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln: Wasser (—), Methanol (----), Ethanol (.....), 1-Propanol (-.-.-).^[42]

zunehmender Größe der Lösungsmittelmoleküle ab. Ihre Geschwindigkeit ist in 1-Propanol fast gleich null, sodass nur ein geringer Anstieg der Fluoreszenzintensität mit der Zeit beobachtet werden kann. In 1-Butanol wird keine Reaktion mehr festgestellt, und die Messung liefert die Basislinie für diese Experimente. Die Abfolge Wasser \gg Methanol $>$ Ethanol $>$ 1-Propanol \approx 1-Butanol unterstreicht, dass die Fähigkeit der Lösungsmittelmoleküle, das eingebaute Res^- zu verdrängen, nicht von der Anfangsbeladung der Proben bestimmt wird. Die Beladung bestimmt hingegen die verdrängte Gesamtmenge.^[42]

Die Verdrängungsreaktion in Wasser beginnt sehr schnell und verlangsamt sich nach einer gewissen Zeit. Im ersten Schritt dringen die Moleküle in die Kanäle ein, bis sie auf ein Res^- -Molekül treffen. Dieser Prozess ist wahrscheinlich sehr schnell, da die Diffusion nur durch andere Lösungsmittelmoleküle behindert wird. Um weiter einzudringen, müssen

die Moleküle an einem Res^- vorbeiwandern. Dieser zweite Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend und hängt von der Größe des Lösungsmittelmoleküls ab. Nach diesem „Überholmanöver“ wandert das Lösungsmittelmolekül so lange weiter, bis es auf ein nächstes Res^- stößt. All diese Prozesse sind reversibel, und Lösungsmittelmoleküle können einem Res^- auch in umgekehrter Richtung begegnen, dieses überholen und die Röhre wieder verlassen. Wichtig ist, dass der zweite Schritt zu einer Anhäufung von Lösungsmittelmolekülen in der Umgebung eines Res^- -Moleküls führt, sodass dieses mobilisiert wird. Die dadurch ausgelöste Diffusion von Res^- führt schließlich dazu, dass es in die Lösung gelangt, wo es kräftig fluoresziert. Die Zuwachsrates der Res^- -Konzentration in Lösung ist somit ein Maß für die Fähigkeit der Lösungsmittelmoleküle, in den Zeolithkanälen an Res^- vorbeizuwandern. Die Kenntnis der Verdrängungskinetik ist für den experimentellen Umgang mit farbstoffbeladenen Zeolithmaterialien von zentraler Bedeutung.

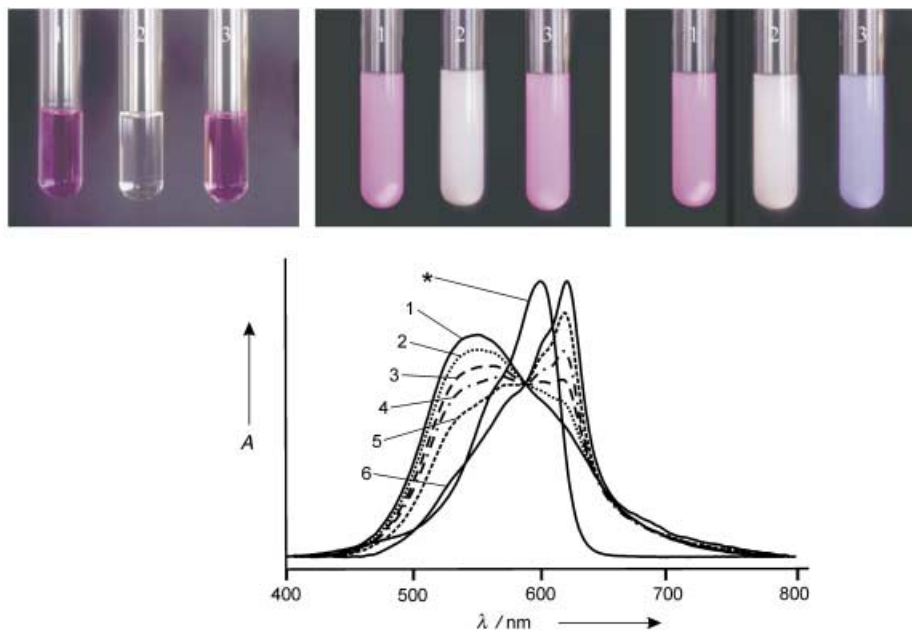


Abbildung 16. Bei Zugabe von Zeolith L zu einer wässrigen Lösung von Th^+ werden Aggregate gebildet, die sich durch Aufheizen wieder in die Monomere überführen lassen. Oben links: die Proben 1 und 3 enthalten je 4 mL einer 2×10^{-5} M wässrigen Th^+ -Lösung. Probe 2 enthält reines Wasser und dient als Referenz. Oben Mitte: Zugabe von 2 mL einer Zeolith-L-Suspension (0.2 g Zeolith L in 10 mL Wasser) zu jeder Probe führt sofort zur Bildung von Th^+ -Aggregaten auf der äußeren Oberfläche der Kristalle. Oben rechts: Probe 3 wird etwa 1 min zum Sieden erhitzt. Die Farbänderung tritt auf, weil die Moleküle in die Kanäle wandern und dort als Monomere vorliegen. Unten: Spektren einer Th^+ -Zeolith-L-Suspension in Wasser bei 70°C nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. 1) 0 min, 2) 4 min, 3) 20 min, 4) 2 h, 5) 4 h, 6) 24 h. Das Spektrum einer wässrigen Th^+ -Lösung (2×10^{-5} M) bei Raumtemperatur ist mit einem Stern (*) gekennzeichnet und dient als Referenz.

4.2.2. Zerstörung von Molekülen auf der Außenseite

Außer unter extremen Bedingungen sind die Moleküle im Innern der Kanäle für anionische Reaktanten nicht erreichbar. Wegen ihrer negativen Ladung können sie nur schwer in die negativ geladenen Kanäle eindringen. Diese Eigenschaft kann zur spezifischen Zerstörung von Molekülen genutzt werden, die sich auf der äußeren Oberfläche der Kristalle befinden.

Kationische Farbstoffe bilden auf der Zeolithoberfläche leicht Aggregate, was mithilfe von UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie gut verfolgt werden kann. Zum Beispiel wird bei Zugabe von Zeolith L zu einer wässrigen Th^+ -Lösung eine sofortige Aggregatbildung durch Violettfärbung der Lösung angezeigt (Abbildung 16). Einminütiges Sieden dieser Suspension führt zu einem Farbumschlag nach Blau, weil die Farbstoffe in die Kanäle schlüpfen und dort ausschließlich als Monomere existieren können. Die Blaufärbung bleibt bestehen, wenn die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Bei Zugabe einiger Tropfen einer sauren Hypochlorit-Lösung zu den in Abbildung 16 rechts gezeigten Proben tritt ein bemerkenswerter Effekt auf: Während die Farbe der Probe 1 rasch ausbleicht, wird die kurz aufgeheizte Probe 3 nicht beeinträchtigt. Dieses einfache Experiment kann als erster Test für eine erfolgreiche Zeolith-L-Synthese herangezogen werden.

4.2.3. Aggregate

Bei Zugabe von Zeolithkristallen zu einer Farbstofflösung bilden sich auf den Zeolithoberflächen Aggregate. Die Farbstoffmoleküle können dann in die Kanäle wandern, wo sie wegen der begrenzten Platzverhältnisse ausschließlich als Monomere existieren. Die Spektren in Abbildung 16 zeigen, wie die intensive Bande 1, die von Aggregaten stammt, im Verlauf der Einbaureaktion abnimmt und vollständig verschwindet, sobald alle Moleküle eingebaut sind. Ein ähnliches Experiment mit Ox^+ ist in Abbildung 17 dargestellt; gemessen wurde die Änderung der elektronischen Absorption und der Fluoreszenz. Bei kurzen Wellenlängen wird die Absorptionsbande der H-Aggregate beobachtet, die mit fortschreitendem Einbau verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Fluoreszenz zu. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die Aggregatbildung auf Zeolithoberflächen eine Lumineszenzlöschung verursacht und dass zur Erzielung hoher Lumineszenzausbeuten die Entfernung der Aggregate notwendig ist. Dies gelingt durch Waschen der Kristalle in einem Lösungsmittel wie 1-Butanol (siehe Abschnitt 4.2.1), durch spezifische Zerstörung mit Hypochlorit (wie in Abschnitt 4.2.2 für Th^+ demonstriert) oder durch Waschen mit einem Lösungsmittel, das ein nichtlumineszierendes Netzmittel enthält, das die Moleküle von der Oberfläche ablöst.

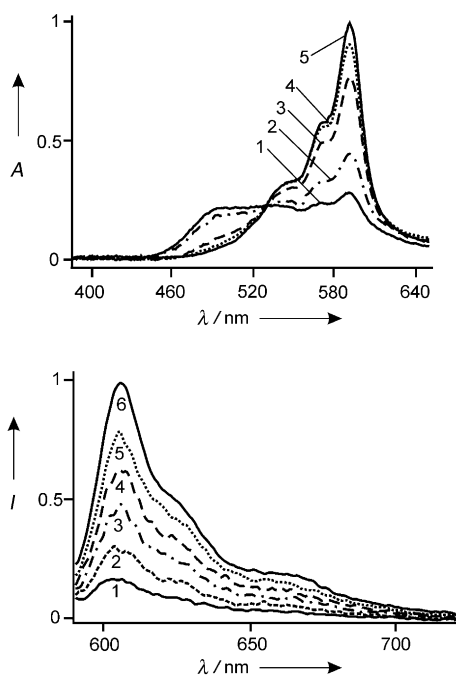


Abbildung 17. Oben: Absorptionsspektren einer Mischung von Ox^+ und Zeolith L in Wasser nach unterschiedlichen Reaktionszeiten: 1) 30 s, 2) 9 min, 3) 190 min, 4) 1 d, 5) 7 d. Unten: Fluoreszenzspektren einer Ox^+ -Zeolith-L-Dispersion bei Raumtemperatur nach unterschiedlichen Reaktionszeiten: 1) 10 s, 2) 30 s, 3) 90 s, 4) 4 min, 5) 4 h, 6) 18 h. Die Anregung erfolgte bei 580 nm.

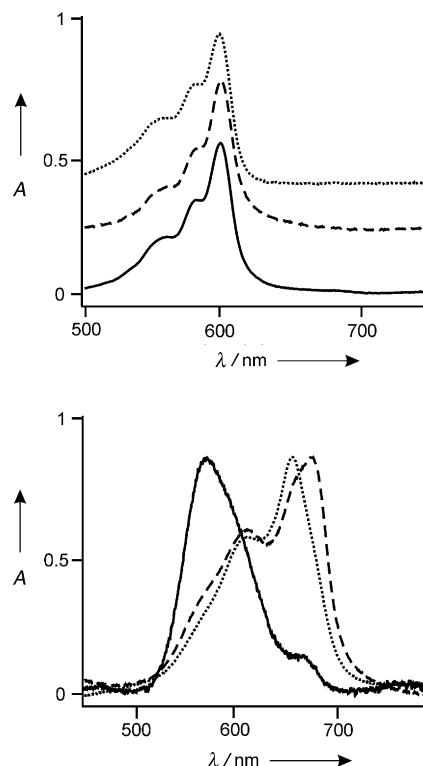


Abbildung 18. Absorptionsspektren von Suspensionen von Ox^+ -Zeolith L (oben; versetzt dargestellt) und MB^+ -Zeolith L (unten) in unterschiedlichen Lösungsmitteln: Cyclohexan (----), CH_2BrCl (.....), Wasser (—).

4.3. Farbstoffe zum Abtasten der mikroskopischen Umgebung

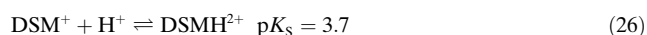
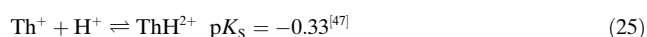
4.3.1. Solvatochromie

Werden farbstoffbeladene Zeolith-L-Kristalle in einem Lösungsmittel suspendiert, das aus sterischen Gründen oder wegen seiner Polarität nicht in die Zeolithkanäle eindringt, so „erfahren“ die Farbstoffe auf der äußeren Oberfläche und jene im Innern eine unterschiedliche Umgebung. Infolgedessen – und auch weil die außenliegenden Farbstoffe Aggregate bilden – werden unterschiedliche Absorptionsspektren beobachtet. Wir vergleichen in Abbildung 18 die elektronischen Spektren von Ox^+ , das in die Kanäle wandern kann, mit denen von MB^+ , das unter den gleichen Bedingungen dafür zu groß ist. Die Absorptionsspektren der Ox^+ -Zeolith-L-Kristalle sind in Wasser, CH_2ClBr und Cyclohexan nahezu identisch. Die Spektren der MB^+ -Zeolith-L-Proben unterscheiden sich hingegen je nach Lösungsmittel. Dass sich das Spektrum in Wasser deutlich von den anderen unterscheidet, ist darauf zurückzuführen, dass MB^+ ausschließlich auf der äußeren Oberfläche adsorbiert und in wässriger Umgebung Aggregate bildet.^[46]

4.3.2. pH-Wert im Innern der Zeolith-L-Kanäle

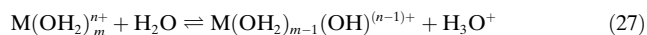
Die stöchiometrische Zusammensetzung der vollständig hydratisierten Form von Zeolith L mit monovalenten Kationen lautet: $(\text{M})_9(\text{SiO}_2)_{27}(\text{AlO}_2)_9 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$. Aus sterischen Gründen können nur Kationen ausgetauscht werden, die sich im Hauptkanal befinden. Nach Breck^[17] sind dies im Mittel 3.6

Kationen pro Elementarzelle. Beim Ersetzen einiger dieser Kationen durch Protonen nimmt aufgrund des geringen Volumens der pH-Wert drastisch ab. Um den pH-Wert im Innern der Kanäle von Zeolith L zu messen, kann ein Farbstoff eingebaut werden, dessen elektronisches Absorptionsspektrum sich beim Übergang von der basischen in die saure Form ändert. Zwei geeignete Sensormoleküle sind Th^+ [Gl. (25)] und DSM^+ [Gl. (26)].



Das Spektrum einer Th^+ -Zeolith-L-Suspension in neutralem Wasser entspricht einem um etwa 20 nm langwellig verschobenen Monomerenspektrum einer hochverdünnten wässrigen Lösung von Th^+ . Wird der pH-Wert der Umgebung durch Zugabe von HCl auf 5.5 eingestellt, so entspricht das Spektrum der Dispersion etwa dem einer wässrigen 2.5 M HCl-Lösung und somit dem protonierten ThH^{2+} .^[22] In 2.5 M HCl ist das Verhältnis $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]$ gleich 0.047. Wenn ein Kaliumion pro Elementarzelle durch ein Proton ausgetauscht wurde, dann ist das Verhältnis $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}]$ gleich 1:21, was dem Wert in 2.5 M HCl nahe kommt. Daraus können wir schließen, dass in diesem Fall bei einem pH-Wert der Umgebung von 5.5 jede Elementarzelle etwa ein Proton enthält. Allerdings ist der pH-Wert, der sich im Innern der Kanäle einstellt, von der Zahl und Art der austauschbaren

Kationen in der Umgebung abhängig. Messungen der Absorptionsspektren von eingebautem DSM^+ in unterschiedlichen Pufferlösungen (die naturgemäß hohe Salzkonzentrationen aufweisen) zwischen pH 5 und 9 lieferten stets einen gleichen pH-Wert von 3.5 innerhalb der Kanäle. Der pH-Wert in den Kanälen hängt außerdem von der Art der Co-Kationen als Folge der unterschiedlichen pK_S -Werte ihrer hydratisierten Ionen ab [Reaktion (27)].^[48]



Die pK_S -Werte einiger Metallkationen und die entsprechenden pH-Werte der ausgetauschten Zeolith-L-Proben sind in Tabelle 4 gegenübergestellt. Die gemessenen pH-Werte innerhalb der Kanäle folgen dem gleichen Trend wie die der entsprechenden wässrigen Lösungen der Kationen.

Tabelle 4: pK_S -Werte von Metallkationen in Wasser und gemessene pH-Werte in den Kanälen der damit behandelten Zeolithe.

M^{n+}	$pK_S^{[48]}$	pH (im Zeolith)
Mg^{2+}	11.2	2.8
Ca^{2+}	12.7	3.1
Li^+	13.6	3.4
K^+	14	3.4

5. Erste Organisationsstufe

5.1. Ausrichtung von Farbstoffmolekülen innerhalb der Kanäle

Moleküle können sich in den Kanälen auf unterschiedliche Art organisieren. Wir bezeichnen dies als erste Organisationsstufe und unterscheiden zwischen drei Molekültypen: 1) Hinreichend kleine Moleküle, die in eine Elementarzelle passen (z. B. BP, MV^{2+} , Fluorenol, Naphthalin); 2) Moleküle, die sich aufgrund ihrer Größe sowohl entlang der c -Achse ausrichten als auch schräg im Kanal anordnen können oder sogar in eine Elementarzelle passen (z. B. Ox^+ , Py^+ , Th^+); 3) Moleküle, die sich aufgrund ihrer Größe ausschließlich entlang der c -Achse ausrichten können (z. B. POPOP, DMPOPOP, MBOXE, $p\text{TP}$, DPH). Die dritte Variante ist in Abbildung 19 am Beispiel von POPOP illustriert, wonach

sich das Molekül so ausrichtet, wie es in Abbildung 3 (rechts, Mitte) idealisiert dargestellt ist. Allerdings kann insbesondere bei hoher Packung eine gewisse Überlappung der endständigen Phenylgruppen nicht ausgeschlossen werden. Um dies zu vermeiden, können an den Moleküleenden Substituenten angebracht werden (wie z. B. bei DXP).

Fluoreszenzpolarisationsmessungen liefern Informationen zur Ausrichtung in den Kanälen. Anhand der in Abbildung 20a gezeigten Doppelkegel-Verteilung lässt sich das Messprinzip gut beschreiben. Die Pfeile repräsentieren die Übergangsmomente der Farbstoffe, α ist der halbe Öffnungswinkel des Doppelkegels. In Abbildung 20c sind die theoretischen relativen Intensitäten der beobachteten Fluoreszenz gegen den Winkel ε zwischen der beobachteten Polarisationsrichtung und der c -Achse für unterschiedliche Werte von α aufgetragen. Bei $\alpha = 0^\circ$ liegt das Übergangsmoment des Farbstoffmoleküls auf der c -Achse, und die maximale Fluoreszenzintensität wird bei $\varepsilon = 0^\circ$ und 180° beobachtet. Ein solcher Kristall emittiert den größten Teil seiner Fluoreszenz parallel zur Kristallachse und erscheint daher dunkel, wenn der Polarisator senkrecht dazu eingestellt wird. Bei $\alpha = 90^\circ$ wird das Maximum der Fluoreszenzintensität senkrecht zur c -Achse beobachtet; parallel zur c -Achse emittiert der Kristall hingegen nicht. Zwischen $\alpha = 0^\circ$ und 90° wird ein Übergang vom einen Extrem zum andern beobachtet, und der Unterschied zwischen maximaler und minimaler Intensität flacht dabei bis zum magischen Winkel von 54.7° ab. Hier verschwindet die Fluoreszenzanisotropie, wenngleich die Übergangsmomente nach wie vor geordnet und nicht statistisch im Kristall verteilt sind. Für Ox^+ -Zeolith-L-Kristalle wurde ein halber Kegelöffnungswinkel α von 72° gemessen.^[49]

Im unteren Teil von Abbildung 20 sind fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von fünf farbstoffbeladenen Zeolith-L-Kristallen abgebildet. Jede Zeile enthält drei Bilder der gleichen Probe, aufgenommen bei unterschiedlichen Polarisatoreinstellungen. In der ersten Spalte ist die jeweilige Gesamtfluoreszenz des Kristalls gezeigt (d. h. ohne Polarisator), die Bilder in der 2. und 3. Spalte wurden bei Polarisatoreinstellungen entsprechend der eingezeichneten Doppelpfeile aufgenommen. Die Zeolithe waren mit Py^+ , PyGY^+ , PyB^+ , DCS und POPOP beladen. Einige der Kristalle zeigen eine typische Sandwichstruktur mit fluoreszierenden Farbstoffen an den Enden und einer dunklen Zone im mittleren

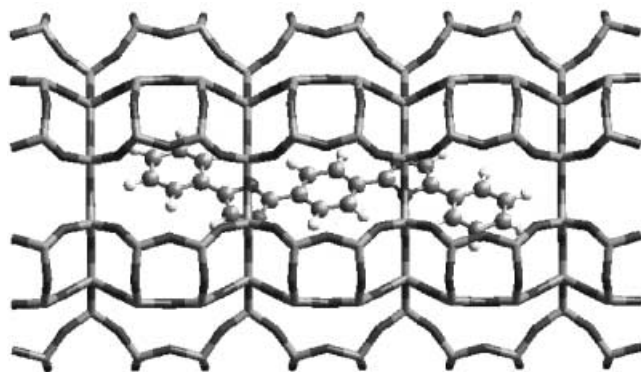


Abbildung 19. Strich- und Kalottenmodell von POPOP in einem Zeolith-L-Kanal.

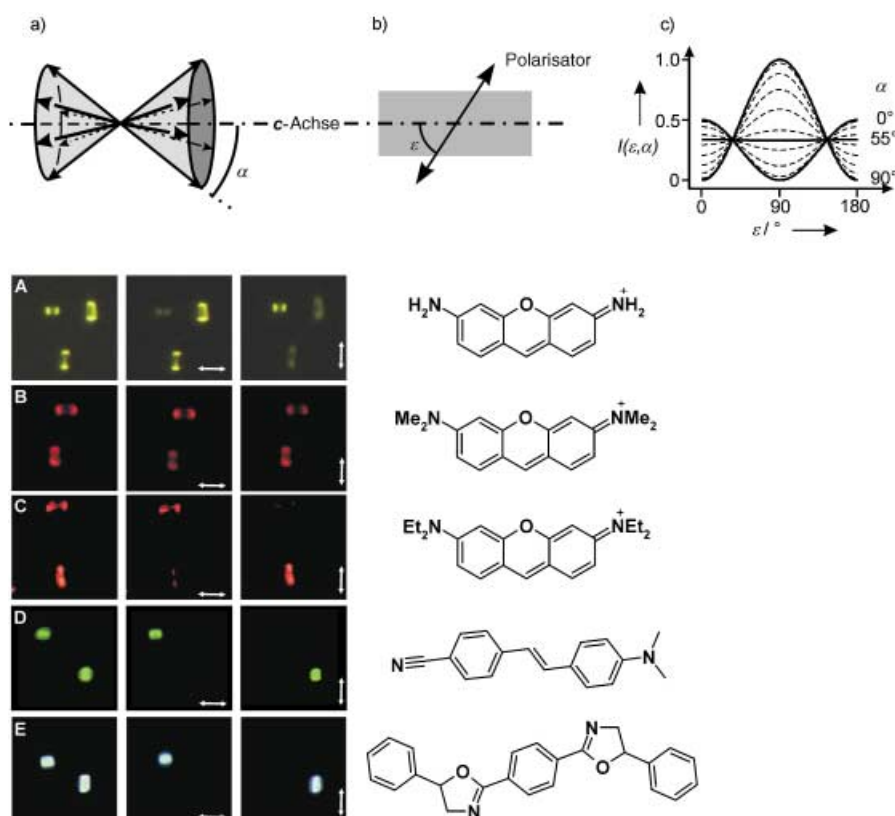


Abbildung 20. Fluoreszenzanisotropie bei etwa 1500 nm langen farbstoffbeladenen Zeolith-L-Kristallen. Oben: a) Verteilung der Übergangsmomente in einem Doppelkegel mit halbem Öffnungswinkel α . b) Polarisationsrichtung, die bei der Untersuchung eines einzelnen Kristalls mithilfe eines Polarisators beobachtet wird. c) Relative Intensität der Fluoreszenz als Funktion des Beobachtungswinkels ϵ in Bezug auf die c -Achse des Kristalls für unterschiedliche α . A–E) Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von farbstoffbeladenen Zeolith-L-Kristallen ohne (erste Spalte) und mit Polarisator (zweite und dritte Spalte; die Richtung der durchgelassenen Polarisation ist durch Doppelpfeile markiert). A) Py^+ -Zeolith L, B) PyGY^+ -Zeolith L, C) PyB^+ -Zeolith L, D) DCS-Zeolith L, E) POPOP-Zeolith L.

Bereich. Diese Situation wird dann beobachtet, wenn die Diffusion der Farbstoffe in die Kanäle den Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht hat. Py^+ gleicht hinsichtlich der Molekülgröße Ox^+ , sodass gleiche Fluoreszenzeigenschaften der beladenen Zeolithe beobachtet werden. PyGY^+ ist wegen der Methylgruppen etwas größer als Py^+ , und entsprechend unterscheiden sich die Fluoreszenzpolarisationen. Die maximale Intensität des PyGY^+ -Zeoliths wird parallel zur c -Achse beobachtet, und der Unterschied zwischen dem Maximum und dem Minimum ist relativ klein. Nach Abbildung 20c bedeutet das, dass die Übergangsmomente einen Winkel α einschließen, der etwas spitzer ist als 55° . Im Fall von PyB^+ , das vier Ethylgruppen trägt, ist der Intensitätsunterschied zwischen Minimum und Maximum stärker ausgeprägt, was auf einen Winkel α von ca. 0° hinweist. Die Serien D und E demonstrieren die Fluoreszenzanisotropie bei DCS- bzw. POPOP-Zeolith-L-Kristallen. Die Übergangsmomente sind in beiden Fällen parallel zur c -Achse ausgerichtet, d.h., der Winkel α ist gleich 0° .

Die Organisation von Molekülen im Innern der Kanäle kann herangezogen werden, um den Mechanismus der strahlungslosen Übertragung und Migration von elektronischer

Anregungsenergie zu untersuchen. Im Folgenden werden sechs Experimente vorgestellt, die wir zu diesem Zweck ausgeführt haben.

5.2. Statistische Mischung von Donoren und Acceptoren

Der konkurrierende Einbau von zwei unterschiedlichen Molekülsorten aus der Lösung oder aus der Gasphase in die Kanäle wurde anhand Abbildung 11 illustriert. Falls beide Sorten mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit eintreten, so entsteht eine statistische Mischung (Abbildung 21 A). Eine bildhafte Demonstration der Übertragung von elektronischer Anregungsenergie beruht auf der Beobachtung, dass die Farbstoffe Py^+ und Ox^+ mit etwa gleicher Geschwindigkeit in Zeolith L eingebaut werden. Aus diesem Grund ist es möglich, den mittleren Abstand zwischen den Donoren D (Py^+) und den Acceptoren A (Ox^+) durch Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit zu steuern. Die Geschwindigkeit, mit der elektronisch angeregte Donoren ihre Energie auf Acceptoren übertragen, hängt vom Abstand ab.

Die sieben in Abbildung 21 gezeigten lumineszierenden Proben bestehen aus etwa 300 nm großen Zeolith-L-Kristallen, die mit unterschiedlichen Mengen an Py^+ (Donor D) und Ox^+ (Acceptor A) beladen sind. Py^+ wurde jeweils bei 485 nm spezifisch angeregt, d.h. bei einer Wellenlänge, bei der Py^+ kräftig und Ox^+ nur schwach absorbiert (siehe Abbildung 21 C, links). Die beiden Referenzproben 1 und 7 sind mit $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Py^+ bzw. $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Ox^+ beladen. Die übrigen Proben enthalten je eine 1:1-Mischung an Py^+ und Ox^+ mit folgenden Konzentrationen (in M): 2) 5.3×10^{-4} , 3) 1.9×10^{-3} , 4) 2.6×10^{-3} , 5) 5.2×10^{-3} , 6) 1.00×10^{-2} . Der mittlere Donor-Acceptor-Abstand R_{DA} (in Å) in diesen Proben wird unter Annahme isotroper Verteilung mit Gleichung (28) abgeschätzt.

$$R_{\text{DA}} = \left[\frac{3 \cdot 10^{-3}}{4\pi c_A N_A} \right]^{1/3} \times 10^{10} \quad (28)$$

N_A ist die Avogadro-Zahl und c_A die Ox^+ -Konzentration in den Zeolith-Nanokristallen. Gleichung (28) liefert folgende mittlere Donor-Acceptor-Abstände (in Å): 2) 91, 3) 68, 4) 54, 5) 43, 6) 34. Der Förster-Radius für die $\text{Py}^+ \rightarrow \text{Ox}^+$ -Energieübertragung in einer Umgebung mit dem Brechungsindex 1.4 ist etwa 70 Å; der Wert basiert auf der großen spektralen Überlappung des Py^+/Ox^+ -Paares von $1.5 \times$

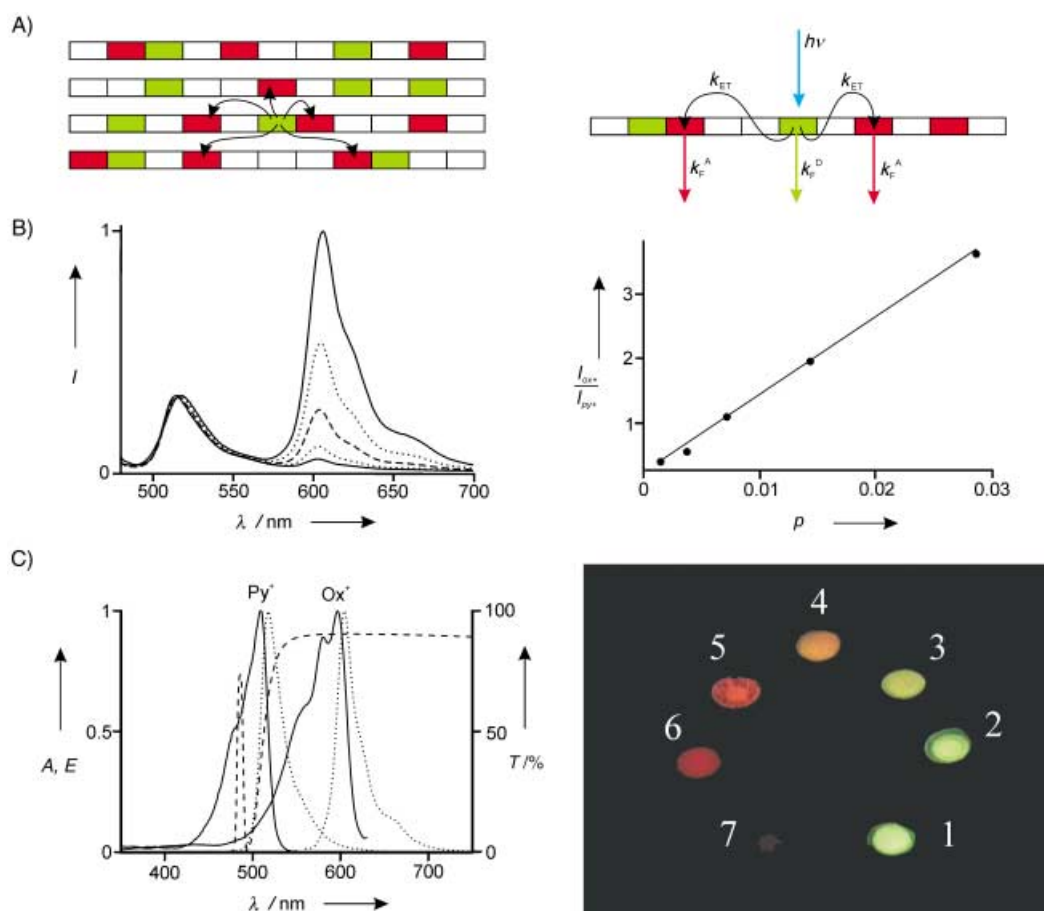


Abbildung 21. Energieübertragungsexperiment: A) Schema eines Zeolith-L-Kristalls mit Acceptoren A (rot) und Donoren D (grün). Jedes Rechteck markiert einen Farbstoffplatz. Rechts sind die Hauptprozesse skizziert, die nach elektronischer Anregung eines Donors ablaufen. k_{ET} = Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung, k_F^A und k_F^D = Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz. B) Fluoreszenz von fünf Suspensionen mit Kristallen je gleicher Beladung an Donoren und Acceptoren ($p_{Py^+} = p_{Ox^+}$; ausgedrückt in Einheiten von $p = 0.0014$: p , $2.5p$, $5p$, $10p$ und $20p$) nach selektiver Anregung von Py^+ bei 465 nm. Links: Fluoreszenzspektren, skaliert auf das Maximum der Py^+ -Emission bei etwa 520 nm. Die Intensität der Ox^+ -Emission (Bande bei ca. 600 nm) steigt mit zunehmender Beladung p . Rechts: Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten I_{Ox^+} und I_{Py^+} als Funktion der Beladung p . C) Visualisierung der Energieübertragung. Links: Absorptions- (durchgezogene Kurven) und Emissionsspektren (gepunktet) von Py^+ und Ox^+ in Zeolith L. Die gestrichelten Kurven zeigen die Transmission T der verwendeten Schott-DAD-8-1-Interferenz- und Schott-OG-515-Kantenfilter. Rechts: Aufnahmen der Fluoreszenz von Schichten farbstoffbeladener Zeolith-L-Proben bei monochromatischer Belichtung bei 485 nm und Beobachtung durch ein 500-nm-Kantenfilter. 1 und 7 sind Referenzproben, die nur einen Farbstoff, Py^+ oder Ox^+ , enthalten. Die Proben 2 bis 6 enthalten jeweils eine 1:1-Mischung von Py^+ und Ox^+ mit den folgenden Beladungen an jedem Farbstoff: 2) p , 3) $2.5p$, 4) $5p$, 5) $10p$, 6) $20p$.

$10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$. Bei Probe 2 wird vorwiegend die grüne Lumineszenz des Py^+ beobachtet, d. h., die Energieübertragung ist gering. Die gelbe Farbe von Probe 3 hingegen entsteht durch Mischung der grünen mit der roten Lumineszenz, was bedeutet, dass in dieser Probe eine signifikante Energieübertragung vorliegt. Diese wird mit zunehmender Konzentration immer stärker, sodass von Probe 5 an die vom Ox^+ stammende Lumineszenz dominiert.

Das gleiche Experiment kann quantitativ ausgeführt werden. Erwartet wird, dass die Fluoreszenzintensität des Acceptors (I_{Ox^+}) und des Donors (I_{Py^+}) gemäß Gleichung (29) linear von der Besetzungswahrscheinlichkeit p_{Ox^+} abhängt (C ist eine Konstante).^[43]

$$\frac{I_{Ox^+}}{I_{Py^+}} = C p_{Ox^+} \quad (29)$$

In Abbildung 21 B sind Lumineszenzspektren einer wässrigen Suspension von Ox^+/Py^+ dargestellt. Die Acceptor-Emission ist bei niedriger Beladung unbedeutend, nimmt mit steigender Beladung zu und dominiert schlussendlich. Die erwartete lineare Abhängigkeit des Verhältnisses aus Donor- und Acceptorlumineszenzintensität wird im Experiment beobachtet.

5.3. Beobachtung der Einbaukinetik anhand des Energietransfers

Die beim Einbau entstehende statistische Mischung von Py^+ und Ox^+ kann zur Beobachtung der Diffusionskinetik im Innern der Kanäle genutzt werden. Dazu wird auf die Abstandsabhängigkeit der Energieübertragungsgeschwindigkeit zurückgegriffen. Wir nehmen vereinfachend an, dass zu

Beginn des Experiments in allen Kanälen eine Situation vorbereitet werden kann, wie sie in Abbildung 22 (oben) skizziert ist. Unmittelbar nachdem alle Moleküle in die Zeolithkanäle eingetreten sind, sollte maximale Energieübertragung beobachtet werden, weil der Donor-Acceptor-

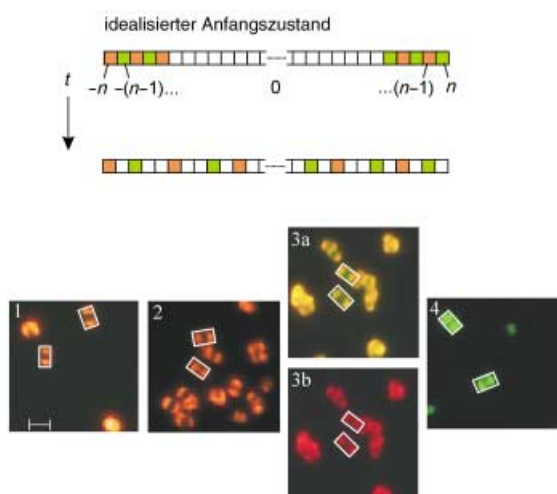


Abbildung 22. Diffusion von Farbstoffmolekülen in den Kanälen von Zeolith L. Oben: idealisierter Anfangszustand eines Kanals und Zustand nach Diffusion. Unten: fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen zur Visualisierung der Diffusion von Ox⁺ und Py⁺ in Zeolith L. Die Bilder wurden nach 20 (1), 60 (2), 470 min (3) und 162 h (4) nach selektiver Anregung von Py⁺ bei 480 nm aufgenommen, ausgenommen Bild 3 b, das nach selektiver Anregung von Ox⁺ bei 565 nm erhalten wurde. Je zwei Kristalle mit Längen von ca. 1500 nm sind eingerahmt ($p_{\text{Py}^+} = p_{\text{Ox}^+} = 0.008$).

Abstand klein ist. Dieser nimmt beim tieferen Eindringen der Moleküle zu und entsprechend sinkt die Energieübertragungsgeschwindigkeit. Diese Überlegungen führen unter der Bedingung, dass die Anfangsverteilung p^0 der Donoren und Acceptoren gleich ist, zu Gleichung (30):

$$\frac{I_{\text{Ox}^+}}{I_{\text{Py}^+}}(t) = C \frac{(p^0)^2}{\sqrt{8\pi}} \frac{1}{\sqrt{D_0 t}} \quad (30)$$

C ist eine Konstante, t die Zeit und D_0 der Diffusionskoeffizient der Farbstoffe. Nach Gleichung (28) ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von Acceptor und Donor umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Zeit. In wässrigen Dispersionen wurden Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 80°C gemessen.^[50]

In Abbildung 22 sind fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Proben nach 20 min, 60 min, 470 min und 162 h Reaktionszeit bei 88°C wiedergegeben. Die Bilder wurden nach selektiver Anregung von Py⁺ erhalten, ausgenommen 3b, das nach Anregung von Ox⁺ aufgenommen wurde. Zwei typische Kristalle, die als Beispiele dienen sollen, sind jeweils eingerahmt. In den Bildern 1, 2, 3a und 4 (zunehmende Reaktionszeit) können wir zunächst den fortschreitenden Einbau der Farbstoffe beobachten (1→2) und dann anhand der Farbe und Größe der fluoreszierenden Bereiche ihre Diffusion im Innern der Kanäle. Py⁺ fluoresziert grün, Ox⁺

tiefrot, und die gelbe Fluoreszenz ist eine Mischung beider Farben. Da selektiv Py⁺ angeregt wurde, ist der Rotanteil auf eine Energieübertragung vom angeregten Py⁺ auf Ox⁺ zurückzuführen. In Bild 1 sind an beiden Enden der Kristalle gelbe Bereiche zu erkennen, die in Bild 2 rot erscheinen. Im mittleren Bereich entsteht eine schwach grüne Zone, die in 3a kräftig ausgeprägt ist. Selektiv angeregtes Ox⁺ wird ebenfalls in den mittleren Kristallzonen detektiert (Bild 3b). Dies zeigt auch, dass der mittlere Donor-Acceptor-Abstand in diesem Bereich größer ist als an den Enden der Kanäle. Nach langer Reaktionszeit dominiert die grüne Lumineszenz, die sich über den gesamten Kristall ausbreitet (Bild 4). Aus der Intensitätsverteilung geht hervor, dass das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Durch selektive Anregung von Ox⁺ in allen Proben kann nachgewiesen werden, dass die grüne und die rote Lumineszenz – und folglich auch Py⁺ und Ox⁺ – im Kristall gleich verteilt ist.

5.4. Ox⁺, Py⁺-Zeolith-L-Antennensysteme

Die Effizienz, mit der elektronische Anregungsenergie durch Förster-Transfer auf an beiden Enden eines Kristalls angebrachte Acceptoren übertragen wird, hängt einerseits von dem durch Änderung der Beladung einstellbaren mittleren Abstand der Donoren ab, zwischen denen die Anregungsenergie wandert, und andererseits von der Länge der Kristalle. Je länger sie sind, umso mehr Schritte werden notwendig. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die elektronische Anregungsenergie durch spontane Emission oder thermische Relaxation entweichen kann. Wir haben Experimente mit Kristallen gleicher mittlerer Länge und unterschiedlicher Beladung sowie mit Kristallen gleicher Beladung, aber unterschiedlicher Länge ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 gezeigt (Spektren sind am Maximum der Donor-Emission auf gleiche Höhe skaliert). Auf der linken Seite ist die Änderung der relativen Fluoreszenzintensität bei Py⁺-Beladungen zwischen 0.007 und 0.182 dargestellt. Die Kristalle wurden an beiden Enden im Mittel mit zwei Ox⁺ pro Kanal modifiziert. Die beobachtete Zunahme der Intensität der Acceptor-Emission mit steigender Beladung ist bemerkenswert. Wie bei Förster-Energietransfer zu erwarten ist, wird mit zunehmender Donorbeladung, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, ein zunehmender Anteil der elektronischen Anregungsenergie auf die Acceptoren Ox⁺ übertragen.

Im rechten Teil von Abbildung 23 ist die Abfangeffizienz bei unterschiedlichen mittleren Kristalllängen bei sonst konstanten Parametern gezeigt. Die Donorbeladung betrug $p_{\text{Py}^+} = 0.11$, und die Kristalle waren erneut mit zwei Ox⁺ an beiden Kanalenden modifiziert. Ergebnisse von Proben der folgenden mittleren Kristalllängen sind angegeben: 1) 300 nm, 2) 500 nm, 3) 850 nm, 4) 1400 nm, 5) 2400 nm. Die Messungen wurden an dünnen Schichten auf Quarzplättchen bei Raumtemperatur ausgeführt, wobei selektiv Py⁺ bei 460 nm angeregt wurde. Beobachtet wird eine kräftige Zunahme der Front-End-Abfangeffizienz mit abnehmender Kristalllänge. Bei den 300-nm-Kristallen geht etwa 90 % der Fluoreszenzintensität auf die Energiemigration entlang den

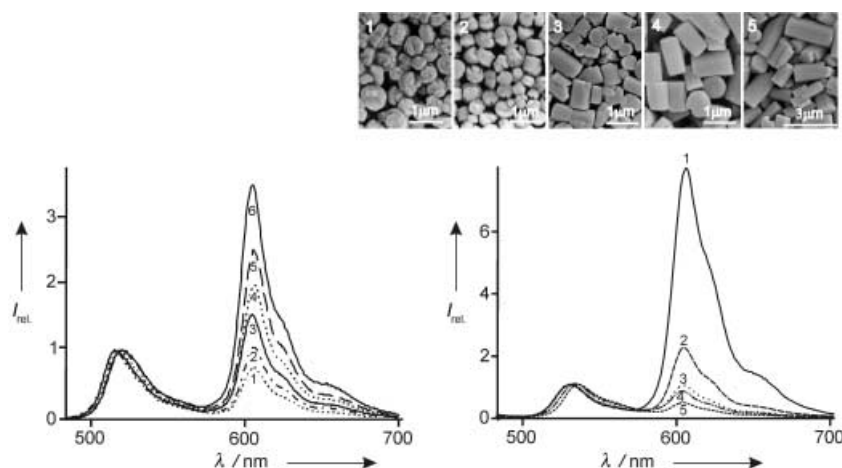


Abbildung 23. Antennensystem. Links: Fluoreszenzintensität nach selektiver Anregung von Py⁺ bei 470 nm (skaliert auf Maximum der Py⁺-Emission) von Py⁺-beladenen und Ox⁺-modifizierten Zeolith-L-Kristallen (Länge 600 nm, Durchmesser 800 nm) als Funktion der Py⁺-Beladung ($p_{py}=0.007$ (1), 0.012 (2), 0.031 (3), 0.057 (4), 0.106 (5), 0.182 (6)). Als Modifikation wurden im Mittel je zwei Moleküle Ox⁺ an den Enden jedes Kanals eingeführt. Rechts oben: elektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Zeolith-L-Proben mit unterschiedlichen Kristalllängen: 1) 300 nm, 2) 500 nm, 3) 850 nm, 4) 1400 nm, 5) 2400 nm. Unten: Fluoreszenzintensität nach selektiver Anregung von Py⁺ bei 460 nm (skaliert auf das Maximum der Py⁺-Emission) von Py⁺-beladenen und Ox⁺-modifizierten Zeolith-L-Kristallen bei konstanter Py⁺-Beladung ($p_{py}=0.11$) als Funktion der mittleren Kristalllängen. Als Modifikation wurden zwei Moleküle Ox⁺ an den Enden jedes Kanals eingeführt.

Py⁺-Molekülen und Übertragung auf die lumineszierenden Fänger Ox⁺ zurück. Auch dieses Resultat ist bei Förster-Energieübertragung als dem bestimmenden Mechanismus zu erwarten. Es wird eine kleine spektrale Verschiebung des Maximums der Py⁺-Fluoreszenzbande von 525 nm (bei den kleinsten Kristallen) nach 530 nm (bei den größten Kristallen) beobachtet. Diese Verschiebung nach längeren Wellenlängen ist auf Eigenabsorption zurückzuführen, da die Absorptionsschichtdicke mit zunehmender Kristallgröße trotz konstanter Py⁺-Beladung zunimmt. Das Maximum der Ox⁺-Bande bleibt konstant bei 605 nm.

5.5. Inverse Antennensysteme

Zur Umkehrung der im linken Teil von Abbildung 1 skizzierten Situation in das im rechten Teil gezeigte Beladungsschema müssen die Acceptoren in den mittleren Bereich und die Donoren an die beiden Enden des Kristalls gebracht werden. In dieser Anordnung wird elektronische Anregungsenergie von beiden Enden in den mittleren Bereich transportiert. Eine solche Inversion ist aus praktischen Gesichtspunkten nützlich und erweitert die Möglichkeiten zur Untersuchung der Energiemigration. In Abbildung 24 sind Aufnahmen eines Kristalls wiedergegeben, der im mittleren Bereich mit Ox⁺ ($p=0.1$) und an beiden Enden mit DMPOPOP ($p=0.2$) beladen ist. Abbildung 24 A illustriert die Organisation der Donoren und Acceptoren und Abbildung 24 B die Kristallform anhand einer elektronenmikroskopischen Aufnahme. Das elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ - π, π^* -Übergangsmoment von Ox⁺ weist eine doppelkegelförmige

Verteilung auf, mit einem halben Öffnungswinkel von 72° bezüglich der Kanalachse, während das Moment von DMPOPOP parallel dazu liegt. Ein Fluoreszenzmikroskop, das mit Polarisatoren, optischen Filtern und einer Immersionslinse ausgerüstet ist, liefert die in Abbildung 24 C gezeigten Aufnahmen. Die blaue Emission auf der linken Seite wird, nach selektiver Anregung von DMPOPOP bei 360 nm, bei einer Polarisatorstellung parallel zur Kristallachse beobachtet, während die rote Emission bei vertikaler Polarisatorstellung erscheint. Das Bild rechts wurde ohne Polarisator bei selektiver Anregung von Ox⁺ bei 565 nm aufgenommen. Abtasten der Kristalle im konfokalen Mikroskop liefert die Intensitätsprofile in Abbildung 24 D. Das Intensitätsprofil links wurde bei 470 nm Emissionswellenlänge nach Anregung bei 320 nm und Abtasten entlang der Kristallachse erhalten, das in der Mitte bei $\lambda > 610$ nm und das rechts nach Anregung bei 490 nm. Diese Daten belegen nicht nur, dass die Organisation der Farbstoffe dem Schema in Abbildung 24 A entspricht, sie illustrieren auch die Energieübertragung

vom DMPOPOP zum Ox⁺ und zeigen, dass die Energiemigrationslänge nicht ausreicht, um den gesamten Kristall homogen anzuregen, was bei einer Förster-Energieübertragung auch zu erwarten ist.^[51]

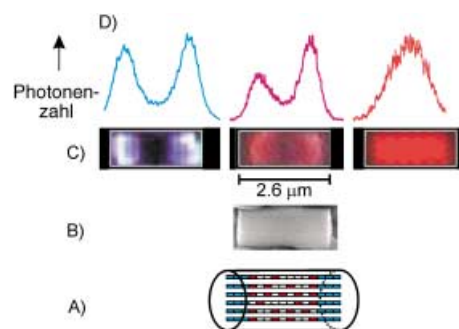


Abbildung 24. A) Schematische Darstellung eines Kristalls, der an beiden Enden Donoren (blau) und im mittleren Bereich Acceptoren (rot) trägt; B) Seitenansicht eines Kristalls, beobachtet im Elektronenmikroskop; C) Immersionsmikroskopische Aufnahmen; D) Konfokalmikroskopie-Daten eines DMPOPOP, Ox⁺-Zeolith-L-Kristalls.

5.6. Antennensysteme mit Abstandshaltern

Die Distanzabhängigkeit der Übertragung und Migration von elektronischer Anregungsenergie lässt sich durch Einfügen von Abstandshaltern zwischen Donoren und Acceptoren leicht untersuchen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} der Energieübertragung von einem angeregten Donor D zu

einem Acceptor A kann im Rahmen der Punktdipolnäherung durch Gleichung (31) angegeben werden.^[31]

$$k_{ET} = \frac{9 \ln(10)}{128 \pi^5 N_A n^4 \tau_D} J_{DA} G_{DA} p_D p_A \quad (31)$$

Φ_D und τ_D [s⁻¹] sind die Fluoreszenzquantenausbeute bzw. die intrinsische Fluoreszenzlebensdauer des Donors, N_A [mol⁻¹] ist die Avogadro-Zahl, n der Brechungsindex des Mediums, J_{DA} [cm³ M⁻¹] das Integral der spektralen Überlappung zwischen dem normierten Donoremissions- und dem Acceptorabsorptionsspektrum, und p_D sowie p_A sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Plätze mit Donoren bzw. Acceptoren. G_{DA} [Å⁻⁶] beschreibt die geometrischen Bedingungen der Plätze im Kristall, insbesondere des Abstandes R_{DA} zwischen D und A, und die relative Orientierung κ_{DA} der elektronischen Übergangsmomente [Gl. (32)].

$$G_{DA} = \frac{\kappa_{DA}^2}{R_{DA}^6} \quad (32)$$

Der Abstand R_{DA} hat einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} der Energieübertragung und Energiemigration. Der Abstand zwischen den Donoren und Acceptoren kann, wie in Abbildung 23 links gezeigt, durch Variation der Beladung verändert werden, aber auch durch Einfügen von Abstandshaltern Z zwischen die Donoren und Acceptoren. Die Abstandshalter müssen so gewählt werden,

dass sie am Energieübertragungsprozess nicht teilnehmen, d.h., sie dürfen im Spektralbereich, in dem der Donor angeregt werden soll, nicht absorbieren und außerdem keine Energiefallen bilden. Der Aufbau von Antennensystemen mit Abstandshaltern ist in Abbildung 25 illustriert. Demnach wird zunächst Ox⁺ durch Ionenaustausch, dann DMPOPOP aus der Gasphase und anschließend Py⁺, wiederum durch Ionenaustausch, eingebaut. Die Menge an eingebautem Ox⁺ und Py⁺ wird in diesem Beispiel konstant gehalten, lediglich die Menge an DMPOPOP wird variiert. Der stufenweise Einbau führt zu einer Kompartimentierung des Kristalls in Bereiche, in denen jeweils die Konzentration eines Farbstoffs dominiert. Wie bei einer Förster-Energieübertragung zu erwarten, wird mit abnehmender Dicke der Abstandshalterschicht eine erhebliche Zunahme der Effizienz der Energieübertragung von D nach A beobachtet. Durch systematische Studien solcher Systeme lässt sich auf experimentellem Weg herausfinden, bei welchem Abstand die Dipol-Dipol-Näherung^[52] aufgegeben und z.B. durch eine erweiterte Dipol-Dipol-Beschreibung, wie sie in Lit. [53,54] diskutiert wird, ersetzt werden muss.

5.7. Zeitaufgelöste Experimente mit Ox⁺,Py⁺-Zeolith-L-Antennen

Wir haben gezeigt, dass die Effizienz, mit der elektronische Anregungsenergie nach dem Förster-Mechanismus zu Acceptoren an den Enden eines Kristalls übertragen wird,

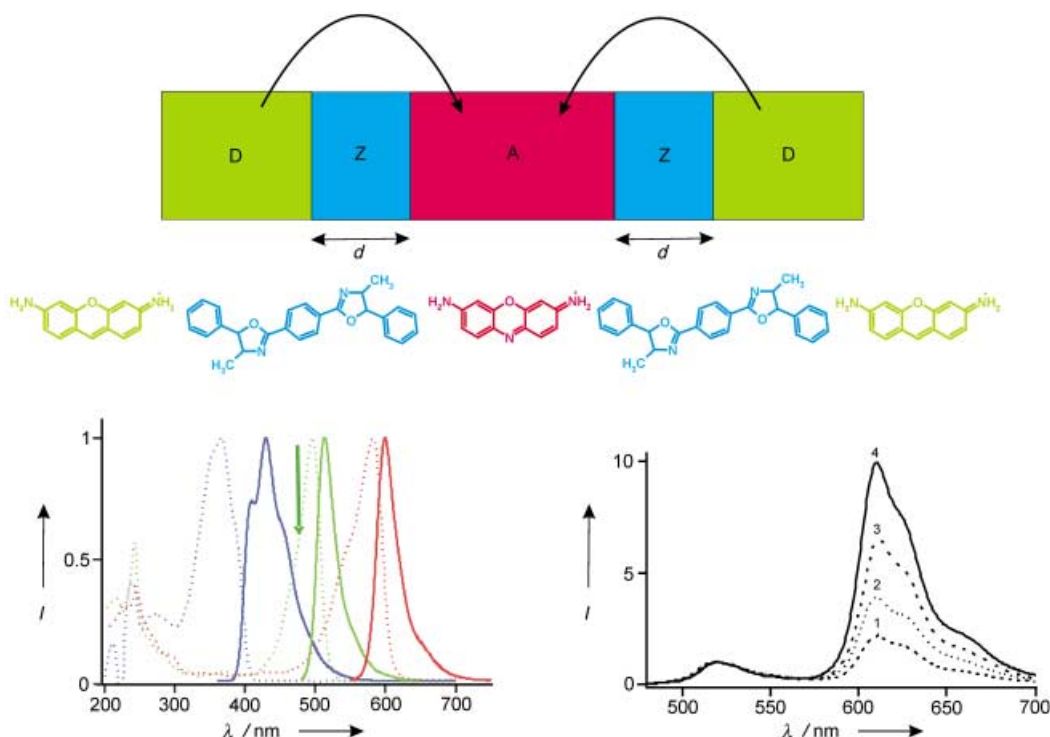


Abbildung 25. Antennensystem mit Abstandshaltern. Oben: Organisation der Donoren D, der Abstandshalter Z und der Acceptoren A. Unten links: Anregungs- (gepunktet) und Fluoreszenzspektren (durchgezogen) von DMPOPOP (Z), Py⁺ (D) und Ox⁺ (A); rechts: Fluoreszenzspektren (skaliert auf Maximum der Py⁺-Emission) von D,Z,A-Zeolith-L-Kristallen (Länge 840 nm, Durchmesser 750 nm) mit unterschiedlichen Abstandshalterbeladungen p_Z nach selektiver Anregung von Py⁺ bei 460 nm: $p_Z = 0.12$ (1), 0.085 (2), 0.06 (3), 0.045 (4). Die Beladung mit Py⁺ und Ox⁺ war in diesen Experimenten konstant.

von der mittleren Distanz der energietransportierenden Donoren abhängt, die anhand der Beladung gesteuert werden kann. Dies sollte sich auch in zeitaufgelösten Messungen zeigen. Die Fluoreszenz-Abklingzeiten von Ox^+ und Py^+ in Ethanol bei Raumtemperatur sind 3.5 ns bzw. 3.2 ns, und die Fluoreszenzquantenausbeuten liegen nahe bei 1. Die Fluoreszenz-Abklingzeit von Ox^+ bleibt nach dem Einbau in 700 nm lange Zeolith-L-Kristalle bei kleiner Beladung ($p_{\text{Ox}^+} = 0.001$, entsprechend einer Konzentration von $3.76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) einfach exponentiell und beträgt 3.01 ns. Unter sauerstofffreien Bedingungen bleibt das Abklingverhalten auch bei zehnfach höherer Beladung einfach exponentiell bei gleicher Abklingzeit. Abbildung 26

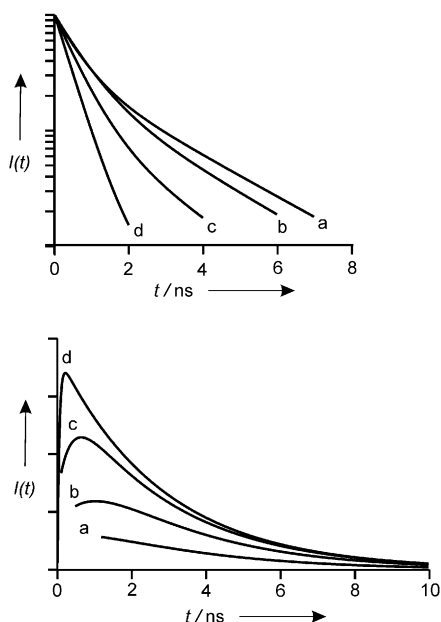


Abbildung 26. Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzintensität von Ox^+ , Py^+ -Zeolith-L-Materialien.^[32] Ox^+ , Py^+ -Zeolith L, angeregt bei 488 nm und beobachtet bei 520 nm (oben) und 605 nm (unten), bei unterschiedlichen Py^+ -Beladungen: a) 0.01, b) 0.02, c) 0.08, d) 0.13.

verdeutlicht das zeitaufgelöste Fluoreszenzverhalten von Ox^+ , Py^+ -Zeolith-L-Proben nach Anregung von Py^+ bei 488 nm bei unterschiedlichen Py^+ -Beladungen und konstanter Ox^+ -Modifikation an den Kristallenden. Die oben gezeigten Daten wurden bei 520 nm aufgezeichnet und beschreiben die zeitliche Entwicklung der Py^+ -Lumineszenz dieses Materials. Die Daten unten sind Messergebnisse bei 605 nm, die, bei ansonsten gleichen Bedingungen, den Verlauf der Lumineszenz der Ox^+ -Acceptoren wiedergeben. Die Py^+ -Lumineszenz klingt demnach weitaus rascher ab als die Lumineszenz der Py^+ -Zeolith-L-Proben, und der Prozess wird mit zunehmender Beladung schneller. Die Lumineszenzintensität von Ox^+ steigt zunächst, erreicht ein Maximum und klingt dann ab. Die Zeit, in der sich die Intensität aufbaut, wird mit zunehmender Beladung kürzer, ein Befund, der mit der Förster-Theorie in Einklang ist.

Alle sechs in den Abschnitten 5.2–5.7 beschriebenen Experimente stützen die Interpretation, dass in den farbstoff-

beladenen Zeolithmaterialien ein Förster-Energietransfer stattfindet. Es bleibt zu untersuchen, unter welchen Bedingungen der Punktdipol-Dipol-Ansatz zur Beschreibung der Hauptprozesse anwendbar bleibt und wann er durch z. B. die erweiterte Dipol-Dipol-Näherung^[32] oder ein noch weiter verfeinertes Modell ersetzt werden muss. Die große Vielseitigkeit der Materialien, die mithilfe der beschriebenen Methoden hergestellt werden können, ermöglicht es, die dazu notwendigen Untersuchungen auszuführen.

6. Zweite Organisationsstufe

6.1. Allgemeines

Die zweite Organisationsstufe geht über Modifikationen am Innern der Zeolithkristalle hinaus. Es wird eine Verbindung hergestellt zwischen dem Innern des Kristalls und seiner Umgebung. Ein Beispiel ist die in Abschnitt 3.7 beschriebene Adsorption von Stopfenmolekülen, die als Bindeglieder zwischen den Farbstoffen im Innern des Zeoliths und seiner Außenseite fungieren oder kleine Moleküle wie Sauerstoff oder Wasser daran hindern, ins Innere der Kristalle zu gelangen. Damit der eindimensionale Charakter der Zeolith-L-Kristalle erhalten bleibt, ist eine selektive Adsorption der Zapfenmoleküle an den Kanaleingängen erwünscht (siehe Abbildung 2b). Beabsichtigt ist ein Verschluss wie mit einem Champagnerkorken, wobei das Label ins Innere der Kanäle dringt und der Kopf draußen bleibt. Eine kovalente Bindung zwischen dem Zapfen und dem Zeolithen erhöht die Stabilität des Systems. Da wir uns für Kommunikation durch strahlungslose Energieübertragung interessieren, ist es wichtig, dass die Zapfen kräftig lumineszieren. Je nach Bedarf kann sowohl der Kopf^[21] als auch das Label^[25] des Zapfens ein Fluorophor sein. Die fluoreszierenden Label sind durch das Zeolithgitter chemisch geschützt und bilden infolge der eingeschränkten Platzverhältnisse keine Dimere. Die Köpfe befinden sich demgegenüber direkt auf der äußeren Oberfläche, was die Voraussetzung für eine Kommunikation mit der Umgebung ist.

6.2. Adsorptionsplätze der Zapfen

Um herauszufinden, an welchen Plätzen die Zapfen auf einem Zeolithkristall adsorbieren, können die modifizierten Kristalle fluoreszenzmikroskopisch untersucht werden. Dabei werden die lumineszierenden Bereiche direkt beobachtet und als Orte erkannt, an denen die Zapfenmoleküle adsorbiert sind. Abbildung 27 zeigt fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von BTRX-modifizierten Kristallen. Aus den Bildern geht klar hervor, dass BTRX ausschließlich an den Deckflächen der zylinderförmigen Zeolithkristalle adsorbiert. Untersuchung der Fluoreszenzpolarisation zufolge ist die BTRX-Emission senkrecht zur Kanalachse orientiert. Sein elektronisches $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergangsmoment ist im Wesentlichen senkrecht zum Schwanzteil polarisiert.^[55] Das Ergebnis ist in Einklang mit dem in Abbildung 2B skizzierten Modell, demzufolge der Schwanzteil in den Kanal eindringt, während der Kopf draußen bleibt.

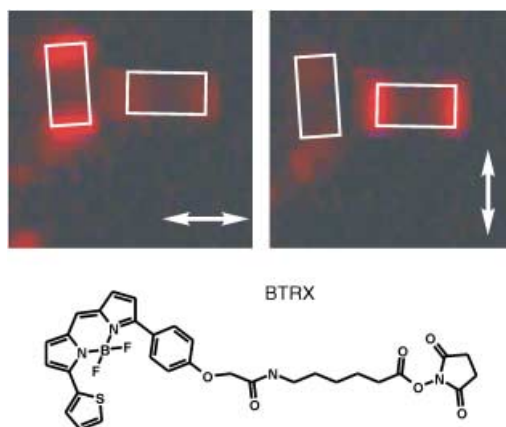


Abbildung 27. Fluoreszenzmikroskopie-Bilder von BTRX-modifizierten Zeolith-L-Kristallen von etwa 2000 nm Länge. Die weißen Rechtecke umschließen einzelne Zeolith-L-Kristalle, die Doppelpfeile markieren die Durchlassrichtung des Polarisators.

6.3. Abfangen und Einspeisen von elektronischer Anregungsenergie

Mit Kenntnis der Adsorptionsplätze der Stopfenmoleküle können wir der Frage nachgehen, ob sie zum Abfangen oder zum Einspeisen von elektronischer Anregungsenergie eingesetzt werden können. Benötigt werden hierzu farbstoffbeladene Zeolithe, die sich mit Stopfen modifizieren lassen. Anhand dieser Systeme wird untersucht, ob eine Energieübertragung zwischen den Zapfen und den Farbstoffen im Innern der Kanäle stattfindet.^[21] Die erste untersuchte Probe enthielt Py^+ als Donor innerhalb der Zeolithkanäle, und das Zapfenmolekül BTRX diente als Acceptor. Mit diesem System gelang es, elektronische Anregungsenergie aus dem Innern der Kristalle auf der äußeren Oberfläche abzufangen.

In einem zweiten Beispiel wurde B493/503 als Zapfenmolekül auf Ox^+ -beladenen Kristallen angebracht. Es gelang damit, elektronische Anregungsenergie vom Zapfen auf die Ox^+ -Acceptoren im Innern der Röhren zu übertragen.

Beide Systeme sind in Abbildung 28 (oben) schematisch dargestellt. Die Donoren können jeweils selektiv angeregt werden, und die spektrale Überlappung zwischen den Donor-Emissions- und den Acceptor-Absorptionsspektren ist erheblich. Selektive Anregung der Donoren und Detektion der Fluoreszenz liefert die in Abbildung 28 (unten) gezeigten Spektren. Der in beiden Fällen beobachtete deutliche Anteil an Acceptorfluoreszenz im Bereich von 16000 cm^{-1} beruht auf strahlungsloser Energieübertragung. Die Energieeinspeisung vom B493/503-Stopfen auf die Ox^+ -Acceptoren im Innern der Röhren ist effizienter als das Abfangen der Py^+ -Anregungsenergie mit den BTRX-Zapfen. Ein Grund ist wahrscheinlich der erhebliche Unterschied in den Längen der Schwanzteile der beiden Moleküle. Der kürzere Schwanzteil von B493/503 führt zu einem kürzeren Donor-Acceptor-Abstand R_{DA} , was große Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Förster-Energieübertragung hat, die mit R_{DA}^{-6} sinkt.

Es lassen sich unterschiedliche Typen von Zapfenmolekülen beschreiben. Zur irreversiblen Verküpfung kann auf reaktive Label zurückgegriffen werden, die im Innern der Kanäle mit dem Gerüst oder dort vorhandenen Molekülen eine chemische Reaktion eingehen. Die Reaktion kann durch Erhitzen, Belichten oder durch ein genügend kleines reaktives Molekül eingeleitet werden. Die Eindringtiefe des Labels kann durch Variation der Länge des Abstandshalters gesteuert werden; dieser lässt sich darüber hinaus zum Einstellen der Löslichkeit des Zapfenmoleküls heranziehen.

Die Köpfe können in Hinblick auf die gewünschte Funktion angepasst werden. Das muss nicht immer Energieübertragung sein. Einige Beispiele von Zapfenköpfen sind in Abbildung 29 angegeben. Der Kopf in Abbildung 29a wurde als fluoreszierender Chemosensor beschrieben,^[56] dessen

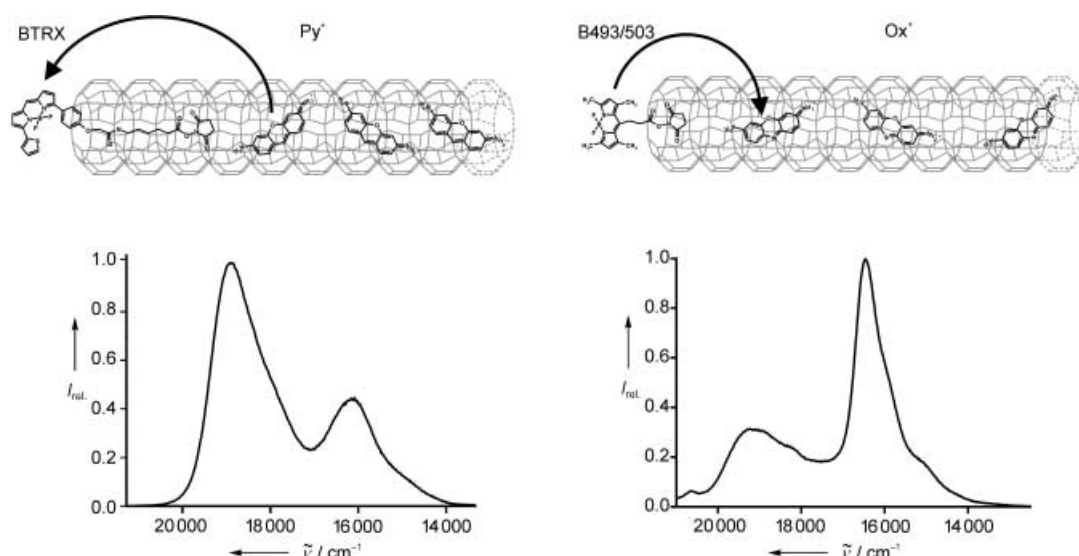


Abbildung 28. Links oben: Py^+ -beladener Zeolith-L-Kanal, dessen Enden mit BTRX-Zapfen zum Abfangen von elektronischer Anregungsenergie modifiziert wurden. Links unten: Fluoreszenzspektrum nach selektiver Anregung von Py^+ . Rechts oben: Ox^+ -beladener Zeolith-L-Kanal, dessen Enden mit B493/503-Zapfen zum Einspeisen von elektronischer Anregungsenergie modifiziert wurden. Rechts unten: Fluoreszenzspektrum nach selektiver Anregung von B493/503.

Emissionsbande sich um etwa 100 nm verschiebt, wenn der Kronenether ein Kation einfängt. Abbildung 29b zeigt ein Zapfenmolekül mit einem Fulleren-Kopf. Da Fullerene sehr gute Elektronenacceptoren sind, kommen solche Zapfenmoleküle für die in Abschnitt 8 vorgestellten Elektronenübertragungsexperimente infrage.^[57,58] Als abschließendes Beispiel (Abbildung 29c) sei ein molekularer Gleichrichter erwähnt,^[59] dessen Verwendung ebenfalls für Ladungstransportmessungen attraktiv erscheint.

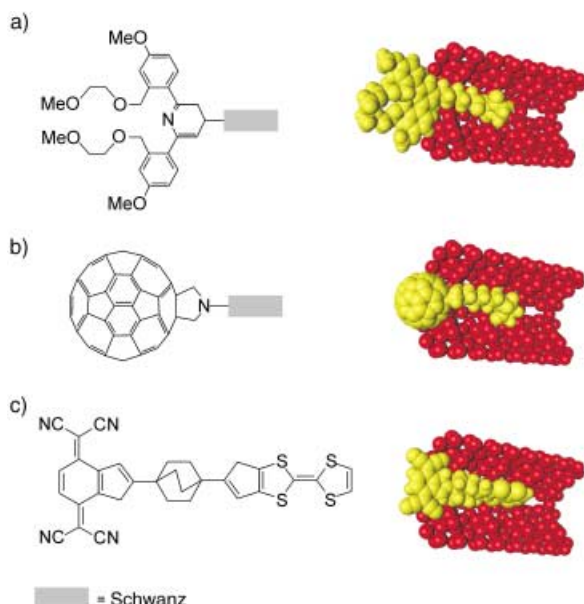


Abbildung 29. Beispiele für Zapfenmoleküle. Die Kalottenmodelle der aufgeschnittenen Kanäle mit Zapfenmolekülen illustrieren die Größenverhältnisse. a) Fluoreszierender Chemosensor, b) C_{60} -Zapfen, c) molekularer Gleichrichter als Zapfenmolekül.

7. Dritte Organisationsstufe

Die dritte Organisationsstufe umfasst die Kupplung von Zeolithantennen an eine externe Funktionseinheit durch Zapfenfluorophore. Wie in der Einleitung besprochen, unterscheiden wir zwischen der Kupplung mit molekularen, makromolekularen und makroskopischen Funktionseinheiten.

7.1. Kupplung an eine molekulare Funktionseinheit

Moleküle, die zur Verknüpfung von Zeolithantennen mit Systemen zur Elektronenübertragung unter Verbesserung der optischen Absorption genutzt werden könnten, sind in Lit. [60,61] beschrieben.

7.2. Kupplung an ein Polymer

Bidirektionale photonische Antennen sind vor allem für die in Abbildung 30a skizzierte Kupplung an ein flexibles Material wie ein Polymer interessant. Beide Richtungen der

Energieübertragung, von der Antenne auf das Polymer oder umgekehrt vom Polymer auf die Antenne, sind möglich. Verwendbar sind sowohl lumineszierende als auch photoleitende Polymere. Als eine weitere Option kann das Polymer zum Schutz und zur Stabilisierung des Antennensystems genutzt werden. Die Forschung zu Polymer-LEDs hat in den letzten Jahren zu immensen Fortschritten auf dem Gebiet der konjugierten Polymere geführt. Solche Kupplungen sind daher für die Entwicklung von neuen LED-Materialien interessant.

Eine Möglichkeit zur Organisation der Antennen mit einem Polymer besteht darin, die Zeolithe in einen Polymerfilm einzubetten (siehe Abbildung 30b). Die Zapfenmoleküle an den Enden der Kanäle fungieren als Kommunikatoren zwischen dem Polymer und der Antenne: Sie sind deren Ein- oder Ausgang. Da Polymerfilme in der Regel aus einer Lösung hergestellt werden, ist es wichtig darauf zu achten, dass das Lösungsmittel die Zapfenmoleküle nicht ablöst. Falls kein geeignetes Lösungsmittel gefunden wird, muss auf irreversibel gebundene Zapfen zurückgegriffen werden. Ein anderer wichtiger Parameter ist die Kontaktfläche zwischen den Antennen und dem Polymer. Sie sollte möglichst groß sein, weshalb die Zusammenballung der Nanokristalle vermieden werden muss. Die Kontaktfläche zwischen den Farbstoffen auf der äußeren Oberfläche der Zeolithe und dem Polymer kann vergrößert werden, indem die Zeolithoberfläche möglichst vollständig mit Acceptor- oder Injektormolekülen belegt wird. Um das zu erreichen, kann der Kristall mit einem Silanreagens belegt werden, das Aminogruppen trägt, die zur Bindung des fluoreszierenden Farbstoffs dienen (Abbildung 30c).

Abbildung 30d zeigt einen Ansatz ausgehend von photopolymerisierbaren Monomeren. Die Monomere können – ähnlich wie im Fall von Zapfenmolekülen – direkt aus einer Lösung selektiv auf den Deckflächen der Zeolithkristallen adsorbieren. Anschließend wird die Polymerisation durch Belichtung gestartet. Die Photopolymerisation in Feststoffen ist eine erfolgreiche Methode zur Herstellung von Polymeren mit einstellbarer topochemischer Struktur.^[62,63] Da es einfach ist, Monomere in Suspensionen zu adsorbieren, sodass die Nanokristalle gut getrennt sind, ist die Kontaktfläche unkritisch.

7.3. Kupplung an eine makroskopische Funktionseinheit

Beim Verbinden von Antennen mit einer makroskopischen Funktionseinheit, z. B. einem Halbleiter oder einem Leiter, sind geordnete Monoschichten der Zeolithkristalle eine Voraussetzung, um den Abstand zwischen den beiden Einheiten minimal zu halten. Wegen der hohen Energieübertragungsgeschwindigkeit in Richtung der *c*-Achse^[31,32] sind solche Monoschichten wünschenswert, die durch senkrecht auf ihren Deckflächen stehenden Kristallen aufgebaut sind (Abbildung 31 a). Dazu können scheibenförmige Zeolithkristalle verwendet oder chemische Unterschiede zwischen Mantel- und Deckflächen genutzt werden. Drei Methoden zur Herstellung von Zeolith-Monoschichten auf flachen Oberflächen sind bekannt; sie beruhen auf 1) der Physisorp-

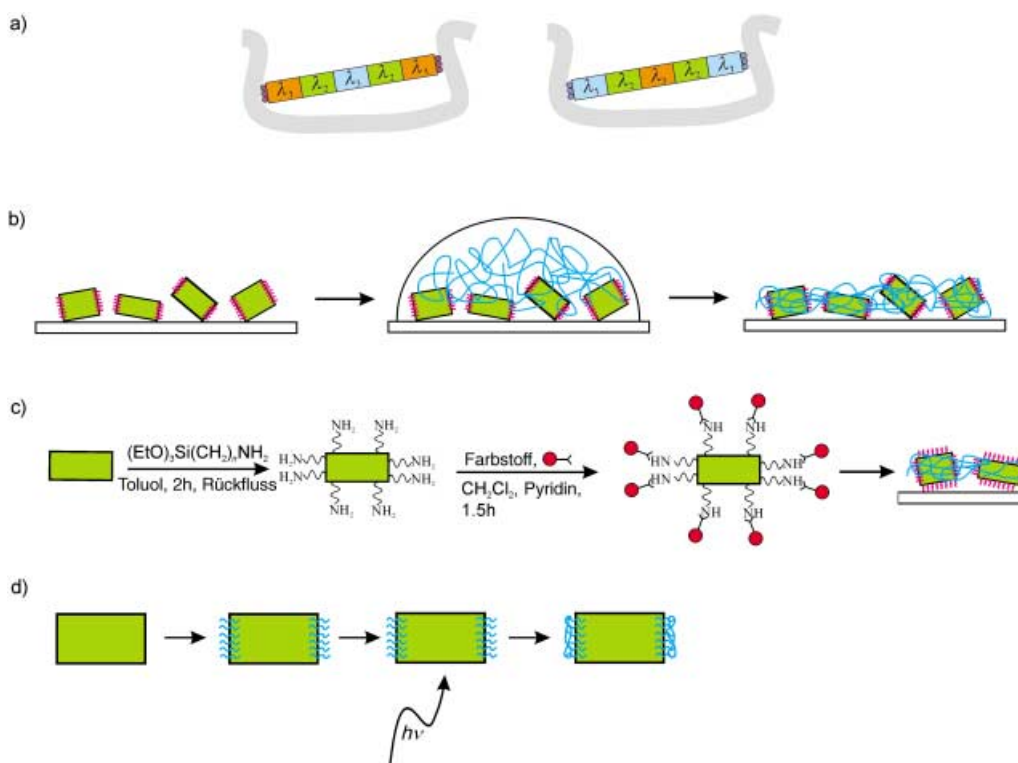


Abbildung 30. a) Kupplung eines bidirektionalen Farbstoff-Zeolith-L-Materials an ein Polymer zur Herstellung von normalen und inversen Antennensystemen. Das Polymer ist als graues Band dargestellt. b) Einlagerung von Farbstoff-Zeolith-L-Kristallen in einen Polymerfilm: Zu einer Schicht von Farbstoff-Zeolith-L-Kristallen, die mit Zapfenmolekülen modifiziert wurden, wird auf einem Quarzplättchen ein Tropfen einer Polymerlösung gegeben. Das Lösungsmittel wird verdampft und zurück bleibt ein Polymerfilm. c) Modifikation der gesamten Kristallfläche mit einem reaktiven Farbstoff zur Erzeugung einer maximalen Kontaktfläche zum Polymer. d) Festzustandspolymerisation von adsorbierten Monomeren unter selektiver Bindung der Polymere an die Deckflächen.

tion der Zeolithkristalle auf Oberflächen, 2) der nichtkovalenten Bindung zwischen den Zeolithen oder zur Substratoberfläche und 3) der kovalenten Bindung zwischen Zeolith und Substratoberfläche.

7.3.1. Physisorption der Zeolithkristalle auf Oberflächen

Dicht gepackte Monoschichten von Zeolithkristallen auf einer flachen Substratoberfläche können durch Sedimenta-

tion entstehen. Dazu wird eine berechnete Menge an Zeolith in einer Suspension auf ein Quarzplättchen (oder ein anderes Substrat) gebracht. Das Lösungsmittel verdampft langsam und zurück bleibt eine homogene, dicht gepackte Schicht von Zeolithkristallen.^[64] Das Verfahren funktioniert am besten mit Zeolith-A-Kristallen (aufgrund ihrer kubischen Form), kann aber auch für die Herstellung von Zeolith-L-Schichten angewendet werden.

7.3.2. Nichtkovalente Bindung zwischen den Zeolithen oder zur Substratoberfläche

Eine stärkere Bindung an die Oberfläche lässt sich durch chemische Modifikation der Zeolithe und/oder der Substratoberfläche mit geladenen Gruppen erreichen. Zur Bildung von Doppel- oder Mehrfachschichten kann des Weiteren eine Monoschicht geladener Zeolithkristalle mit Kristallen entgegengesetzter Ladung belegt werden (Abbildung 31 b).^[65] Mit ZSM-5-Kristallen gelingt so die Herstellung von Fünffachschichten. Auch durch Basenpaarung zwischen Adenin-modifiziertem Quarz und Thymin-modifizierten ZSM-

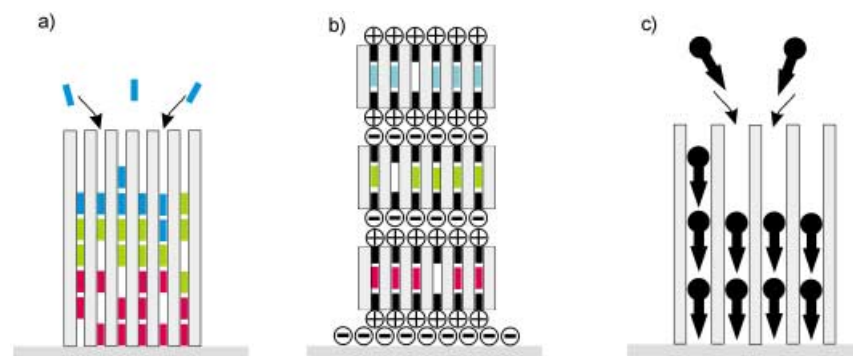


Abbildung 31. Aufbau von monodirektionalen Antennensystemen: a) aufeinanderfolgender Einbau in einen fixierten Zeolithkristall; b) schichtweiser Aufbau von Kristallen, die mit unterschiedlich geladenen Zapfen modifiziert wurden; c) Einbau von nichtzentrosymmetrischen Farbstoffen, die jeweils mit dem gleichen Ende in die Kanäle eintreten.

5-Kristallen kann eine nichtkovalente Verknüpfung erzeugt werden.^[66]

7.3.3. Kovalente Bindung zwischen Zeolith und Substratoberfläche

Durch chemische Modifikation der Substratoberfläche oder der Zeolithoberfläche mit reaktiven Gruppen können die Zeolithkristalle kovalent an das Substrat gebunden werden.^[67a,b]

In monodirektionalen Antennen wird die gesammelte Energie nur in eine Richtung transportiert. Für den Fall, dass die Antennen mit einer makroskopischen Funktionseinheit verknüpft werden sollen, ist eine solche monodirektionale Funktionsweise erwünscht. Entsprechende Systeme sind zugänglich, indem zunächst die Zeolith-L-Kristalle als senkrecht stehende Monoschicht auf eine Oberfläche gebunden werden. Anschließend werden die gewünschten Moleküle von oben in die Kanäle eingefüllt. Durch Einfüllen von nichtzentrosymmetrischen Molekülen, die immer mit gleicher Orientierung in die Kanäle schlüpfen,^[68] sind hochgeordnete Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zugänglich (Abbildung 31 c). Monodirektionalität kann auch durch Verknüpfung von Acceptor- mit Donor-beladenen Zeolithen entstehen.

Der nächste Schritt ist, einen Halbleiter als Energiedonor für die Herstellung von LEDs oder als Energieacceptor für antennensensibilisierte Solarzellen zu testen.^[16b] Elektron-Loch-Paare können in einem Halbleiter auch durch elektronische Energieübertragung gebildet werden.^[69] Abbildung 32

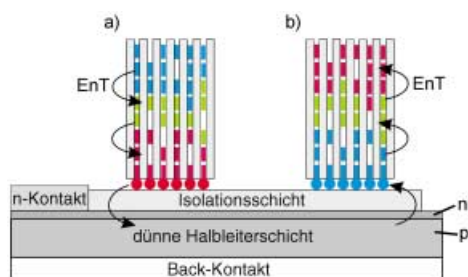


Abbildung 32. a) Prinzip einer antennensensibilisierten Solarzelle, in der der Halbleiter als EnT-Acceptor fungiert. b) Prinzip einer LED, bei der der Halbleiter als Energieübertragungs-Donor fungiert. Die Energie wird in beiden Fällen strahlungslos übertragen.

zeigt das zugrundeliegende Prinzip. Wichtig ist, dass der Halbleiter mit einer dünnen isolierenden Schicht bedeckt ist, damit keine Elektronenübertragung stattfinden kann. In einer solchen Funktionseinheit fungiert der Farbstoff-Zeolith als lichtabsorbierende Antenne, während der Halbleiter für die Erzeugung des Elektron-Loch-Paares zuständig ist. Deshalb genügt es, mit Halbleiterschichten von nur einigen hundert nm Schichtdicke zu arbeiten. Weil die Kommunikation zwischen der lichtabsorbierenden Antenne und dem Halbleiter durch eine Dipol- oder höhere Multipolwechselwirkung erfolgt – und nicht durch Elektronenübertragung – muss die Antenne nicht regeneriert werden. Der umgekehrte

Prozess, eine Energieübertragung vom Halbleiter auf den Farbstoff, ist ebenfalls möglich. In diesem Fall fungiert der Halbleiter als Energieübertragungs-Donor und der farbstoffbeladene Zeolith als Acceptor. Konventionelle organische LEDs werden elektrisch angeregt, was deren theoretisch erreichbaren maximalen Wirkungsgrad erheblich limitiert.^[70] Im Unterschied dazu ist die Effizienz einer Energieübertragungs-LED nur durch die Bildung des Elektron-Loch-Paares, die Geschwindigkeit der Energieübertragung und die Fluoreszenzquantenausbeute der Antennenfarbstoffe begrenzt.

8. Intrazeolithischer Ladungstransport

Der intrazeolithische Ladungstransport, ein gegenwärtig kontrovers diskutiertes Thema, ist von großem praktischen und grundlegenden Interesse. Wir beschreiben hier klassische Zeolithe, deren Gerüst als ausgedehntes Polyanion mit ladungskompensierenden Kationen aufgefasst werden kann. Die intrazeolithischen Hohlräume können Lösungsmittelmoleküle wie Wasser oder Alkohol enthalten. In diesen Materialien fungiert das Gerüst als isolierendes Wirtsgitter. Das heißt, dass jede Art von Ladungstransport entweder durch die ladungskompensierenden Kationen oder die Gäste ausgeführt wird. Als Gäste kommen Moleküle, Ionen, Komplexe, leitende Polymere, Cluster oder größenquantisierte Teilchen infrage. Je nach Transportmechanismus unterscheiden wir mehrere Arten von intrazeolithischem Ladungstransport: 1) Die Ionenleitung wird durch die Beweglichkeit der Kationen wie Na^+ und K^+ im Innern der Kanäle bestimmt.^[71] 2) Ein Ladungstransport, der aufgrund von intrazeolithischen Redoxprozessen zustande kommt, bezeichnen wir als Redoxleitung. In diesem Fall ist der Austausch von Kationen mit dem umgebenden Elektrolyt für die Erhaltung der Ladungsneutralität wichtig.^[72,73] 3) Halbleiterleitung tritt in Materialien auf, die Gäste wie Nanoteilchen oder ein halbleitendes Polymer enthalten, die eine hinreichend ausgedehnte Bänderstruktur ausbilden.^[74] 4) Metallische Leitung kann auftreten, wenn der Bandabstand hinreichend klein wird.^[75] Je nach Zusammensetzung und Organisation der Gäste sind auch Kombinationen dieser Mechanismen denkbar.

Die am schwierigsten zu erfüllende Voraussetzung dafür, dass bei Ladungstransportexperimenten mit Zeolithmaterialien eindeutig interpretierbare Ergebnisse erhalten werden, ist die Kontrolle der Phasengrenze. Wir haben über intrazeolithische Ladungstransportexperimente mit Cu^{2+} -Y-Zeolith-, Ag^+ -A-Zeolith- und MV^{2+} -Y-Zeolith-Elektroden berichtet, bei denen die Zeolithkristalle als Monoschichten auf Scheibenelektroden aus glasartiger Kohle deponiert waren.^[73] Baker et al. stuften die Herstellung von Zeolithmonoschicht-Elektroden als unwichtig ein,^[76] eine Auffassung, der wir widersprochen haben.^[73c] Er und andere konzentrierten ihre Arbeiten später vor allem auf Bedingungen, bei denen der intrazeolithische Ladungstransport der Gäste eine untergeordnete Rolle spielt.^[77] In den letzten Jahren wurde über beeindruckende Fortschritte bei der Herstellung von Zeolithmonoschichten berichtet.^[64,67,78–81] Wir vertreten die Auffassung, dass weitere Untersuchungen des intrazeolithischen

Ladungstransports an Monoschichten bestmöglicher Qualität ausgeführt werden sollten. Ein alternativer Ansatz ist, einzelne Nanokristalle mithilfe moderner Techniken wie AFM, SEM und konfokaler Mikroskopie zu untersuchen.

Im Folgenden soll der Ladungstransport in eindimensionalen Kanälen betrachtet und ein neuer Ansatz zur Lösung des Phasengrenzen-Problems diskutiert werden. Unter den vielen Molekülsorten, die als Gäste für Zeolith L verwendet wurden, greifen wir MV^{2+} als Beispiel heraus. Etwa 85 % der Elementarzellen können damit gefüllt werden. Die Lage der Moleküle in den Kanälen (Abbildung 33) wurde durch Rietveld-Verfeinerung von Röntgendaten und Kraftfeldrechnung ermittelt. Die MV^{2+} -Moleküle richten sich entlang den Kanalwänden aus, wobei der Winkel zwischen der Molekül-Hauptachse und der *c*-Achse des Zeolithen 27° beträgt.^[39] Wir

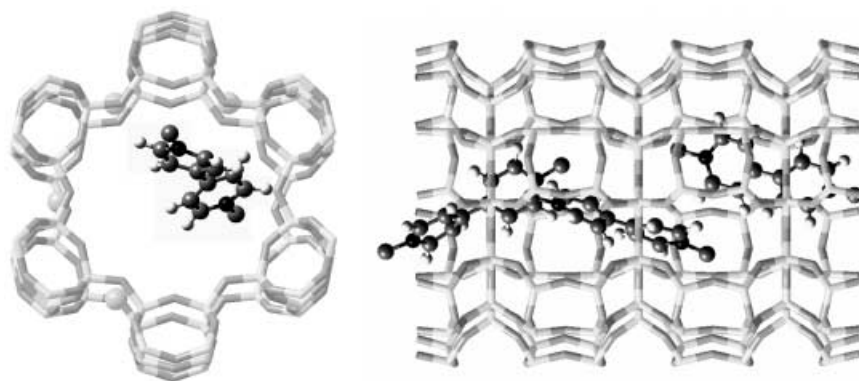


Abbildung 33. Lage der MV^{2+} -Ionen im Innern der Kanäle von Zeolith L. Die linke Darstellung zeigt die Anordnung der MV^{2+} -Moleküle im Kanal, die rechte verdeutlicht deren Position und Orientierung.

schließen daraus, dass in einem solchen Material intrazeolithischer Ladungstransport stattfinden kann. Dabei müssen allerdings zwei Punkte beachtet werden: Da MV^{2+} durch Ionenaustausch in die Kanäle gelangt ist, kann es diese auf gleichem Weg auch wieder verlassen. Um ein stabiles Material zu erhalten, muss dies verhindert werden. Dafür existieren mehrere Ansätze. Für Res^- haben wir gezeigt,^[42] dass in einem Lösungsmittel gearbeitet werden kann, das zu groß ist, um die Moleküle in den Kanälen zu passieren. Das heißt, dass durch Verwendung eines entsprechenden Lösungsmittels als Elektrolyt, z.B. eines Polycarbonats oder einer ionischen Flüssigkeit, das Problem wahrscheinlich zu lösen ist. Eine andere Möglichkeit ist, ein leitendes Polymer als Zapfenmolekül einzusetzen. Das Hauptproblem liegt jedoch bei der Elektrode-Zeolith-Phasengrenze. Wir sind der Auffassung, dass es mithilfe der Zapfenmolekül-Methode, wie in Abbildung 34 dargestellt, gelöst werden kann. Die Kanäle werden dabei wie bei einer Steckdose-Stecker-Anordnung verschlossen. Je nach Anwendung werden die Zapfen auf beiden oder nur auf einer Seite der Zeolithzylinder angebracht. Falls ein System mit Redoxleitfähigkeit angestrebt wird, muss darauf geachtet werden, dass die Mobilität der Kationen, die für die Ladungskompensation nötig sind, nicht eingeschränkt wird. Es liegt auf der Hand, dass der Erfolg solcher Experimente vor allem von der



Abbildung 34. Prinzip der Zapfenmolekülanordnung. Die Kanäle werden mit elektronenleitenden Gästen gefüllt. Ein Elektron wird auf einer Seite durch ein Zapfenmolekül eingespeist. Bei angelegter Potentialdifferenz wandert es entlang dem Kanal zum anderen Ende.

Fähigkeit abhängt, Zeolithkristalle mit geeigneter Morphologie zu synthetisieren, fehlerfreie Monoschichten herzustellen und das Zapfenprinzip anzuwenden.

9. Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, dass das Prinzip, lumineszierende Farbstoffe in hexagonale Kristalle zu füllen, die von eindimensionalen Kanälen mit molekularem Durchmesser und anpassbarer Länge durchzogen sind, zu neuartigen organisch-anorganischen Wirt-Gast-Materialien mit attraktiven Eigenschaften und Optionen für chemische Modifikationen führt. Die beschriebenen Konzepte sind nicht auf die Verwendung von Zeolith L als Wirt beschränkt. Eine nützliche Eigenschaft dieses Zeoliths ist, dass sowohl kationische als auch neutrale Farbstoffe eingefüllt werden können und dass Methoden für die Anpassung der Größe und Morphologie der Kristalle bekannt sind. Wegen der eingeschränkten Platzverhältnisse in den Röhren kann bei einer Vielzahl von Farbstoffen keine elektronische Überlappung auftreten, sodass sie die Eigenschaften von Monomeren behalten. Der Eingang der Kanäle und die Mantelfläche sind chemisch hinreichend verschieden, sodass eine Feinabstimmung mithilfe von Zapfenmolekülen gelingt. Wir betrachten die supramolekulare Organisation von Farbstoffen innerhalb der Kanäle als erste Organisationsstufe. Damit ist es möglich, Licht innerhalb eines bestimmten Volumens eines farbstoffbeladenen Zeolithkristalls zu sammeln und strahlungslos zu den Enden des Zylinders oder, je nach Aufbau, von dort zur Mitte hin zu transportieren. Diese erste Stufe wird gut beherrscht. Eine zweite Organisationsstufe ist die Kupplung mit einem externen Acceptor- oder Donor-Zapfenfluorophor an den Enden der Zeolith-L-Kanäle. Die Zapfenmoleküle können elektronische Anregungsenergie aus dem Inneren der Kristalle abfangen oder, in einer inversen Anordnung, ins Innere einspeisen. Mehrere solcher Systeme konnten bereits realisiert werden. Die dritte Organisationsstufe ist die Kupplung an eine externe Funktionseinheit durch ein Zapfenfluorophor. Erste experimentelle und theoretische Ergebnisse stimmen zuversichtlich, dass solche Materialien und Funktionseinheiten bald zugänglich sein werden. Die weitreichende Abstimbarkeit der Eigenschaften dieser hochorganisierten Materialien bietet attraktive Möglichkeiten für die Untersuchung von elektronischen Energieübertragungsphänomenen und die Entwick-

lung von neuen photonischen Funktionseinheiten. Eine analoge Strategie kann vielleicht auch zu einer Wende in der Kontroverse um intrazeolithische Leitfähigkeit/Photo-leitfähigkeit führen.

Unsere Forschung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekte NFP47 (4047-057481) und NF 2000-053414/98/1, und vom Schweizerischen Bundesamt für Energiewirtschaft, Projekt 10441, finanziell unterstützt. Wir danken Olivia Bossart für die Ausführung der in Abbildung 23 gezeigten Experimente, Philippe Anliker für die Daten in Tabelle 4 und Dr. Antonio Currao für wertvolle Diskussionen und seine Beiträge zu einigen Abbildungen. Insbesondere danken wir Prof. Peter Würfel, Karlsruhe, für anregende Diskussionen und interessante Vorschläge.

Eingegangen am 13. Januar 2003 [A570]

- [1] T. Ritz, A. Damjanović, K. Schulten, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 243.
- [2] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 159.
- [3] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- [4] L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2438.
- [5] H. Bücher, K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F. P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, J. Wiegand, *Mol. Cryst.* **1967**, *2*, 199.
- [6] N. Tamai, T. Yamazaki, I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 841.
- [7] J. A. Pescatore, Jr., I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13333.
- [8] B. A. Gregg, U. Resch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *87*, 157.
- [9] S. E. Webber, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1469.
- [10] D. M. Watkins, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4344.
- [11] V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorka, C. Kauffmann, M. Maestri, F. Vögtle, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 224.
- [12] D. M. Sturmer, D. W. Heseltine in *The Theory of the Photographic Process*, 4. Aufl. (Hrsg.: T. H. James), Macmillan, New York, **1977**, S. 194.
- [13] H. Tributsch in *Proceedings of the Ninth International Conference on Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Hrsg.: Z. W. Tian), International Academic Publishers, Peking, **1993**, S. 235.
- [14] R. Memming, H. Tributsch, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 562.
- [15] W. Kühlbrandt, D. N. Wang, *Nature* **1991**, *350*, 130.
- [16] a) G. Calzaferri, H. Maas, M. Pauchard, M. Pfenniger, S. Megelski, A. Devaux, *Adv. Photochem.* **2002**, *27*, 1; b) G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1.
- [17] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [18] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [19] S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 277.
- [20] M. Pauchard, A. Devaux, G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3456.
- [21] H. Maas, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2284.
- [22] a) G. Calzaferri, N. Gfeller, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3428; b) V. Ramamurthy, D. R. Sanderson, D. F. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10438.
- [23] F. Binder, G. Calzaferri, N. Gfeller, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 175.
- [24] G. Calzaferri, International patent, WO 02/36490A1, **2002**, Int. Appl. Number PCT/CH01/00647, Priority data: 03. 11. 2000 [*Chem. Abstr.* **2002**, *136*, 371855].
- [25] A. Khatyr, H. Maas, G. Calzaferri, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6705.
- [26] S. Ernst, J. Weitkamp, *Catal. Today* **1994**, *19*, 27.
- [27] M. Lovallo, M. Tsapatsis, *Adv. Catal. Nanostruct. Mater.* **1996**, *307*.
- [28] J. M. Newsam, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7689.
- [29] X. Meng, Y. Zhang, C. Meng, W. Pang in *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, Boston, **1993**, S. 297.
- [30] a) M. Tsapatsis, T. Okubo, M. Lovallo, M. E. Davis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 21; b) M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M. E. Davis, M. Sadakata, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1734.
- [31] N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1396.
- [32] M. M. Yatskou, M. Meyer, S. Huber, M. Pfenniger, G. Calzaferri, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 567.
- [33] S. Hashimoto, M. Hagiri, N. Matsubara, S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5043.
- [34] a) M. Ganschow, G. Schulz-Ekloff, M. Wark, M. Wendschuh-Josties, D. Wöhrle, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1823; b) C. Seebacher, C. Hellriegel, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5445.
- [35] a) G. Meyer, D. Wöhrle, M. Mohl, G. Schultz-Ekloff, *Zeolites* **1984**, *4*, 30; b) W. H. Quayle, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 97; c) P. Lainé, M. Lanz, G. Calzaferri, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3514; d) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. Van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 91.
- [36] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 421.
- [37] N. J. Turro, X.-G. Lei, W. Li, Z. Liu, A. McDermott, M. F. Ottaviani, L. Abrams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11 649.
- [38] M. F. Ottaviani, X.-G. Lei, Z. Liu, N. J. Turro, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7954.
- [39] B. Hennessy, S. Megelski, C. Marcolli, V. Shklover, C. Bärlocher, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3340.
- [40] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700.
- [41] H. Musso, C. Rathjen, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 751.
- [42] D. Brühwiler, N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2923.
- [43] N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2433.
- [44] S. Stoyanov, *Pract. Spectrosc.* **2001**, *25*, 35 (Near IR Applications in Biotechnology).
- [45] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. De Feyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [46] F. Binder, G. Calzaferri, N. Gfeller, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* **1995**, *107*, 753.
- [47] U. Sommer, H. E. A. Kramer, *Photochem. Photobiol.* **1971**, *13*, 387.
- [48] S. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 516.
- [49] S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 25.
- [50] M. Pfenniger, G. Calzaferri, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 211.
- [51] M. Pauchard, S. Huber, R. Méallet-Renault, H. Maas, R. Pansu, G. Calzaferri, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2839.
- [52] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *6*, 55.
- [53] J. Grabowska, K. Sienicki, *Chem. Phys.* **1995**, *192*, 89.
- [54] V. Czikkely, H. D. Forsterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207.

- [55] J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801.
- [56] J. V. Mello, N. S. Finney, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1536.
- [57] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593.
- [58] D. M. Guldi, M. Maggini, E. Menna, G. Scorrano, P. Ceroni, M. Marcaccio, F. Paolucci, S. Roffia, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1597.
- [59] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [60] H. Imahori, H. Yamada, D. M. Guldi, Y. Endo, A. Shimomura, S. Kundu, K. Yamada, T. Okada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2344.
- [61] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
- [62] A. Prock, M. L. Shand, R. R. Chance, *Macromolecules* **1982**, *15*, 238.
- [63] A. Alekseev, I. Domnin, A. Grudin, H. Lemmetyinen, A. Nikitenko, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1317.
- [64] P. Lainé, R. Seifert, R. Giovanoli, G. Calzaferri, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 453.
- [65] G. S. Lee, Y.-J. Lee, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9769.
- [66] J. S. Park, G. S. Lee, Y.-J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13366.
- [67] a) K. Ha, Y.-J. Lee, D.-Y. Jung, J. H. Lee, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1614; b) K. Ha, Y.-J. Lee, H. J. Lee, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1114; c) A. Kulak, Y.-J. Lee, Y. S. Park, K. B. Yoon, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 950; d) K. Ha, Y.-J. Lee, Y. S. Chun, Y. S. Park, G. S. Lee, K. B. Yoon, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 594.
- [68] J. Caro, F. Marlow, M. Wübbenhorst, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 413.
- [69] D. L. Dexter, *J. Lumin.* **1979**, *18/19*, 779.
- [70] V. Cleave, G. Yahiolu, P. Le Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 285.
- [71] a) A. K. Jonscher, *Universal Relaxation Law*, Chelsea Dielectrics Press, London, **1996**; b) R. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 1491; c) T. Ohgushi, S. Sato, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 95; d) E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, E. Skou, *Chem. Solid State Mater.* **1992**, *2*, 210.
- [72] a) D. R. Rolison, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 867; b) D. R. Rolison, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 543 (Advanced Zeolite Science and Applications).
- [73] a) J.-W. Li, G. Calzaferri, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 163; b) J.-W. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2119; c) J.-W. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12368; d) G. Calzaferri, M. Lanz, J.-W. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1313.
- [74] D. Brühwiler, C. Leiggener, S. Glaus, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3770.
- [75] M. Brändle, G. Calzaferri, *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 783.
- [76] M. D. Baker, C. Senaratne, M. McBrien, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12367.
- [77] a) C. Senaratne, J. Zhang, J. Fox, I. Burgess, M. D. Baker, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*, 281; b) T.-W. Hui, M. D. Baker, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 827.
- [78] L. Huang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3530.
- [79] S. Mintova, B. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, S. Mo, T. Bein, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 585.
- [80] S. Mintova, V. Valtchev, *Zeolites* **1996**, *16*, 31.
- [81] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *282*, 2244.