Lichterzeugung und Lasertätigkeit in nanoporösen, farbstoffbeladenen Molekularsiebkompositen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Lhoucine Ben Mohammadi
aus EL Youssoufiya

Referent:	Prof. Dr. T. Tschudi
Korreferent:	Prof. Dr. R. Feile
Tag der Einreichung:	09. Februar 2005
Tag der Prüfung:	02. Mai 2005

Darmstadt 2005

D17

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **5**

2. Molekularsiebe **9**
2.1. Von Zeolithen zu nanoporösen Molekularsieben . . . 9
2.2. Alumophosphate Molekularsiebe als Wirtmatrizen . . . 16
2.3. $AlPO_4$-5 Molekularsieb . . . 18
2.3.1. Struktur, Eigenschaften und Synthese . . . 18
2.3.2. Beladung der Molekularsiebe mit Farbstoffen . . . 23
2.3.3. Verwendete Farbstoffe . . . 25
2.3.4. Morphologische Eigenschaften . . . 28
2.4. Zeolith L Molekularsieb . . . 33
2.4.1. Struktur und Eigenschaften . . . 33
2.4.2. Beladung mit Oxonin . . . 34
2.5. Nd-haltige Wolframat-Sodalithe . . . 37
2.5.1. Struktur und Eigenschaften . . . 37

3. Photoprozesse farbstoffdotierter Molekularsiebe **39**
3.1. Photoprozesse in Laserfarbstoffen . . . 39
3.2. Fluoreszenzlöschung . . . 47
3.3. Laseremission . . . 51

4. Optische Eigenschaften der Molekularsieb-Komposite **53**
4.1. Messprinzip und Versuchsdurchführung . . . 53
4.1.1. Aufbau des Spektroskopie-Messplatzes . . . 53
4.1.2. Verwendeter Laser . . . 60
4.1.3. Proben-Präparation und Manipulation . . . 63
4.2. Spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Komposit-Kristallen . . . 67
4.2.1. $AlPO_4$-5 und SAPO-5 Komposite . . . 67
4.2.2. Bestimmung der Farbstoffbeladung an Einzelkristallen . . . 94
4.2.3. Messung der Doppelbrechung an einzelnen Kristallen . . . 98
4.3. Kathodolumineszenzspektroskopie: Elektrische Anregung der Kristalle . . . 104
4.4. Zeolith L/Oxonine-Komposite . . . 110
4.4.1. Laseremission von Zeolith L/Oxonin-Kompositen . . . 114

4.4.2. Energietransfer zwischen zwei verschiedenen Chromophoren 120
4.5. Charakterisierung der Nd-haltigen Wolframat-Sodalithe 122
4.6. Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen 127
4.6.1. Das Prinzip der TCSPC 127
4.6.2. Dynamik der spontanen Emission 130

5. Lasing farbstoffdotierter hexagonaler Mikroresonatoren 135
5.1. Mikroresonator-Struktur in Molekularsieben 135
5.2. Spektrale Eigenschaften der Laseremission 140
5.2.1. Stabförmige $AlPO_4$-5/DCM-Komposite 140
5.2.2. $AlPO_4$-5/Oxazin 1-Komposite 163
5.2.3. SAPO-5/Rhodmine BE50-Komposite 167
5.2.4. $AlPO_4$-5/Rhodmine BE50-Komposite 171
5.3. Kopplung von Mikroresonatoren 176

6. Untersuchung der Photostabilität der Wirt/Gast-Materialien 183
6.1. Fluoreszenzverhalten bei kontinuierlicher Anregung 183
6.1.1. Photostabilität von $AlPO_4$-5/RhBE50-Kompositen 184
6.1.2. Photostabilität von $AlPO_4$-5/Oxazin 1-Kompositen 189
6.1.3. Photostabilität von $AlPO_4$-5/Pyridin 2-Kompositen 194
6.1.4. Photostabilität von $AlPO_4$-5/DCM-Kompositen 197

7. Zusammenfassung und Ausblick 207

A. Anhang 211
A.1. Verwendete Farbstoffe 211
A.2. $AlPO_4$-5-Daten 217
A.3. Untersuchte Komposit-Kristallen 218

Literaturverzeichnis 232

Publikationsliste 244

Danksagung 246

Curriculum Vitae 248

1. Einleitung

Die meisten industriell hergestellten Produkte basieren auf Materialien, die speziell nach den jeweiligen Anforderungen optimiert sind. Der Prozess der Materialoptimierung ist äußerst vielschichtig und involviert alle Fächer der modernen Naturwissenschaft. Dabei ist es zwingend, nicht nur die Herstellungsverfahren eines Materials zu verbessern, sondern die gestellten Anforderungen durch die Kombination ausgesuchter Edukte zu erfüllen. Eine neue Art Materialien zu synthetisieren beruht auf dem Konzept der Einlagerung von Gästen in eine Wirtmatrix. Die Grundidee bei diesem Ansatz besteht darin, die gewünschten Funktionen auf bestimmte Materialien zu verteilen. Zum Beispiel kann dem Wirtsmaterial die Rolle des stabilitätsstiftenden, mechanischen Trägers zukommen, der ansonsten keine weiteren Aufgaben übernimmt. Die Realisierung der spezifischen Funktionen wird dann den eigens dafür optimierten Gästen zugewiesen. Es ist alles andere als trivial, zu einem bestimmten Wirtsmaterial eine passende Klasse von Gastmaterialien zu finden, mit denen die unterschiedlichsten Funktionen realisierbar sind. In der Materialwissenschaft werden heute intensiv Materialklassen auf ihre Kombinierbarkeit untersucht. In einem kürzlich beendeten DFG-Schwerpunkt[1] wurden speziell Nanokomposite, das sind Molekularsiebmaterialien, die als Wirte für funktionelle Molekülgäste fungieren, untersucht[2], wobei der Funktion der Lichterzeugung eine hohe Bedeutung zukam.
In diesen Materialkompositen werden in die kristallographisch definierten Poren des Molekularsiebes speziell ausgesuchte, organische Farbstoffe als molekulare Gäste eingelagert. Durch die Einlagerung in einen kristallinen Wirt werden die Gastmoleküle räumlich und zeitlich stabil organisiert. Dieser neue Organisationsgrad hat Eigenschaften zur Folge, die im für sich allein vorliegenden Gastmaterial nicht sichtbar sind. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit wird sich mit der Untersuchung und Beschreibung dieser Folgen befassen.
Die weltweit einmaligen Kompositsysteme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, stammen aus verschiedenen Synthesen. Eine detaillierte Übersicht über die Proben findet sich im Anhang. Die Komposite stammen aus Kooperationen mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Ferdi Schüth (MPI Mülheim), Prof. Dr. G. Schulz-Ekloff und Prof. Dr. D. Wöhrle (Universität Bremen), Prof. Dr. U. Kynast (FH Münter) und Prof. G. Calzaferri (Universität Bern).
Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Mikrospektroskopie-Aufbau zu entwickeln, mit dessen Hilfe ortsaufgelöste, bildgebende Messungen der Emissionseigenschaften der Komposit-Kristalle auf einer Mikrometerskala möglich sind. Die zentrale Untersuchungs-

[1] Schwerpunktprogramm „Nanostrukturierte Wirt/Gast-Systeme“ (SPP 467)
[2] F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, Host-Guest Systems Based on Nanoporous Crystals, Weinheim, Wiley-VCH, 584 (2003)

methode dabei ist die optische Spektroskopie. Diese musste der besonderen Beschaffenheit der Proben angepasst werden. Die Molekularsiebkompositproben bestehen aus einem Pulver von Einzelkristallen, die eine Größe von einigen bis hunderte von Mikrometern aufweisen. Die einzelnen Kristallkörnchen können eine unterschiedliche Beladungskonzentration aufweisen, die im Körnchenvolumen auch inhomogen verteilt sein kann. Aus diesem Grunde erfordert das Studium der Probeneigenschaften die ortsaufgelöste Untersuchung von einzelnen Mikrokörnern. Die Spektroskopie hat also in einem Mikroskop bei hoher Vergrößerung und guter räumlicher Auflösung zu erfolgen. Hier bietet sich ein invertiertes Mikroskop an, da damit über dem Probenraum genügend Platz vorhanden ist, um ein entsprechendes feinmechanischen Mikromanipulationssystem für die gezielte Einzelkristall-Untersuchung, zu platzieren.
Da die Gastmoleküle in der Wirtmatrix ausgerichtet vorliegen, musste für die Spektroskopie zudem auf die Kontrolle des Polarisationszustandes des anregenden und emittierten Lichtes geachtet werden. Durch die polarisationsabhängige Spektroskopie-Charakterisierung, können neben Informationen über die Mikroumgebung der Wirtkristalle auch quantitative Aussagen zur Lage des Übergangsdipolmomentes der Gastmoleküle bezüglich der Längsachse der Molekularsiebkanäle getroffen werden.
Die äußere Form der Mikrokörner kann sich durch die eingelagerten Farbstoffmoleküle auf die Lichterzeugung auswirken. Wenn die Konzentration der eingelagerten Farbstoffgäste und die Intensität des anregenden Lichtes einen kritischen Wert übersteigen, ist es möglich, dass stimulierte Emissionsprozesse im Kristallinneren die Verluste durch Absorption, Streuung und Auskopplung kompensieren und das Laserlicht generiert wird. In der Tat konnte mit diesem Kompositsystem der weltweit kleinste Farbstofflaser realisiert werden. Bei regelmäßig gewachsenen, hexagonalen Kristallprismen wird durch totale interne Reflexion an den Kristallwänden ein Ringresonator gebildet, der die Grundlage für den Lasereffekt legt. Laserresonatoren auf der Mikrometerskala sind von besonderem Interesse in den Bereichen Quantenoptik, Laserphysik, Medizin und Materialwissenschaften. Resonatorstrukturen in der Größenordnung optischer Wellenlängen führen zu drastischen Veränderungen der Wechselwirkung des sich darin befindlichen aktiven Mediums mit dem quantisierten elektromagnetischen Feld. Aufgrund der Reduktion der spektralen Modendichte in solchen Systemen erwartet man eine effiziente Lichterzeugung und -verstärkung, was schließlich zu einer Absenkung der Laserschwelle in den Resonatoren führt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Laseremission in Mikroresonatoren mit unterschiedlichen organischen Farbstoffen und Beladungen angeregt und beobachtet werden.
Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im Kapitel 2 wird die Herstellung der eingesetzten farbstoffdotierten, hexagonalen Molekularsiebe unter Berücksichtigung der verwendeten Wirt-Gast-Materialien beschrieben. Dabei werden die chemischen Strukturen der Farbstoffvarianten und der Ausgangsstoffe des Wirtsmaterials gezeigt und die verschiedenen Mischungen vorgestellt. Außerdem werden die Herstellungsmethoden und Farbstoffdotierungen der Wirtmatrizen erläutert. Kapitel 3 widmet sich den photophysikalischen Prozessen im farbstoffdotierten Molekularsieb. Dazu werden die möglichen Emissions- bzw. strahlungslosen Übergänge, welche ein Farbstoffmolekül unter Lichteinwirkung durchläuft, erläutert. Im vierten Kapitel werden die für die jeweiligen optischen Untersuchungen not-

wendigen Grundlagen besprochen. Es werden die Messmethoden für die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Komposit-Materialien vorgestellt. Besonders die für die Messung des Farbstoffbeladungsgrades und der Doppelbrechung der Kristalle entwickelten Messverfahren, werden hier beschrieben. Auch statistische Untersuchungstechniken, die einen Aufschluss über die Dynamik der Fluoreszenz erlauben, wie etwa die zeitkorrelierte Einzel-Photon-Detektion (TCSPC), werden hier an ausgewählten Kompositsystemen behandelt.
Ebenfalls in diesem Kapitel wird ergänzend zur Darstellung konventioneller Mikroskopie-Techniken (Licht- und Rasterelektronen-Mikroskopie) zur Charakterisierung der Materialien, das Verfahren der Kathodoluminiszenz als neues Spektroskopieverfahren vorgestellt.
Im Kapitel 5 wird gezeigt, wie aus der Kombination der geometrischen Form der Kristalle und den optischen Eigenschaften des aktiven Farbstoffmediums der Laserprozess in den Molekularsieb-Kompositen zustande kommt. Dabei wird diskutiert, welche Anforderungen die gekapselten Farbstoffmoleküle besitzen müssen, damit stimulierte Emission erfolgen kann. Die Lasereigenschaften der einzelnen Komposit-Kristalle und die Ergebnisse der Experimente in denen die Kopplung mehrerer Mikroresonatoren untersucht wurde, sind dort dokumentiert. Ein Vergleich mit den von Dr. J. Wiersig gewonnenen Erkenntnisse aus numerischen Simulationen an hexagonalen Mikrokavitäten wird dort vorgestellt. Weiterhin wird gezeigt, welchen Einfluss die Temperatur auf die Erholung der Laseremission nimmt, welche Prozesse dahinter stecken und wie die Messdaten zu interpretieren sind.
Im Kapitel 6 werden mögliche Arten der Fluoreszenzdegeneration und Regeneration in einer Auswahl von Kompositen aufgezeigt. Dabei wurde im Rahmen der einzelnen Experimente untersucht, ob sich eine Veränderung der optischen Eigenschaften der Wirt/Gast-Systeme in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ergibt.
Zusammenfassend wird aufgeführt, welche Untersuchungen in dieser Arbeit erfolgt sind und welche Ergebnisse erzielt wurden. Abschließend werden der derzeitige Stand und Ausblicke für die hier verwendeten Farbstoffe und Wirtsmaterialien zusammengestellt.

2. Molekularsiebe

2.1. Von Zeolithen zu nanoporösen Molekularsieben

Der Begriff Zeolith wurde von den griechischen Wörtern zeo (sieden) und lithos (Stein) abgeleitet und ist auf eine Entdeckung des schwedischen Mineralogen Baron Axel F. Cronstedt (1756) zurückzuführen. Er hatte ein bis dahin nicht identifiziertes silikatisches Mineral erhitzt und bemerkte, dass es schnell und heftig kochte. Von nun an wurden Minerale, die ähnliche Eigenschaften aufwiesen, als Zeolithe bezeichnet.
Chemische Analysen und Strukturuntersuchungen zeigen, dass diese siedenden Steine hauptsächlich aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff bestehen, daneben aber auch noch eine Vielzahl anderer Stoffe enthalten können. Als größte Besonderheit stellte sich aber heraus, dass Zeolithkristalle hochporös und von zahlreichen submikroskopischen Kanälen durchzogen sind. Die Kanäle enthalten Wasser, das bei höheren Temperaturen verdampft und so das von Cronstedt entdeckte Brodeln hervorruft. Diese eigentümliche aber bedeutende Entdeckung wurde viele Jahre vergessen. Erst seit einigen Jahren interessieren sich Wissenschaftler wieder für Zeolithe und das hat auch seinen Grund. Denn Zeolithe haben nachweislich hochinteressante Eigenschaften. Zum Beispiel können sie als so genannte Molekularsiebe dienen; umgekehrt als üblich wirkende Filter, die kleine Partikel in diesem Fall sogar äußerst kleine nämlich Moleküle, zurückhalten und die größeren ungehindert passieren lassen. Heute wären viele großtechnische Prozesse ohne den Einsatz von Zeolithen nicht mehr denkbar.
Die hohe thermische Stabilität der Molekularsiebe, die einheitliche Größe und Form der Poren, wie auch die Möglichkeit zur Steuerung der Porengrößen, machen sie zu interessanten Substraten.
Das industrielle Interesse an diesen Materialien beruht auf ihren hervorragenden Ionenaustauscheigenschaften im hydratisierten Zustand und auf den ausgezeichneten katalytischen und Adsorptions Eigenschaften, die ihre dehydratisierten Formen zeigen. Tatsächlich wurden auch deshalb viele der aufsehenerregendsten synthetischen Entdeckungen in Industrielaboratorien gemacht, z. B. bei Mobil, Union Carbide (jetzt UOP), British Petroleum und Chevron.
1995 betrug die kommerzielle Produktion an Zeolithen ungefähr eine Million Tonnen, wobei der Großteil davon in die Anwendungen des katalytischen Crackens, der Xylolisomerisierung und in den Waschmittelbereich gingen. Dieses Anwendungsmuster verändert sich jedoch langsam, da neue Anwendungen entwickelt werden [1, 2, 3, 4].
Über diese Anwendungsmöglichkeiten hinaus gibt es eine außerordentlich vielfältige Palette

weiterer Nutzungsmöglichkeiten, von denen einige im folgenden aufgeführt sind [5]:

- **Etablierte Anwendungen:**
  - Ionenaustausch mit hydratisierten Zeolithen
    * Waschmittel (z.B. Zeolithe Na-A und Na-P) Wasserenthärter
    * Reinigung radioaktiver Abwässer (z.B. Cs, Sr mit Clinoptilolith)
    * Energiespeicher in Solartechnik
  - Molekularsiebanwendungen mit dehydratisierten Zeolithen
    * Lufttrennung (Trennung von N_2 und O_2 mit Li-LSX)
    * Trockenmittel (z.B. in Doppelverglasungen u. für Air-conditioning)
    * Schwefelentfernung aus natürlichen Gasen
    * Trennung von Fluorkohlenwasserstoffen (Fluorchlorkohlenwasserstoff-Ersatz)
  - Katalyse mit dehydratisierten Zeolithen
    * Katalysatoren für Cracking-Prozesse hochmolekularer Ölfraktionen (Benzinherstellung) - Zeolith-Y-Derivate (FAU und MFI)
    * Katalysator bei organischen Synthesen
    * Xylolisomerisierung (für Polyester) - H-ZSM-5
    * Butenisomerisierung - H-FER
    * Benzin aus Methanol - H-ZSM-5
    * Hydrochinon aus Phenol - Titanosilikate
- **Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten**
  - Nanokomposite für elektro-optische Anwendungen
  - Sensoren auf Basis dünner Zeolithfilme
  - Zeolithmembranen [6]
  - NLO und photoschaltbare Materialien
  - Molekularsieblaser

Die chemische Zusammensetzung eines Zeolithen wird durch folgende Formel beschrieben:

$$M^{m+}_{y/m}[SiO_{2x}.Al_2O_{3y}].zH_2O \tag{2.1}$$

Wobei M das Kation mit der Ladung m ist, (x+y) die Anzahl der Tetraeder der Elementarzelle, x/y das Silizium/Aluminium-Verhältnis darstellt und z der Wasseranteil beschreibt. Das Si/Al-Verhältnis kann zwischen 1 (dann wechseln Si und Al auf den Tetraederplätzen einander ab) und unendlich variieren. Nach der Löwenstein-Regel sind AlO_4 -Tetraeder niemals unmittelbar benachbart, da zwei negative Ladungen nebeneinander zu instabil wären.

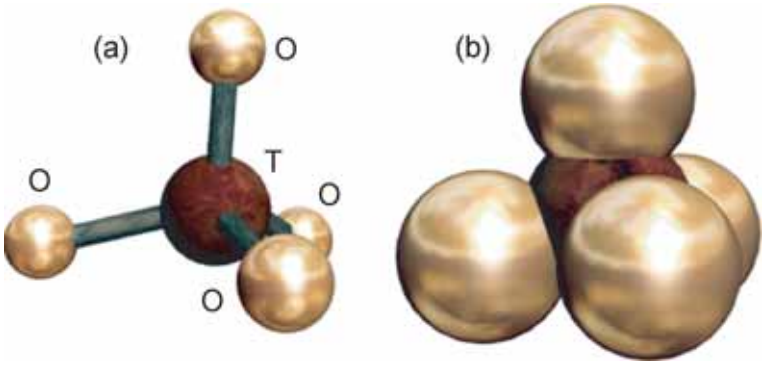


Abb. 2.1.: Das Tetraeder ist die primäre Baueinheit aller Zeolithe und wird häufig als (a) ball and stick-Modell dargestellt aber auch (b) als Kalottenmodell mit der van der Waals-Radien von Si = 1.4 und O = 1.35 (T = Tetraederatom, z. B. Si oder Al, O = Sauerstoff).

Daher ist das kleinstmögliche Si/Al-Verhältnis gleich 1. Bei den natürlich vorkommenden Zeolithen ist dieses Verhältnis höchstens 7. Man muss sich also den Atomaufbau eines Zeolith folgendermaßen vorstellen: Ein Silizium oder Aluminiumatom (eigentlich sind es Ionen Si^{4+} und Al^{3+}) ist von 4 Sauerstoffatomen (O^{2-}) umgeben. Wir sprechen hier von vierfach koordiniertem Silizium und Aluminium, was in der Regel durch eine hochgestellte römische Ziffer in eckigen Klammern gekennzeichnet wird: $Si^{[IV]}$ bzw $Al^{[IV]}$. Das Kation, in der Abbildung 2.1 mittig dargestellt, ist zumeist kleiner als das Anion (grau). Die effektiven Ionenradien, d.h. die Radien, die aus mittleren Atomabständen berechnet wurden, sind von Shannon (1976) gelistet. Die Atome sind als Kugeln gezeichnet und die Striche deuten die interatomaren Bindungen an. In Wirklichkeit sollten sich die Atome allerdings berühren, wenn eine reine Ionenbindung vorliegt, bzw. sie sollten sich ein wenig durchdringen, wenn der Bindungscharakter kovalent ist. Die Gerüststruktur der Zeolithe entsteht durch die Eckenverknüpfung von TO^4-Tetraederbausteinen, die wiederum durch die vierfache Koordination von Aluminium durch Sauerstoff ($[AlO_4]$-Tetraeder) und Silizium durch Sauerstoff ($[SiO_4]$-Tetraeder) entstehen. Diese Tetraederbausteine bezeichnet man auch als primäre Baueinheiten (PBU, engl.: primary building unit), deren Verknüpfung zur Bildung von sekundären Baueinheiten (SBU, engl.: secondary building units) führt. Dabei bestimmt die spezifische Art der Verknüpfung die unterschiedlichen Zeolith-Strukturen mit ihrer charakteristischen Porosität. Durch die Verknüpfung entstehen unterschiedliche Ringe aus eckenverknüpften $[TO_4]$-Tetraedern, die nach der Anzahl n an Tetraedern im Ring als n MR bezeichnet werden (n steht für die Anzahl der Tetraeder im Ring, im englischen wird die Abkürzung MR = membered ring verwendet). In Abb. 2.2 sind die wichtigsten Beispiele für die sekundären Baueinheiten zusammengestellt, aus denen sich wiederum die verschiedenen bekannten Zeolithstrukturen aufbauen lassen. Die sekundären Baueinheiten lassen sich zu Polyedern zusammensetzen, die miteinander verbunden, die verschiedenartigen dreidimensionalen Gerüste der Zeolithe ergeben. Die meisten Zeolithe setzen sich aus einer recht kleinen Zahl von Untereinheiten zusammen, die lediglich unterschiedlich miteinander kombiniert werden müssen. Eine dieser Untereinheiten, die zugleich in einer

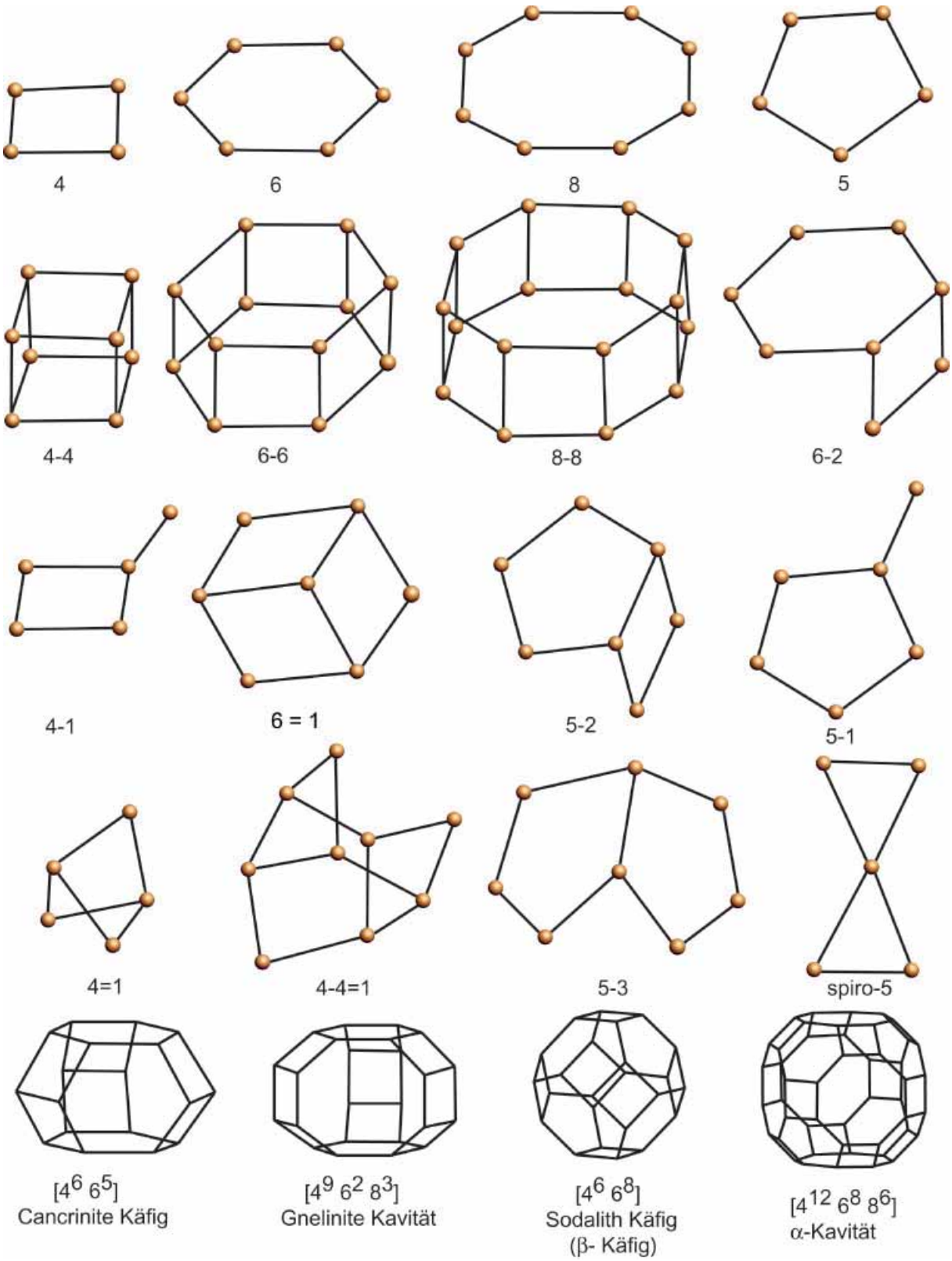


Abb. 2.2.: Beispiele einiger wichtiger sekundärer Baueinheiten (SBU) und polyedrisch zusammengesetzter Baueinheiten mit ihren Porensymbolen und den üblichen Bezeichnungen in ihrer höchstmöglichen Symmetrie [7, 8].

ganzen Reihe von Zeolithen vorkommt, ist in Abbildung 2.3 dargestellt: der Kubooktaeder oder auch Sodalitheinheit, oder β-Käfig[1] genannt. Zur Vereinfachung sind bei dieser Darstellung lediglich die Verbindungslinien der T-Atome (Si bzw. Al) eingezeichnet; sämtliche Sauerstoffe sowie eventuelle Kationen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. In der Praxis verursachen die Kationen allerdings zum Teil erhebliche Verzerrungen der so dargestellten Idealstrukturen. Der β-Käfig bietet mit einem freien Innendurchmesser von 0.66 nm zwar auch mehratomigen Molekülen ausreichend Platz, seine größte Öffnung, das Sechsringfenster, misst jedoch lediglich 0.22 nm, was bei den im Sodalithkäfig ablaufenden Reaktionen die Edukt- bzw. Produktmolekülgröße entscheidend einschränkt.
Aus einem einzigen β-Käfig kann so die Struktur des Faujasit, des Sodalith oder des Zeolithen A gebildet werden (Abb. 2.3). Sämtliche Zeolithe der Faujasitgruppe enthalten neben den Sodalitheinheiten so genannte α-Käfige, die einen freien Innendurchmesser von 1.2 nm aufweisen und durch ein 0.74 nm messendes Zwölfringfenster auch für größere Moleküle gut zugänglich sind. Insbesondere dieses weitporige, dreidimensionale Kanalsystem[2] zusammen mit der erwähnten hohen Stabilität, machen den Y-Zeolithen neben dem ZSM-5 zum bedeutendsten Vertreter der Zeolithspezies in der industriell angewandten Katalyse.
Die aufgrund der möglichen Anordnung der Käfige gebildeten Zeolithstrukturen weisen sehr unterschiedliche Hohlraumstrukturen auf. Die hierbei entstehenden Porenräume, die aus Käfigen oder Kanälen bestehen können, sind das charakterisierende Merkmal aller Zeolithstrukturen. Die Hohlräume können untereinander kombiniert werden, und je nach Strukturtyp sind die vorhandenen Kanäle isoliert oder kreuzen sich mit anderen Kanälen in unterschiedliche Richtungen, so dass insgesamt 1-, 2- oder 3-dimensionale Kanalsysteme möglich sind (Abb. 2.4).
Zeolithe sind thermisch und hydrothermal stabil sowie gegen die meisten Chemikalien resistent. Der Porendurchmesser der Zeolithe wird durch die Ringgröße festgelegt und variiert in einem Bereich von ca. 0.25 bis 1.2 nm. Der Fortschritt der Forschung in diesem Bereich gewann in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts soviel Dynamik, dass mittlerweile hundert verschiedene Gerüstarchitekturen bekannt sind.
Die Nomenklatur ist häufig verwirrend, obwohl die International Zeolite Association (IZA) jedem Strukturtyp einen dreibuchstabigen Code zugeordnet hat. Ein typisches Beispiel ist FAU; dieses Kürzel repräsentiert die Familie der Materialien mit faujasitartiger Struktur. Davon unabhängig sind viele Materialien besser unter den Akronymen bekannt, die von den Laboratorien festgelegt wurden, in denen sie entdeckt wurden. Die Porenweiten reichen von etwa 0.22 nm bei Sodalithen (SOD). Hier weisen die größten Kanäle Ringe auf, die von sechs Si- oder Al-Plätzen umfasst werden (Sechserringe) bis etwa 1 nm im so genannten UTD-1, der einen Vierzehnerringkanal aufweist, einige wichtige Beispiele sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.
Die Mehrheit der Systeme mit großen Kanälen enthält Ringe mit geraden Anzahlen von T-

[1] Eine polyedrische Pore wird als Käfig bezeichnet, wenn ihre Fenster zu eng sind, um von Gastspezies durchquert zu werden, die größer sind als ein H_2O-Molekül.

[2] Eine Pore, die in einer Dimension unendlich ausgedehnt ist und die weit genug ist, um Gastspezies entlang ihrer Länge diffundieren zu lassen, wird als Kanal bezeichnet. Kanäle können sich gegenseitig durchdringen und so zwei- oder dreidimensionale Kanalsysteme bilden.

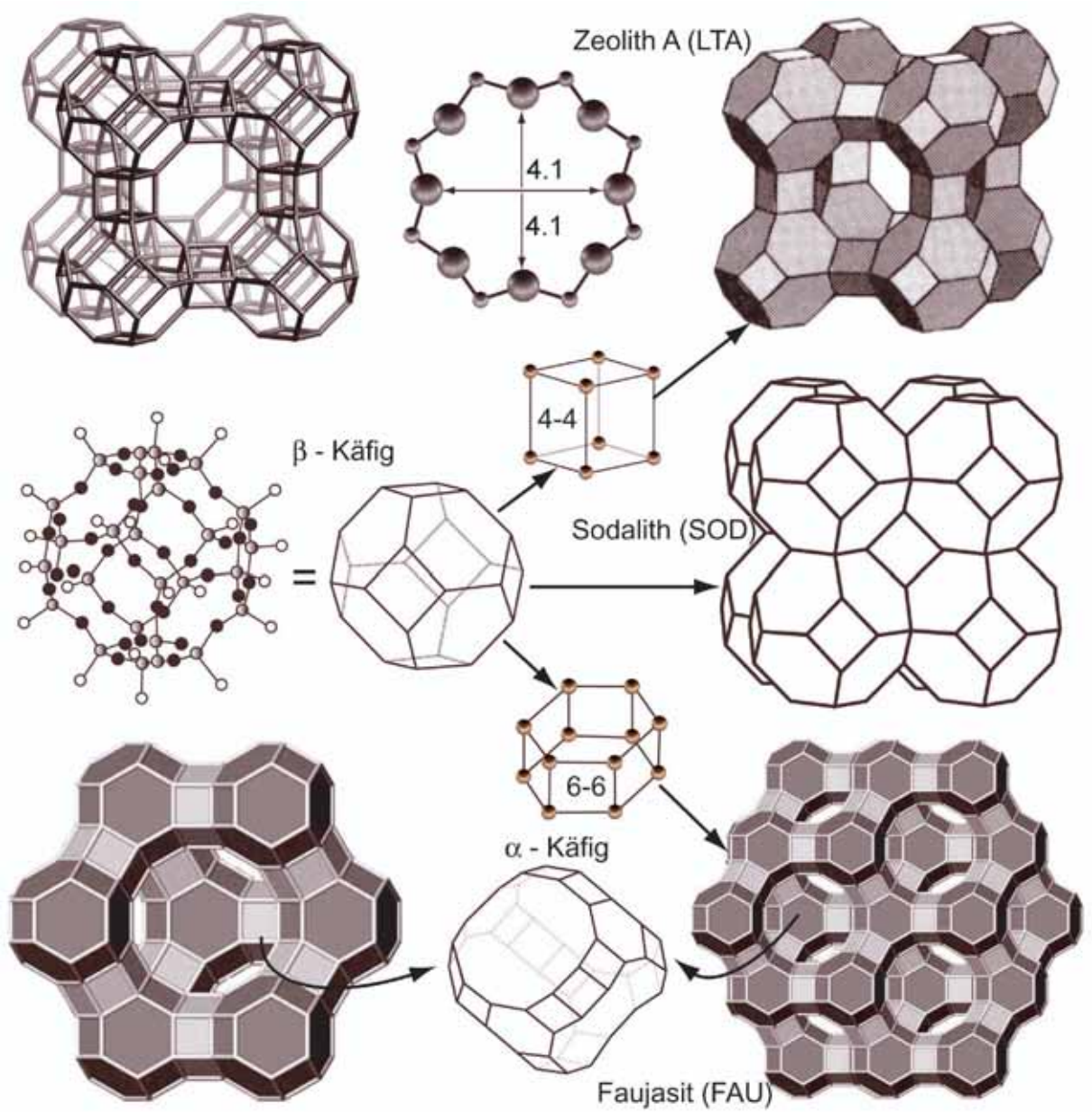


Abb. 2.3.: Überblick über die in Sodalith, Zeolith A und Faujasit-Zeolithen vorkommenden Strukturelemente: Die über Sauerstoff verknüpfte Tetraeder aus Si / Al bilden einen Kuboktaeder (β oder Sodalithkäfig). Ein Sodalithkäfig ist aus 24 Atomen (Si und Al) aufgebaut und besitzt 6 Vierecke und 8 Sechsecke als Grenzflächen (Symbol $[4^6\ 6^8]$). Der β-Käfig lässt sich direkt zur Sodalithstruktur und über 4-4er -Ringe zum Zeolith A (IZA-Code LTA) verknüpfen. Faujasit setzt sich aus einzelnen Sodalithkäfigen zusammen, welche über doppelte Sechsringe miteinander verbunden sind und so den größeren α - Käfig ($[4^{12}\ 6^8\ 8^6]$) bilden, welcher einen Durchmesser von 1.25 nm besitzt (die in etwa auf den Kanten liegenden Sauerstoffatome sind nicht eingezeichnet) [7, 10, 11].

Plätzen, wie Achter-, Zehner-, Zwölfer- oder Vierzehnerringe, aber in einer kürzlich durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchung des Zeoliths SSZ-23, der einen hohen Siliziumanteil aufweist, wurden sowohl Siebener- als auch Neunerringe nachgewiesen.
Den IUPAC[3]-Empfehlungen folgend liegt der mikroporöse Bereich unter 2 nm, der mesoporöse[4] erstreckt sich von 2 bis 50 nm und als makroporöse werden alle Festkörper mit Poren größer als 50 nm definiert (s. Abb. 2.4) [12, 13, 14, 15, 16, 17].

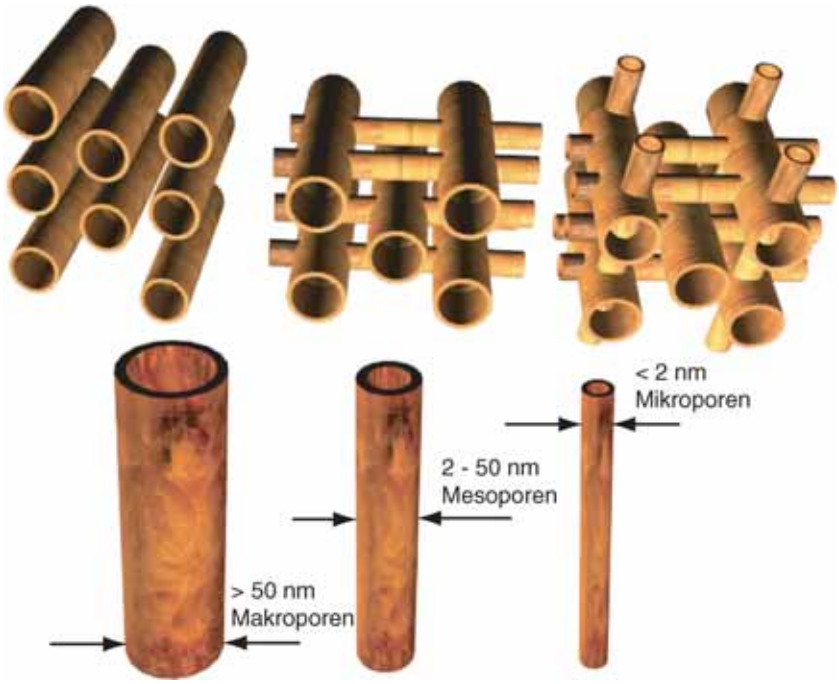


Abb. 2.4.: Topologische Darstellung der Hohlräume in Wirtsstrukturen und deren Klassifizierung gemäß der IUPAC.

- Makroporen $\Longrightarrow$ Porendurchmesser > 50 nm
- Mesoporen $\Longrightarrow$ Porendurchmesser 2-50 nm
- Mikroporen $\Longrightarrow$ Porendurchmesser < 2 nm

Beispiel	Porendurchmesser $[nm]$	Porenöffnungen
Sodalith (SOD)	0.26 x 0.26 [100]	dreidimensional; Sechserringkanäle
Zeolith A (LTA)	0.41 x 0.41 [100]	dreidimensional; Achterringkanäle
Faujasite (FAU)	0.74 x 0.74 [111]	dreidimensional; Zwölferringkanäle
$AlPO_4$-5 (AFI)	0.73 x 0.73 [001]	eindimensional; Zwölferringkanäle

Tab. 2.1.: Beispiele nanoporöser Alumosilikate mit den Bezeichnungen der IZA und kurzen Beschreibungen der Porensysteme [7].

[3]International Union of Pure and Applied Chemistry
[4]meso stammt aus dem Griechischen (mesos) und hat die Bedeutung von „mitten oder zwischen“

2.2. Alumophosphate Molekularsiebe als Wirtmatrizen

Neben der raschen Entwicklung synthetischer, mikroporöser Alumosilikate gewann die Erforschung neuer Familien von Gerüsten an Bedeutung. Basierend auf kristallchemischen Prinzipien konzentrierte sich das Interesse zunächst auf die Alumophosphate (AlPO4s). Diese sind isoelektronisch zum SiO_2 und können als ein III-V-Analogon angesehen werden (Phosphor(V)-oxid und Aluminium(III)-oxid). Im Bereich dichter Phasen sind sieben polymorphe Formen des $AlPO_4$ bekannt, deren Strukturen den dichten Siliziumdioxid-Modifikationen entsprechen (a und b-Quarz, a-, b- und g-Tridymit sowie a- und b- Cristobalit). In diesen Materialien sind die Aluminium und die Phosphoratome wie das Silizium im Siliziumdioxid tetraedrisch koordiniert. Auf dieser Grundlage brachten Flanigen et al. bei der Union Carbide Corporation Anfang der achtziger Jahre eine neue Generation mikroporöser Materialien hervor, die Alumophosphate $AlPO_4$-n (n bezeichnet verschiedene Strukturtypen). Basierend auf $AlPO_4$-n, gibt es heutzutage mehr als 30 verschiedene Strukturen (Tab. 2.2).

Der Syntheseprozess lehnt sich eng an den für Zeolithe üblichen an: die Alumophosphate werden hydrothermal unter autogenem Druck im Temperaturbereich von 100 - 250 °C hergestellt. Typischerweise erhält man sie aus einer Mischung von Aluminiumoxyhydroxid oder -alkoxid und Phosphorsäure in Wasser, die als Alumophosphatgel vorliegt. Ein Amin oder ein quartäres Ammoniumsalz, das als Templat oder als Strukturdirektor dient, wird dann der Mischung hinzugefügt. Die Kristallisationszeit hängt von vielen Variablen wie der Temperatur, der Eduktzusammensetzung und dem Strukturtyp ab und variiert zwischen mehreren Stunden bis zu einigen Wochen. Diese Reaktionen werden typischerweise mit den folgenden molaren Verhältnissen ausgeführt: $xR{:}Al_2O_3 \pm 0.2P_2O_5 {:}yH_2O$ ($0 < x < 10$, $40 < y < 400$), wobei R die strukturdirigierende Spezies ist. Das organische Molekül

$AlPO_4$-n	Strukturtyp	Anzahl der T-Atome im größten Ring	Porengröße [Å] in [001] -Richtung
$AlPO_4 - 8$	AET	14	7.9 x 8.7
$AlPO_4 - 5$	AFI	12	7.3 x 7.3
$AlPO_4 - 31$	ATO	12	5.4 x 5.4
$AlPO_4 - 11$	AEL	10	4.0 x 6.5
$AlPO_4 - 41$	AFO	10	4.3 x 7.0
$AlPO_4 - 18$	AEI	8	3.8 x 3.8
$AlPO_4 - 14$	AFN	8	3.3 x 4.0
$AlPO_4 - 52$	AFT	8	3.2 x 3.8
$AlPO_4 - 25$	ATV	8	3.0 x 4.9
$AlPO_4 - 21$	AWO	8	2.7 x 5.5
$AlPO_4 - 22$	AWW	8	3.9 x 3.9

Tab. 2.2.: Beispiel an $AlPO_4$-n Strukturen [8].

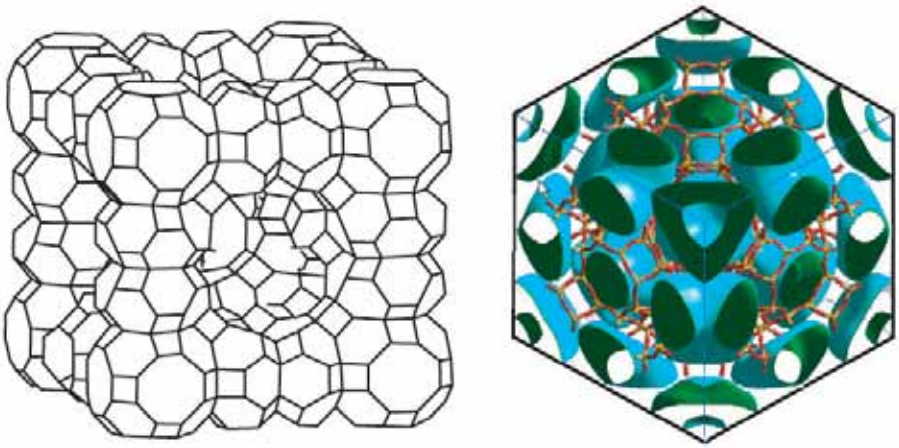


Abb. 2.5.: Aufbau von Cloverite: periodische Nodal-Darstellung der Fläche [18, 19].

(Templat), das in den Poren eingefangen wird, spielt bei der Erzeugung des mikroporösen Gerüstes eine wichtige Rolle. In Abwesenheit solcher Moleküle werden nur dichte $AlPO_4$-Phasen oder $AlPO_4$ -nH2O-Hydrate gebildet. Im Klartext übernehmen die Templatverbindungen, Zeit und Temperatur die strukturdirigierenden Eigenschaften bei der Synthese.
Die thermische Stabilität der Festkörper mit den offenen Gerüsten ist etwa gleich hoch wie die von Zeolithen, und das Templat kann meist durch Calcinieren an Luft bei 500 - 600 °C entfernt werden. Einige Verbindungen weisen sogar eine bis zu 1000 °C stabile Struktur auf. Durch die Entfernung des organischen Templats aus den Hohlräumen wird das leere Wirtsgerüst erzeugt und steht anschließend anderen Gastspezien zur Adsorption zur Verfügung.
In der $AlPO_4$-n-Reihe beträgt das Al/P-Verhältnis 1, und die Gerüste sind elektrostatisch neutral (da weder Al-O-Al noch P-O-P -Bindungen auftreten[5]).
Durch eine Modifizierung des Synthesegels können verschiedene Molekularsiebe erhalten werden. So führt z. B. die Substitution von Phosphor durch Silizium zu der SAPO-n - Familie, mit Übergangsmetallen zu den neutralen oder negativ geladenen Metalloaluminophosphaten, so genannten MeAPOs (Me = Co, Cr, Fe, Mn, Mg, Zn, Sn) und mit den Hauptgruppenelemente zu den ElAPO (El = As, B,Be, Ga, Ge, Ti).
Eine Alternative zu AlPO sind analog zur Entwicklung der Gallosilikate die so genannten GaPO, deren Synthesepotential zunächst von Xu et al. untersucht wurde [21]. Durch synthetische Verfeinerungen, die zum Teil auch bei den Zeolithen zum Einsatz kamen, wie der Einsatz nichtwässriger Lösungsmittel und die Verwendung von Fluorid als Mineralisator, stellten sich dann weitere Erfolge ein [22, 23, 24, 25, 26]
Eines der eindrucksvollsten Ergebnisse war die Entdeckung von Cloverit (CLO) (Abb. 2.5), einem GaPO mit 20-Ringkanälen ([100] 0.4 x 1.32 nm Durchmesser).

[5]Löwenstein- Regel [20]

2.3. $AlPO_4$-5 Molekularsieb

Im Zentrum dieser Arbeit steht das $AlPO_4$-5-Molekularsieb als Wirt für organische Gastmoleküle, daher wird an dieser Stelle seine Kristallstruktur und Eigenschaften erläutert.

2.3.1. Struktur, Eigenschaften und Synthese

$AlPO_4$-5 Kristallstruktur

$AlPO_4$-5 kristallisiert in der Raumgruppe P6cc mit den Gitterkonstanten a = 13.726 Å und c = 8.484 Å. Diese setzt sich, wie bei alle anderen Zeolithe auch, aus eckenverknüpften $[AlO_4]^{5-}$ bzw. $[PO_4]^{3-}$ -Tetraedern zusammen und ist unter dem Strukturtyp AFI (*Aluminophosphate No. Five*) bekannt. Die AFI-Struktur wurde erstmals als Aluminophosphat synthetisiert. Diese als $AlPO_4$-5 bezeichnete Struktur weist eine hexagonale Symmetrie auf und besitzt als Hauptmerkmal eindimensionale Kanäle (4er und 6er-Ringe), die entlang der kristallographischen c-Achse eindimensionale zylindrische Kanäle aus 12 tetraedrischen Atomen bilden. Der freie Durchmesser dieser Kanäle beträgt etwa 0.73 nm. Eine Projektion entlang der c-Achse mit Blick in die Kanäle und senkrecht zu dem Kanal zeigt die Abb. 2.6. Obwohl das Gitter des $AlPO_4$-5 neutral ist, zeigt er eine größere Neigung Wasser

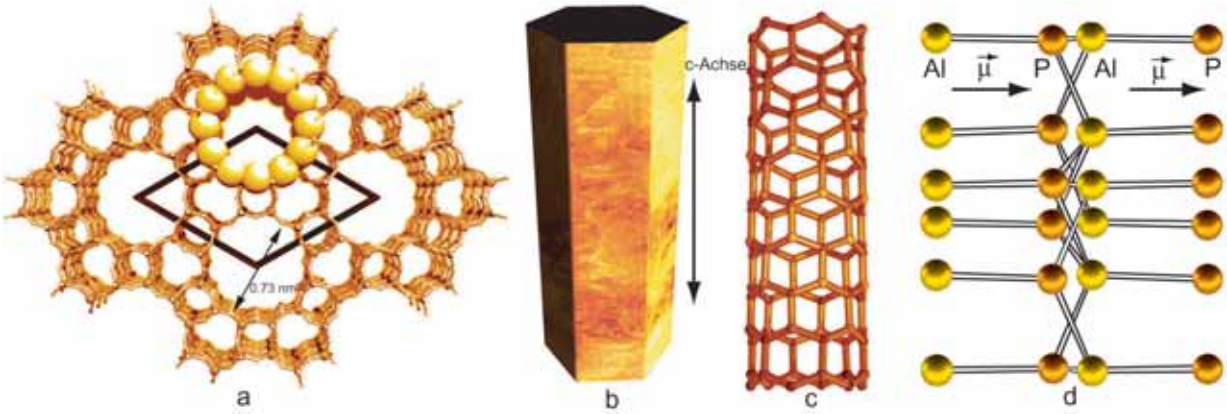


Abb. 2.6.: Struktur von $AlPO_4$-5. (a): Projektion der Struktur entlang der c-Achse. Der effektive Porendurchmesser beträgt 0.73 nm. (b): Hexagonale Form des Kristalls. (c): Blick senkrecht zum Kanal. (d): Bedingt durch die streng alternierende Abfolge der Al- und P-Atome entsteht entlang der c-Achse eine Abfolge von Al- und P-Schichten. Das Alternieren der Al- und P -Atome führt zu permanenten Dipolen, die entlang der Kanäle ausgerichtet sind [2, 27].

aufzunehmen, als siliziumreiche Zeolithe. Diese Hydrophilie beruht auf der Differenz der Elektronegativität zwischen Al (1.5) und P(2.1). Die tetraedrische Vierfachkoordination führt zu einer formalen Positivladung bei den Phosphoratomen und eine negative Ladung bei den Aluminiumatomen, somit entsteht aus der Summierung über die einzelnen Al/P -Dipole eine makroskopische Dipolarität entlang der Kanalachse [28]. Die makroskopische

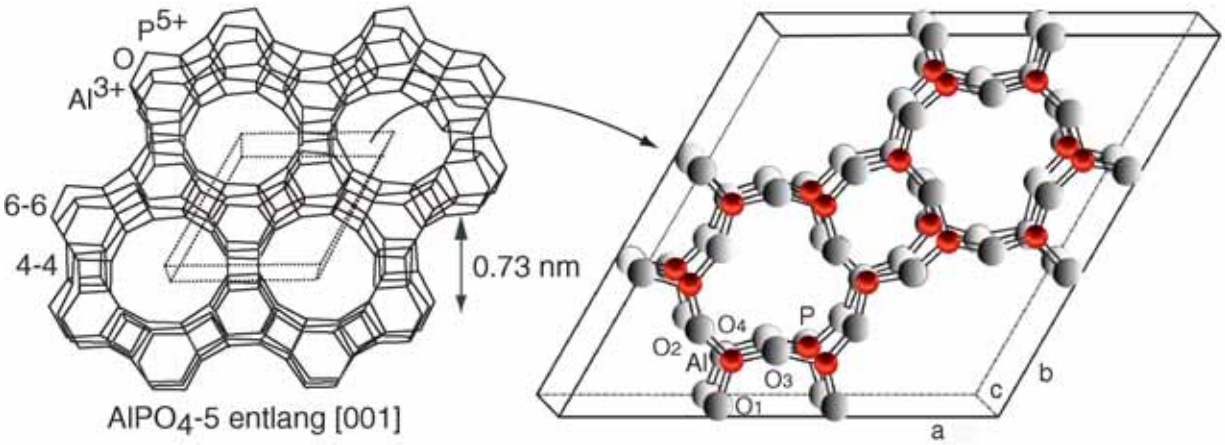


Abb. 2.7.: $AlPO_4$-5 Einheitszelle: Der unverzweigte 12er Ringkanal verläuft parallel der c-Achse. Die Elementarzelle ist durch die gestrichelten Linien dargestellt.

Dipolarität des $AlPO_4$-5 kann ausgenutzt werden, für die Ausrichtung der Kristalle in einem elektrischen Feld, zur Bildung von Molekularsieb-Membranen [6, 29], oder um spätere Untersuchungen wie Pyroelektrizität oder Kopplung von Molekularsiebe zu erleichtern.

Pyroeffekt beim $AlPO_4$-5

Der pyroelektrische Effekt basiert auf der Temperaturabhängigkeit der permanenten Polarisation P_s:

$$I(t) = p \times A \times \frac{dT}{dt} \tag{2.2}$$

Wobei I der Strom ist, p($= \frac{dP_s}{dT}$) der pyroelektrische Koeffizient, A die Fläche und $\frac{dT}{dt}$ die Temperaturvariation darstellen soll. Bei der Untersuchung von Pyroelektrizität wird der $AlPO_4$-5-Kristall an beiden Enden mit einer modulierbaren Laserdiode (λ = 780 nm) lokal erhitzt und der daraus resultierende Strom gemessen. Durch die Erhitzung findet eine Ladungsseparation im Kristall statt, und die Phasenlage des gemessenen Stroms ist um 180° verschoben. Aus den Pyroelektrizität-Experimenten an einzelnen Kristallen wurde erkannt, dass $AlPO_4$-5-Kristalle verzwillingt sind (Abb. 2.8), was gleichbedeutend mit einem Kristallwachstum ist, das sich von der Mitte aus in beiden Richtungen der kristallographischen c-Achse fortsetzt [30, 31, 32].
Der Einbau polarer Gastmoleküle führt zu einer dipolaren Orientierung in den Molekularsiebkanälen [34, 35, 36]. Beispiele aus den Pyro-Untersuchungen von molekularsiebgekapselten Molekülen mit hoher Polarisierbarkeit wie z. B. pNA zeigen, dass diese Moleküle orientiert in die eindimensionalen Kanäle des Molekularsiebs $AlPO_4$-5 eingebaut werden. Der durch die Einlagerung der Adsorbate hervorgerufene Symmetriebruch führt zu einer nichtzentrosymmetrischen Anordnung der Gastmoleküle. Die Addition der molekularen Eigenschaften resultiert in der Ausbildung eines makroskopischen Dipolmomentes, dessen interessanteste physikalische Konsequenz nichtlineare optische Eigenschaften zweiter Ord-

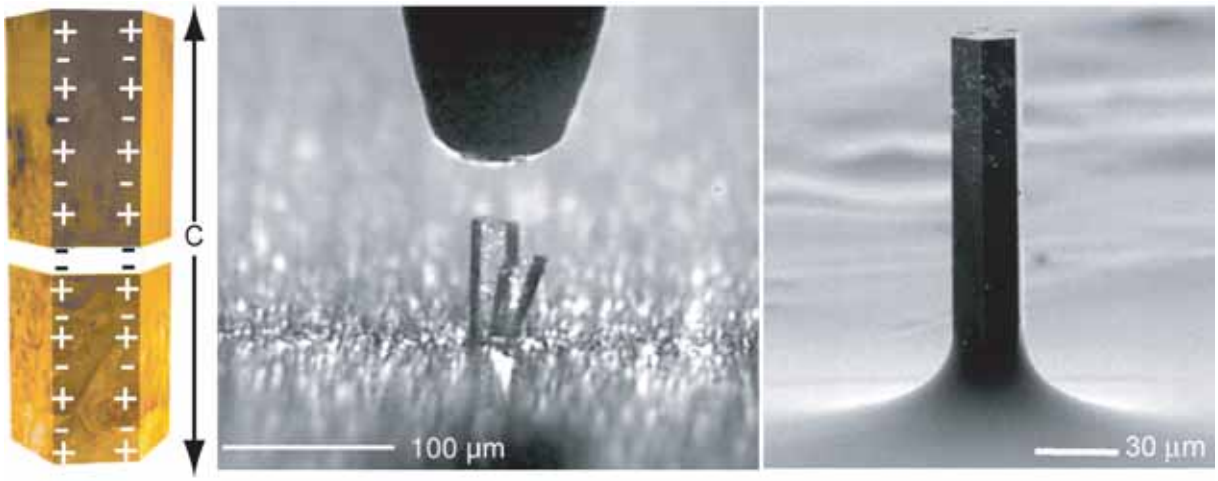


Abb. 2.8.: $AlPO_4$-5-Verzwillingte Struktur mit zwei Domänen mit entgegengesetzter Polarisation. Mitte: Dargestellt ist die Nadelspitze die zur Messung der pyroelektrischen Ladungen benutzt wurde. Diese Messspitze ist mit einem Elektrometerverstärker (5 fA) verbunden und die Messung erfolgt berührungslos [33]. Links: REM-Aufnahme einem mit elektrischen Feld ausgerichteten Kristall

nung (z.B. Frequenzverdopplung) sind. Die Ursache für die hohen optischen Nichtlinearitäten vieler organischer Verbindungen wird im wesentlichen auf das π-Elektronensystem in ungesättigten Systemen zurückgeführt. Die relativ schwach gebundenen und über große Molekülbereiche delokalisierbaren Elektronen sind durch elektrische Felder leicht beeinflussbar. Die Anregungscharakteristik ungesättigter Systeme ist z. B. durch Substituenteneinflüsse in weiten Bereichen variierbar. Dies erlaubt es dem Chemiker, mit Hilfe gezielter Synthesen Chromophore zu entwickeln und zu optimieren, die den Anforderungen nach Effizienz und Stabilität immer besser genügen.

Syntheseprinzipien von $AlPO_4$-5

Die Synthesestrategie von Aluminophosphaten ist ähnlich der Zeolithsynthesen. Außerdem kristallisieren die Aluminophosphate, wie alle Zeolithen auch, aus wässrigen, reaktiven Gelen. Die Synthesekomponenten bestehen aus einer Aluminiumquelle, häufig in Form von Aluminiumhydroxid (Pseudoboehmit), einer Phosphorquelle, meist in Form von Ortho-Phosphorsäure, sowie Wasser und einem organischen Amin oder einem quaternäres Ammoniumsalz als Templat. Als Template erwiesen sich Triethylamin (TEA), Tripropylamin (TPA) und Tripropylammoniumhydroxid am geeignetsten. Dabei kann das Templat nicht nur die Funktion als Schablonenverbindung und Porenfüller für die Stabilisierung des Kristallgitters, sondern auch pH kontrollierende Funktionen erfüllen.
Der verwendeten Synthese liegen Arbeiten zugrunde, in denen durch systematische Variation der Syntheseparameter, wie pH-Wert, Druck, Temperatur und molare Verhältnisse,

und dem Einsatz von Mineralisatoren, die Erzeugung von hexagonalen Mikrokristallen mit hoher optischer Qualität optimiert wurden [37, 38, 39]. Der erste $AlPO_4$-5 wurde 1982 [40] im hydrothermalen System unter Verwendung des Reaktionsprodukts aus Triethylamin als Struktur dirigierendes Templat synthetisiert.
Die in dieser Arbeit untersuchten $AlPO_4$-5 Kristalle wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. F. Schüth (MPI Mühlheim) und der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. G. Schulz-Ekloff und Prof. Dr. D. Wöhrle (Universität Bremen) auf zwei unterschiedliche Wege hergestellt: Hydrothermal und durch Mikrowellensynthese. Hierbei führte die homogene Erwärmung der Proben während der Mikrowellensynthese nicht nur zu einer drastischen Verkürzung der Kristallisationszeit, sondern verhinderte auch die Bildung von ungewollten Nebenphasen.
Die Synthese von $AlPO_4$-5-Kristallen wurde in dem System Al_2O_3:P_2O_5:Templat:H_2O mit den molaren stöchiometrischen Verhältnissen 1:1.03:1.55:750 durchgeführt. Aus Orthophosphorsäure (H_3PO_4) und Pseudoböhmit ($AlOOH{\cdot}H_2O$) wurde mit destilliertem Wasser ein Gel hergestellt. Als Templat diente Tripropylamin (TPA), das dem Gel zugefügt wurde. Nach dem Alterungsprozess (ca. 4 Wochen) wurde das Synthesegemisch in Autoklaven mit Teflongefäßen deponiert und für 15-60 Minuten (Mikrowellensynthese) bzw.20 Stunden (Hydrothermalsynthese)] bei einer Temperatur von 150-180 °C gehalten.
Der *as-synthesized* $AlPO_4$-5 enthält noch eingeschlossene Templatmoleküle und Wassermo-

Synthesegel	Hydrothermalsynthese	Mikrowellensynthese
Gel Nr. 1	1 Al_2O_3: 1.03 P_2O_5: 1.78-2.3 TPA: 750 H_2O: 55.2 EtOH	1 Al_2O_3: 1.0 P_2O_5: 2.0 TPA: 150 H_2O
Gel Nr. 2	1 Al_2O_3: 1.03 P_2O_5: 2.67 TPA: 750 H_2O: 27.6 EtOH	1 Al_2O_3: 1.0 P_2O_5: 4.0 TPA: 2.0 HF

Abb. 2.9.: Übersicht über die Mikrowellen- und Hydrothermalen-Synthese.

leküle. Um unerwünschte Einflüsse des Templats bei der anschließenden Charakterisierung der Proben zu vermeiden, wird die organische Komponente im Produkt durch vorsichtiges Ausbrennen (calzinieren) entfernt. Diese Detemplatisierung erfolgte unter konstantem Luftstrom bei ca. 70 °C und dauerte 10-20 Stunden.
Die Synthese von mikroporösen Wirtsmaterialien war jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die durchgeführten Untersuchungen an zeolithischen Wirt/Gast-Materialien basieren hauptsächlich auf $AlPO_4$-5-, aber auch auf SAPO-5-, Zeolith L und Sodalithe-Kristallen, die mit Hilfe der Hydrothermalsynthese und Mikrowellensynthese in anderen Gruppen hergestellt wurden und in Form großer Einkristalle sowie in guter optischer Qualität vorlagen. Die Ergebnisse dieser beiden Synthesemethoden finden sich in den Veröffentlichungen [38, 39, 41].
Durch die gezielte optimierte Variation der Syntheseparameter wie:

- **Mikrowellenparameter**: Zeit, Leistung, Temperatur und Alterungsgel

- **Ausgangskomponenten:** Aluminiumquelle, Wassermenge, Mineralisator (Zugabe verschiedener Fluoridsalze), Templat und Keimlösung

konnten verschiedene Morphologietypen (Kristallgröße und Form) des $AlPO_4$-5- und SAPO-5-Wirts erzielt werden [45].
Abbildung 2.10 zeigt die Kristallqualität, welche sich durch die glatten Oberflächen und scharfen Kanten der produzierten $AlPO_4$-5-Morphologien verdeutlichen lassen. Es wurde festgestellt, dass die $AlPO_4$-5-Kristalle in beiden Richtungen entlang der kristallographischen c-Achse wachsen. In den ersten 10 Minuten kristallisieren kleine plättchenförmige hexagonale Kristalle, die nach Verlängerung der Synthesezeit zu Tonnen wachsen. Das Wachstum in der a-b-Richtung wird vollständig während der ersten Minuten der Synthese abgeschlossen, so dass danach nur noch in der c-Richtung ein Wachstum bei längeren Reaktionszeiten zu beobachten war (Abb. 2.11).

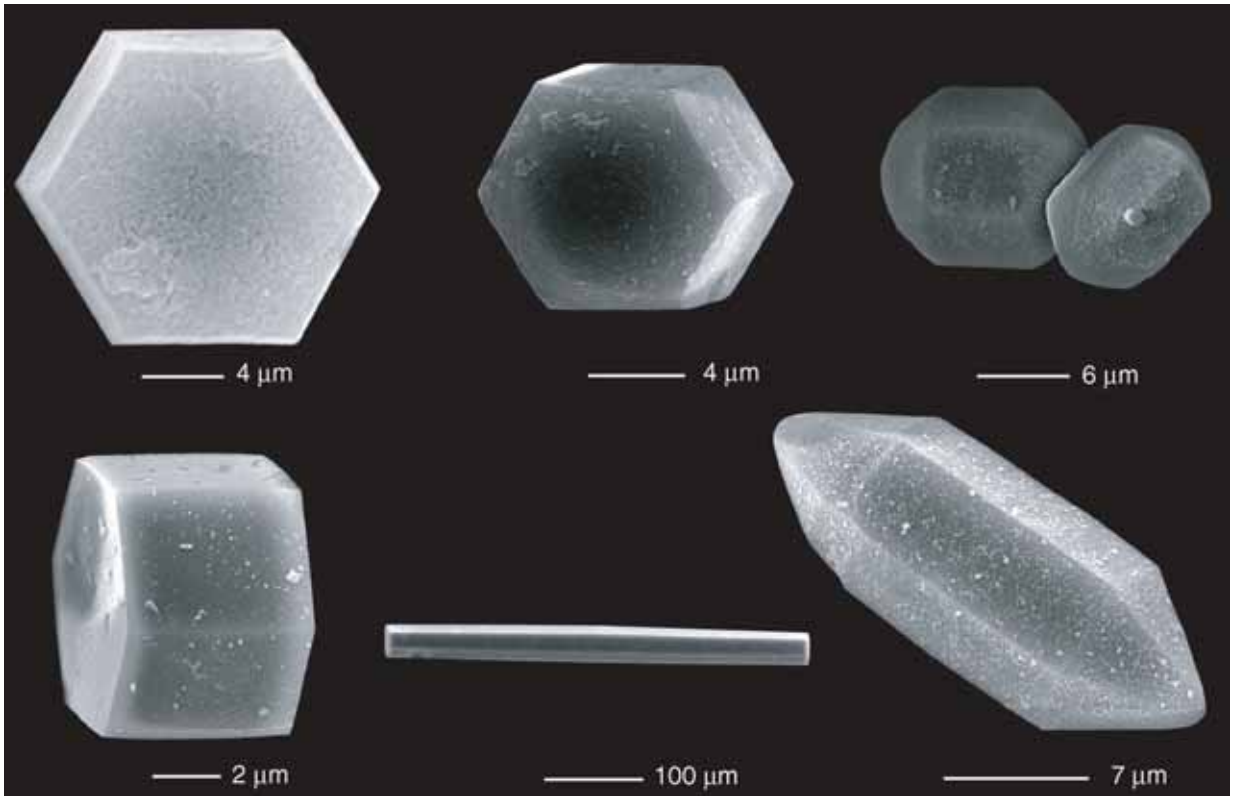


Abb. 2.10.: Typische $AlPO_4$-5-Kristallmorphologien, die durch Variation der Parameter bei der mikrowellenunterstützten Hydrothermalsynthese (Synthesezeit und Reaktionstemperatur) und durch Zugabe verschiedener Fluoridsalze entstanden sind.

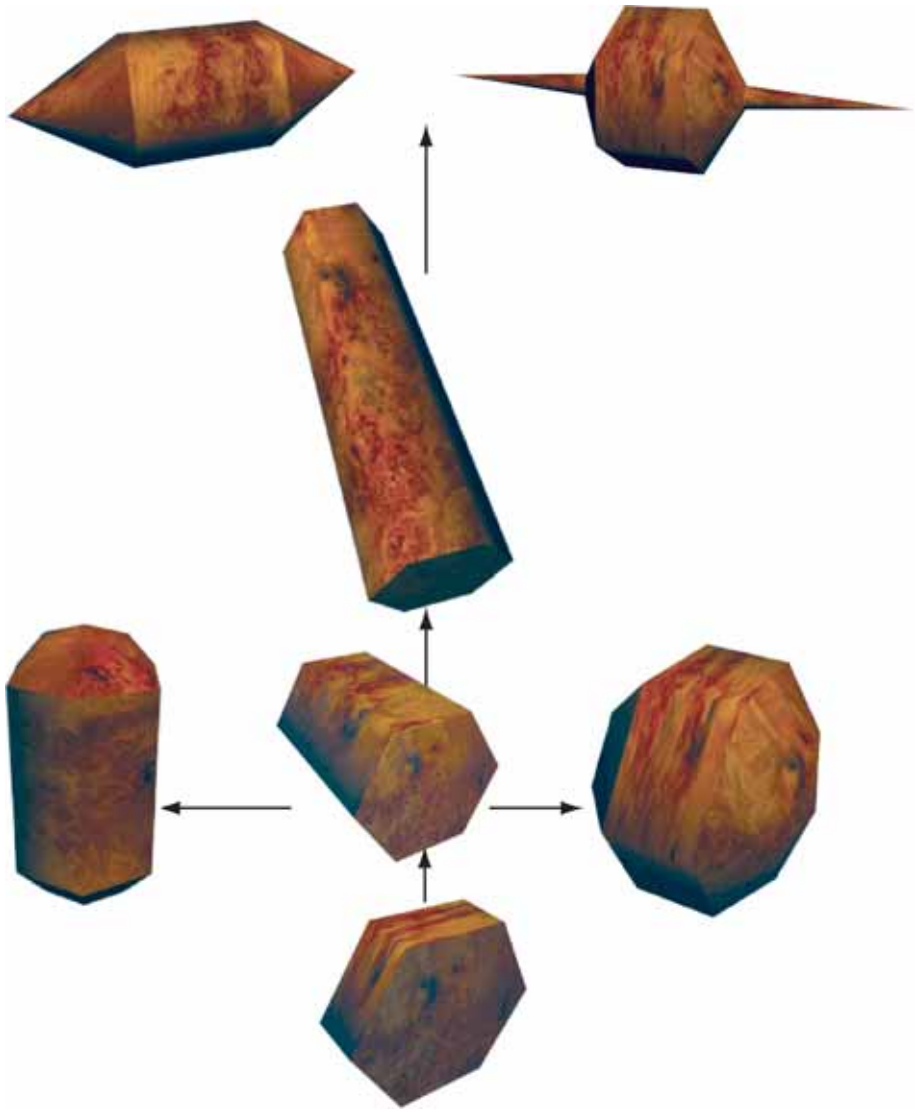


Abb. 2.11.: Erhaltene Wachstumsmorphologien bei der $AlPO_4$-5- und SAPO-5-Synthese, die man durch eine Vielzahl von Prozessparametern steuern kann.

2.3.2. Beladung der Molekularsiebe mit Farbstoffen

Der Bereich der anorganischen Wirtstrukturen wurde sehr stark geprägt durch die Synthese von Molekularsieben. Diese nanoporösen Kristalle können als Wirtmatrizen für eine Vielzahl von Gästen, wie z.B. einfache organische Moleküle, Farbstoffe, Polymere, Fullerene, Metallnanokristalle, Halbleiternanokristalle und Seltenerdionen, eingesetzt werden. Die Einkapselung der Gastspezies führt zu neuen Eigenschaften, die nur in Kombination auftreten. Der Einbau von Gastmolekülen und -ionen in der Wirtmatrix ist stark abhängig von den Eigenschaften des Gastes und kann durch vier verschiedene Methoden erfolgen [42, 43, 44]:

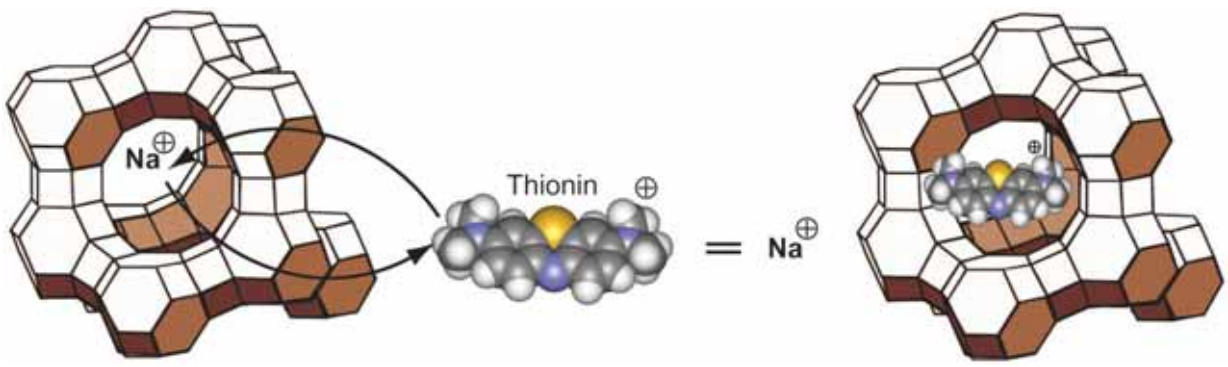


Abb. 2.12.: Ionenaustausch von Zeolith NaY mit Thionin [38, 41, 46].

- **Ionenaustausch:** Diese Beladungsmethode ist eingeschränkt auf die Beladung von anionischen Kristallgittern, die ein Gegenion zum Ladungsausgleich benötigen. Der Austausch erfolgt meist in wässriger Lösung und der Beladungsgrad kann über die Konzentration des Gastes, Temperatur und Anzahl der Austauschzyklen gesteuert werden. Ein Beispiel hierfür ist der Kationenaustausch zwischen dem Zeolithen NaY und Thionin. Die Anwendbarkeit des Ionenaustausches in $AlPO_4$-5-Kristallen ist aufgrund ihres elektrisch neutralen Gitters nicht möglich.

- **Adsorption:** Bei dieser Methode unterscheidet man zwischen Adsorption durch Diffusion aus der Flüssigphase und der Gasphase. Vorausgesetzt die Abmessungen der Gastmoleküle sind kleiner als die des effektiven Porendurchmessers des Molekularsiebes, lassen sich auch neutrale Moleküle mit dieser Methode einbringen. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass durch die hydrophoben bzw. hydrophilen Wechselwirkungen zwischen Gast, Wirt und Solvent keine homogene Beladungen und nur geringe Beladungsraten erzielt werden können [41, 47]. Des weiteren sind die Anforderungen an die Farbstoffmoleküle, wie Temperaturstabilität und hoher Dampfdruck, nur in wenigen Fällen erfüllt.

- **Kristallisationseinschluss:** Mit dieser Herstellungsmethode lassen sich Laserfarbstoffe und weitere Chromophorensysteme[6], deren Ausdehnung zu groß für das Porensystem ist, einbauen, was zu extraktionsstabilen Einlagerungen führt. Dabei werden die Farbstoffmoleküle dem Reaktionsgel beigemischt, welches beim Zusammenfügen der Einzelkomponenten (siehe Kapitel.2.3.1) aus dem während der Hydrothermal- bzw. Mikrowellen-Synthese die $AlPO_4$-5-Molekularsiebe entstehen. Es wird vermutet, dass sich die eingelagerten großen Chromophorensysteme nicht in den regulären Poren der Wirtsmaterialien befinden, sondern in sog. *Mesoporen*, die sich beim Kristallwachstum bilden. Auch hier gibt es bestimmte Bedingungen an das einzubauende Gastmolekül in Hinblick auf Löslichkeit, Temperaturstabilität und pH-Wert.
  Mit diesem Verfahren gelang es der Arbeitsgruppe von Prof. Schulz-Ekloff und Prof.

[6]Chromophore (= Farbträger) sind Atomgruppen, die die Farbigkeit hervorrufen.

D. Wöhrle von der Universität Bremen, sowie Prof. F. Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim, die $AlPO_4$-5 und SAPO-5 -Molekularsiebe mit Rhodamin BE50, Oxazin 1, Oxazin 170, Oxazin 750, Pyridin 2 und DCM zu beladen.

- **In situ-Synthese:** auch genannt *ship in the bottle -Synthese* ist eine weitere Beladungsmethodenvariante des Kristallisationseinschlusses, bei der die Synthese der Gäste im Molekularsieb stattfindet. Hier wird der Wirt praktisch als Reaktionskessel im Nanometermaßstab benutzt. Diese Methode basiert auf der Funktionalisierung der Gäste innerhalb der Porenmatrix und bietet somit den Gastmolekülen, die durch Diffusion eingeschränkt, oder die während der Hydrothermalsynthese abgebaut und nicht ins Innere des Porensystems eindiffundieren können, eine bessere Alternative.

2.3.3. Verwendete Farbstoffe

Die Chemie der Farbstoffe spielt eine wichtige Rolle bei der Synthese von beladenen Molekularsieben. Aus ihr hat sich die organische Synthese ursprünglich entwickelt, und das frühe kommerzielle Interesse an Färbemitteln hat die Entwicklung bedeutend beschleunigt. Selbst die Arzneimittelforschung hat ihre Anfänge in der Farbenchemie und ist Ende des 19. Jahrhunderts aus dieser hervorgegangen. Gegenwärtig finden viele organische Farbstoffe, die teilweise vor vielen Jahrzehnten entwickelt worden sind, als so genannte funktionelle Farbstoffe neue zukunftsträchtige Anwendungen. Durch ihre hohen optischen Nichtlinearitäten und die oftmals gute und mit Hilfe der Synthesechemie effizient optimierbare mechanische, thermische und (photo-)chemische Stabilität, sind sie geeignete Komponenten für optische und optoelektronische Bauelemente. Unter der Vielzahl der organischen Farbstoffe zeichnen sich einige wenige durch die Eigenschaft aus, unter Bestrahlung mit Licht selbst zu leuchten. Diese Lumineszenzerscheinung wurde von Stokes als Fluoreszenz bezeichnet. Eine wichtige Maßzahl zur Quantifizierung des Fluoreszenzvermögens eines Farbstoffs ist die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ, die den Quotienten aus der Anzahl der emittierten durch die Anzahl der absorbierten Photonen angibt.
Damit Fluoreszenzfarbstoffe mit der Kristallisationseinschluß-Methode in der Synthese von Molekularsieblaser eingesetzt werden können und um optimale optische Eigenschaften zu erhalten, sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Temperaturstabilität
- Gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln
- Positive Ladung
- Gute Photostabilität in der Wirtmatrix
- Große Stokes-Verschiebung (d. h. geringe Überlappung von Absorptions- und Emissionsspektrum um Reabsorption zu vermeiden)

- Hohe Fluoreszenzquantenausbeute $\phi(> 0.6)$
- Die Triplettlebensdauer sollte möglichst kurz sein, da der Absorber während eines Aufenthalts im Triplettzustand nicht für einen Emissionsvorgang zur Verfügung steht

Abb. 2.13 zeigt die Strukturformeln von den als aktive Lasermedien verwendeten Farbstoffen. Die Abläufe der Absorption, Emission und strahlungslosen Deaktivierung lassen sich gut an Hand des Jablonski-Diagramms darstellen (siehe Kap. 3). Das absorbierte Spektrum eines Farbstoffes hängt von mehreren Messgrößen, u. a. vom pH-Wert der Umgebung und von Chromophoren ab. In der klassischen Farbstofftheorie wurde die Kette mit den sich verschiebenden Doppelbindungen chromophore Gruppe genannt. Das Absorptionsverhalten und die Farbe des Farbstoffes wurde diesem *oszillierenden Dipol*, der sich durch die Ladungsverschiebung bildet, zugeschrieben. Die chromophore Gruppe wurde als molekulare Antenne gesehen.

Zur Erläuterung des Begriffs chromophore Gruppe betrachte man die beiden Grenzstrukturen des Laserfarbstoffs Rhodamin BE50 (Abb. 2.14), sie unterscheiden sich nur durch die Lage des dreiwertigen Stickstoffs. Die eine Form wird in die andere überführt, in-

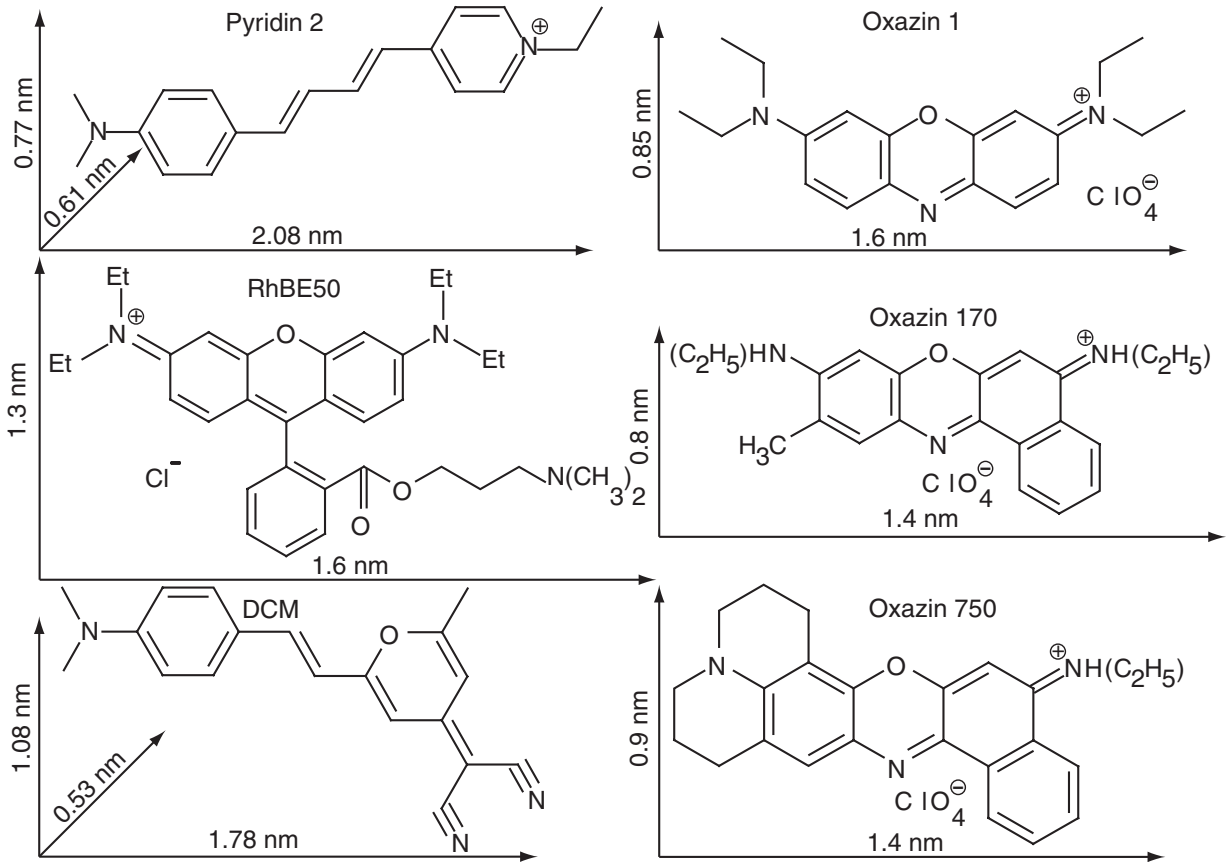


Abb. 2.13.: Struktur und Molekulardimension der Farbstoffe: Pyridin 2, Rhodamin BE50, DCM, Oxazin 1, Oxazin 170 und Oxazin 750 unter Berücksichtigung der van der Waals-Radien.

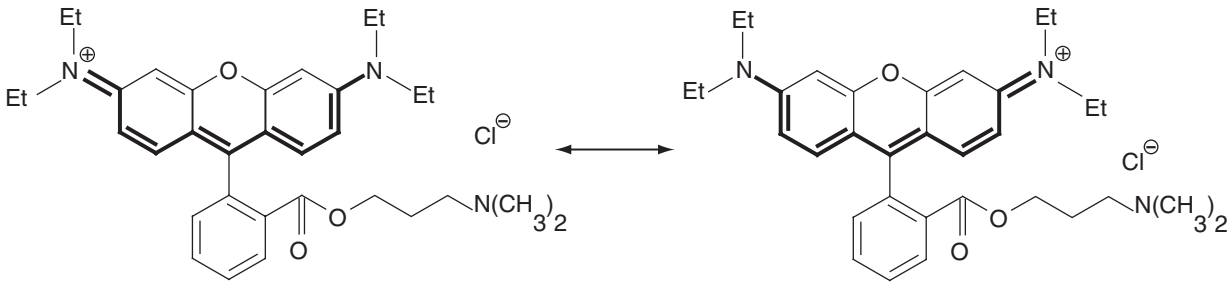


Abb. 2.14.: Strukturformeln der beiden Grenzzustände des Laserfarbstoffes Rhodamin BE50. Die Lage der chromophoren Gruppe ist in der Zeichnung hervorgehoben

dem ein Elektron von der einen zur anderen Seite des Moleküls entlang der konjugierten Kohlenstoffbindungen verschoben wird. Um die richtige Wertigkeit (4) der Kohlenstoffatome beizubehalten, verändert sich an den drei zusammenhängenden Ringen die Lage von vier der sechs Doppelbindungen (dies gilt natürlich auch für Oxazin 1, Oxazin 170 und Oxazin 750). In Wirklichkeit wird der Zustand nur durch die beiden Grenzzustände eingeschlossen. Das heißt, die Doppelbindungen der chromophoren Gruppe lassen sich nicht genau lokalisieren, vielmehr hat jedes an den Doppelbindungen beteiligte Elektron eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Kette. Diese Elektronen besetzen die π-Orbitale, deren Anzahl gleich der Anzahl der konjugierten Atome in der chromophoren Gruppe ist [48, 49].

Organische Verbindungen absorbieren hauptsächlich im UV-Bereich. Chromophore Gruppen bewirken eine erhöhte Delokalisierung der π-Elektronen und bewirken somit eine Absorption im sichtbaren Spektrum. Im Allgemeinen gilt: Je länger das konjugierte System ist, umso langwelliger ist das Absorptionsmaximum. Bei stark ausgeprägten Konjugationssystemen wird die Absorption schließlich bis in den sichtbaren Bereich verschoben; man erhält also farbige Substanzen bzw. Farbstoffe.

Der pH-Wert hat unterschiedliche Einflüsse auf die Farbe von organischen Verbindungen. H_3O^+- Ionen haben die Fähigkeit, das Absorptionsspektrum in den kurzwelligen, OH^-- Ionen in den langwelligen Bereich zu verschieben. Dies ist auf die unterschiedliche π-Elektronenstruktur von Kationen und Anionen zurückzuführen. Als Kationen haben Moleküle ein schwächeres und als Anionen ein stärker ausgebildetes π-Elektronensystem. Beim Anion sind somit mehr mesomere Zustände möglich, beim Kation weniger. Damit ist die benötigte Anregungsenergie bei Anionen geringer als bei Kationen, und sie absorbieren dadurch im langwelligen Bereich, wohingegen Kationen im kurzwelligen Bereich absorbieren. Dadurch haben viele Farbstoffe im sauren, bzw. alkalischen Milieu eine andere Farbe und werden als Indikatoren eingesetzt, da ihre Farbe bei bestimmten pH-Werten umschlägt. Eine Auflistung aller in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe mit deren chemischen Eigenschaften ist im Anhang A.1 zu finden.

2.3.4. Morphologische Eigenschaften

Das Ziel der Beladung war es, die ausgewählten Farbstoffe in die Kanäle der Wirtstruktur ($AlPO_4$-5 SAPO-5, und Zeolith L) einzubringen, ohne dabei die Morphologie der Kristalle zu beeinträchtigen. Es konnten nicht nur Farbstoffmoleküle deren Abmessungen (Pyridin 2, Coumarin 40) kleiner als die Hohlräume der Wirte sind eingebaut werden, sondern auch

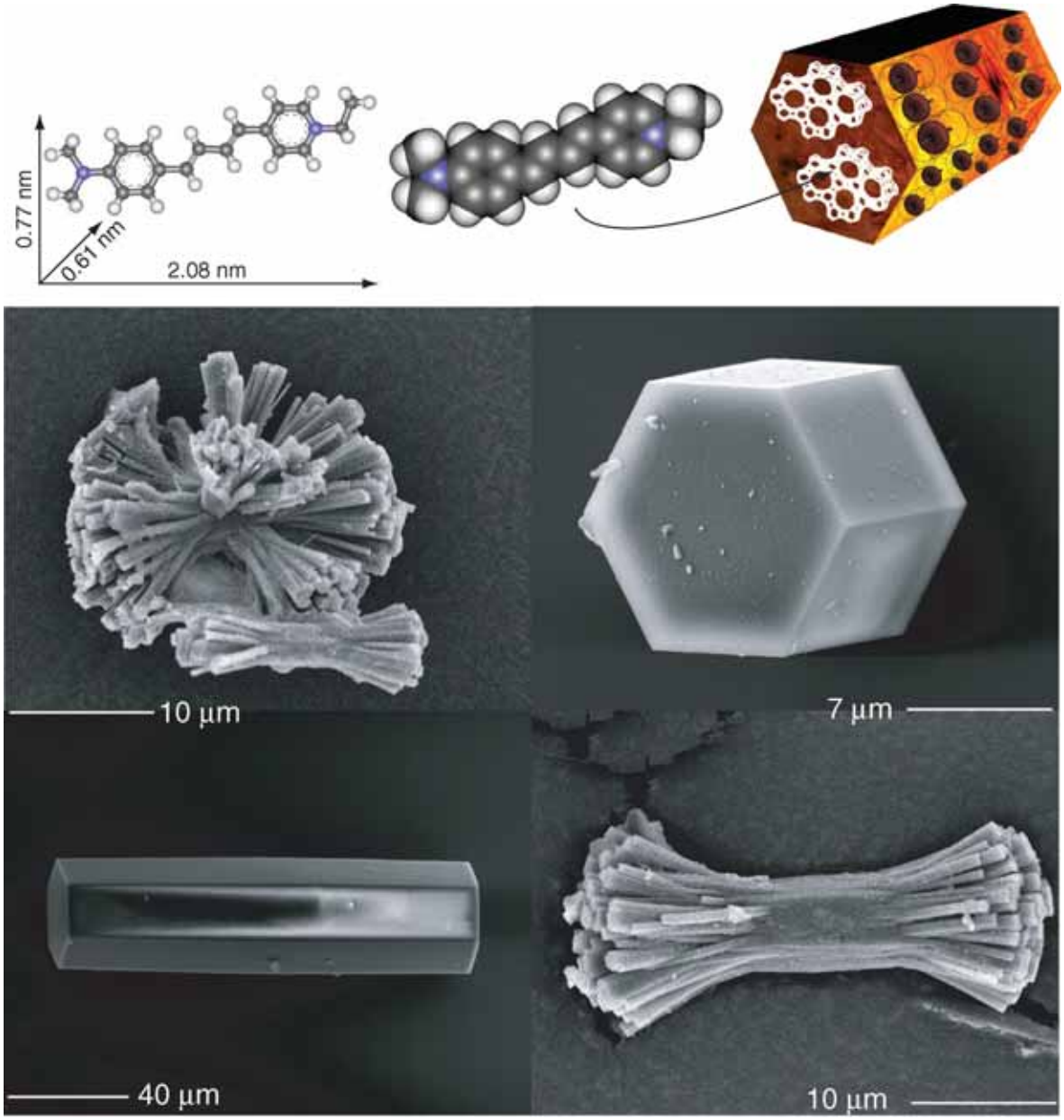


Abb. 2.15.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Pyridin 2-beladenen $AlPO_4$-5-Kristallen. Aufgrund der Größenverhältnisse, sind die Pyridin 2-Moleküle einzeln hintereinander in den Kanälen angeordnet und somit anisotrop eingebaut.

solche, die diese Größe übersteigen (DCM, Oxazin 1, Oxazin 170, Oxazin 750 und RhBE 50). Aus Molekulardynamik-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass sowohl Farbstoffe als auch Zeolithe bei Raumtemperatur starke Deformationsschwingen ausführen, die auch größeren Molekülen das Eindiffundieren in engen Kanälen erlauben. Dies ist durch Fluktuation der Molekülgröße und evtl. auch des Porendurchmessers möglich.
Bei der Auswahl der Gastmoleküle, die sich für den Einbau in die 1-dimensionalen Kanäle der Wirtsmaterialien $AlPO_4$-5, SAPO-5 und Zeolith L eignen, musste auf die Geometrie und die Dimension der Gastspezies geachtet werden.
Die organischen Substanzen wurden zudem nach dem Gesichtspunkt ihrer physikalischen

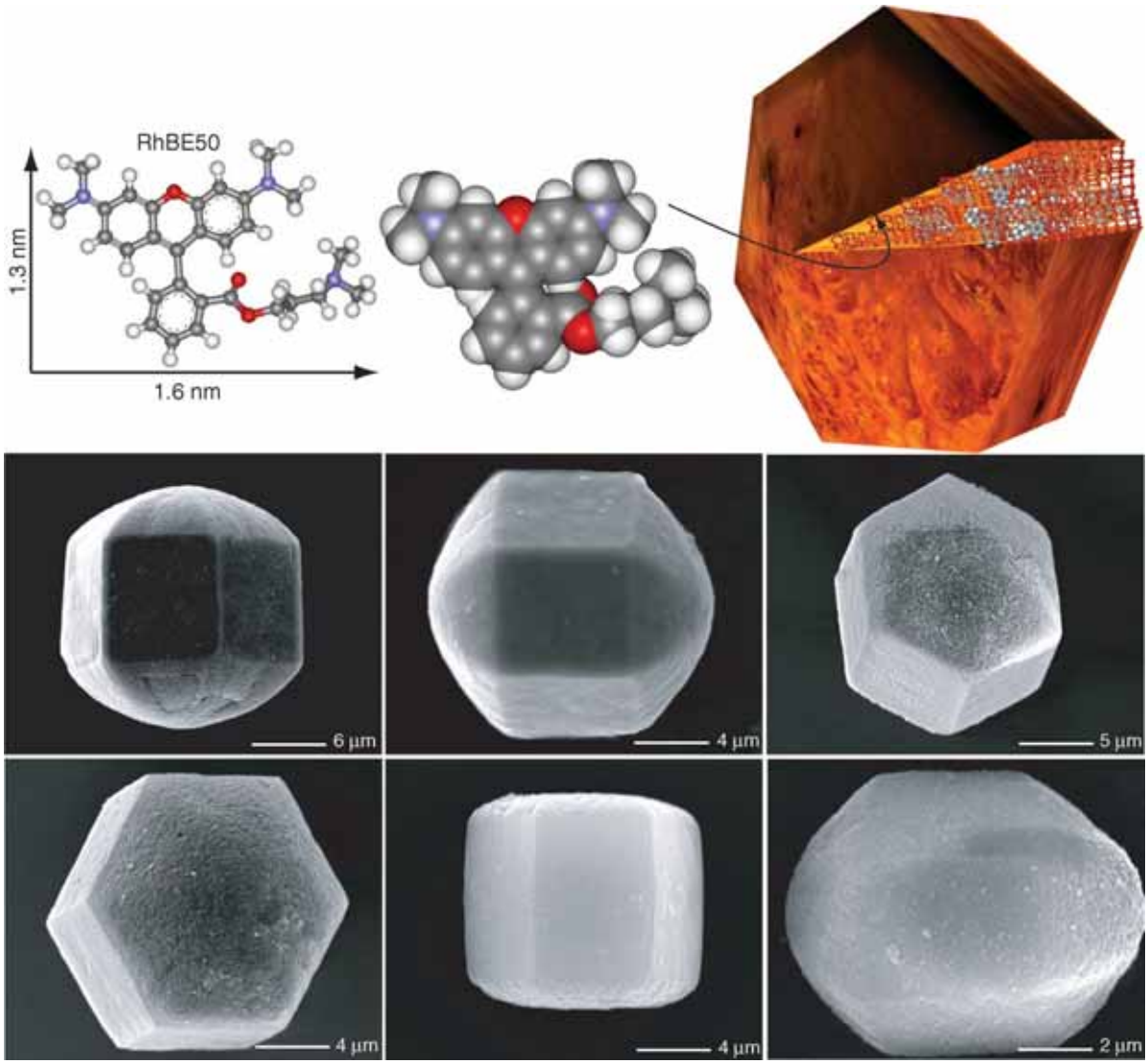


Abb. 2.16.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Rhodamin BE50-beladenen $AlPO_4$-5-Kristallen. Aufgrund der Größenverhältnisse, sind die Rhodamin BE50-Moleküle in defekte Bereiche (Mesopore) des Wirts eingelagert und sind somit isotrop eingebaut.

Eigenschaften ausgewählt, wobei das Hauptaugenmerk auf der Laseremission und den nichtlinearen optischen Eigenschaften lag. Entwurf und Synthese von Komposit-Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften setzen voraus, dass die molekularen Bausteine entsprechend funktionalisiert und orientiert in einen Festkörper eingebaut werden können [50]. Die In-situ-Beladung der $AlPO_4$-5-Kristalle erfolgte durch Lösen des jeweiligen Farbstoffs in Ethanol und Zugabe zum Synthesegel.
Unter günstigen Bedingungen lieferten Synthesen in Gegenwart von Pyridin 2, Rhodamin BE50, Oxazin 1 und DCM, einen relativ hohen Anteil an homogenen Kristallitgrößenverteilungen mit ungestörter hexagonaler Morphologie (siehe Abb. 2.15 bis Abb. 2.19).
Wie man aus den REM-Aufnahmen feststellen kann, scheint die Dimensionsgröße der Gastmoleküle nur in geringem Maße die Morphologien zu beeinflussen, vielmehr ist die Erhöhung der Fabstoffkonzentration und die starken Wechselwirkungen zwischen den statischen Dipolen der Farbstoffe und $AlPO_4$-5-Netzwerke, sowie Synthesebedingungen verantwortlich für das Auftreten von Störungen und Nebenphasenbildungen.
Die Kristallisationseinschluß-Synthese erscheint besonders geeignet für den Einbau von

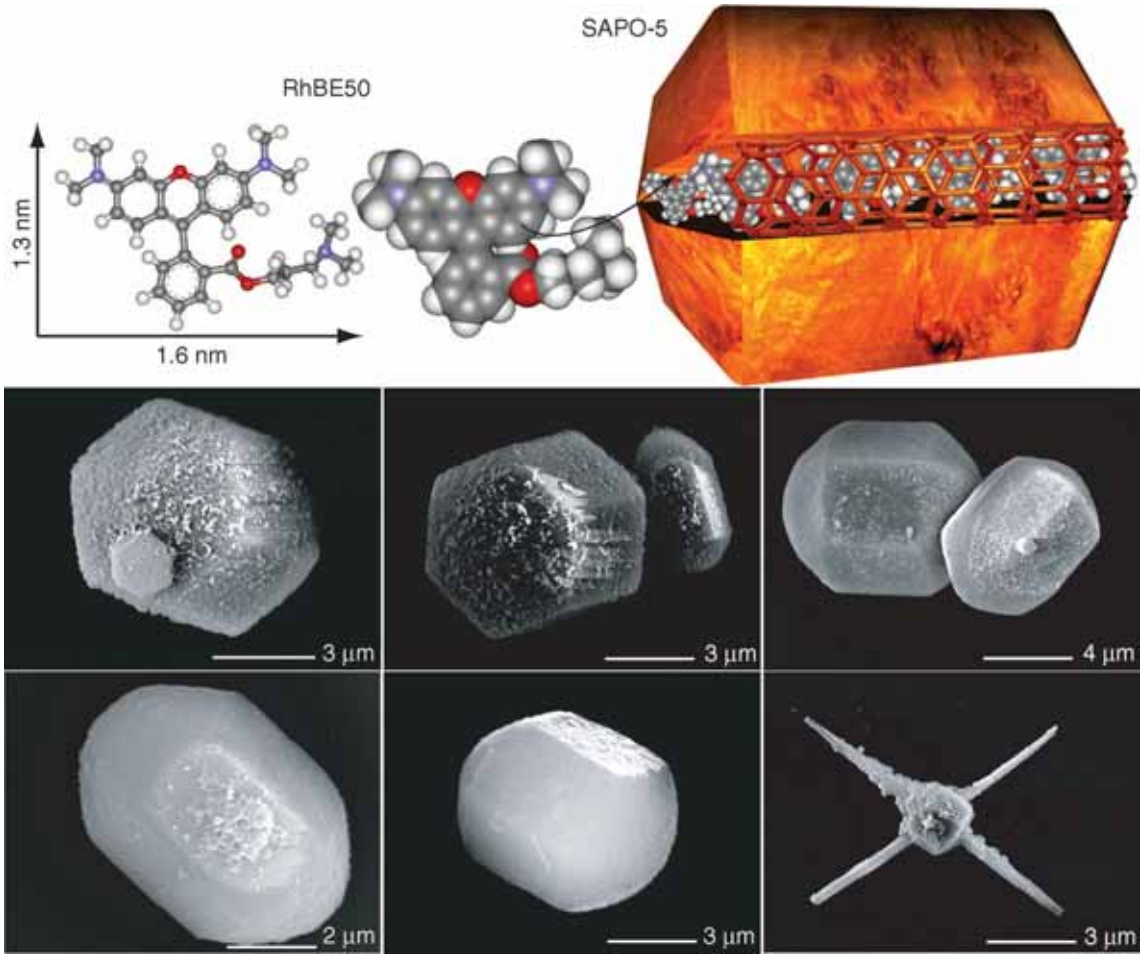


Abb. 2.17.: REM-Aufnahmen von mit Rhodamin BE50-beladenem SAPO-5.

übergroßen Chromophorensystemen (wie z.B Rhodamin BE50, Oxazin 1, Oxazin 170 und Oxazin 750), da trotz hoher Beladungsraten, eine Erhaltung der Kristallinität der Wirtstruktur in ihrer Gesamtheit entstand. Es wird vermutet, dass diese übergroßen Farbstoffmoleküle nicht in den regulären Kanälen des $AlPO_4$-5-Wirtskristalls eingeschlossen sind, sondern in Mesoporen, die während der Synthese entstehen. Während die kleinen Gastmoleküle (Pyridin 2, DCM und Coumarin 40) definierte Positionen haben und nahezu perfekt entlang der $AlPO_4$-5-Kanäle ausgerichtet sind, werden die größeren isotrop eingelagert.
Mit Hilfe der Polarisationsspektroskopie konnte geklärt werden, welche Auswirkung die Gastmolekülgröße auf die Anisotropie bzw. Isotropie bewirkt (siehe Kap. 4).
Die bisher aus der Mikrowellensynthese erhaltenen, farbstoffbeladenen $AlPO_4$-5-Kristalle

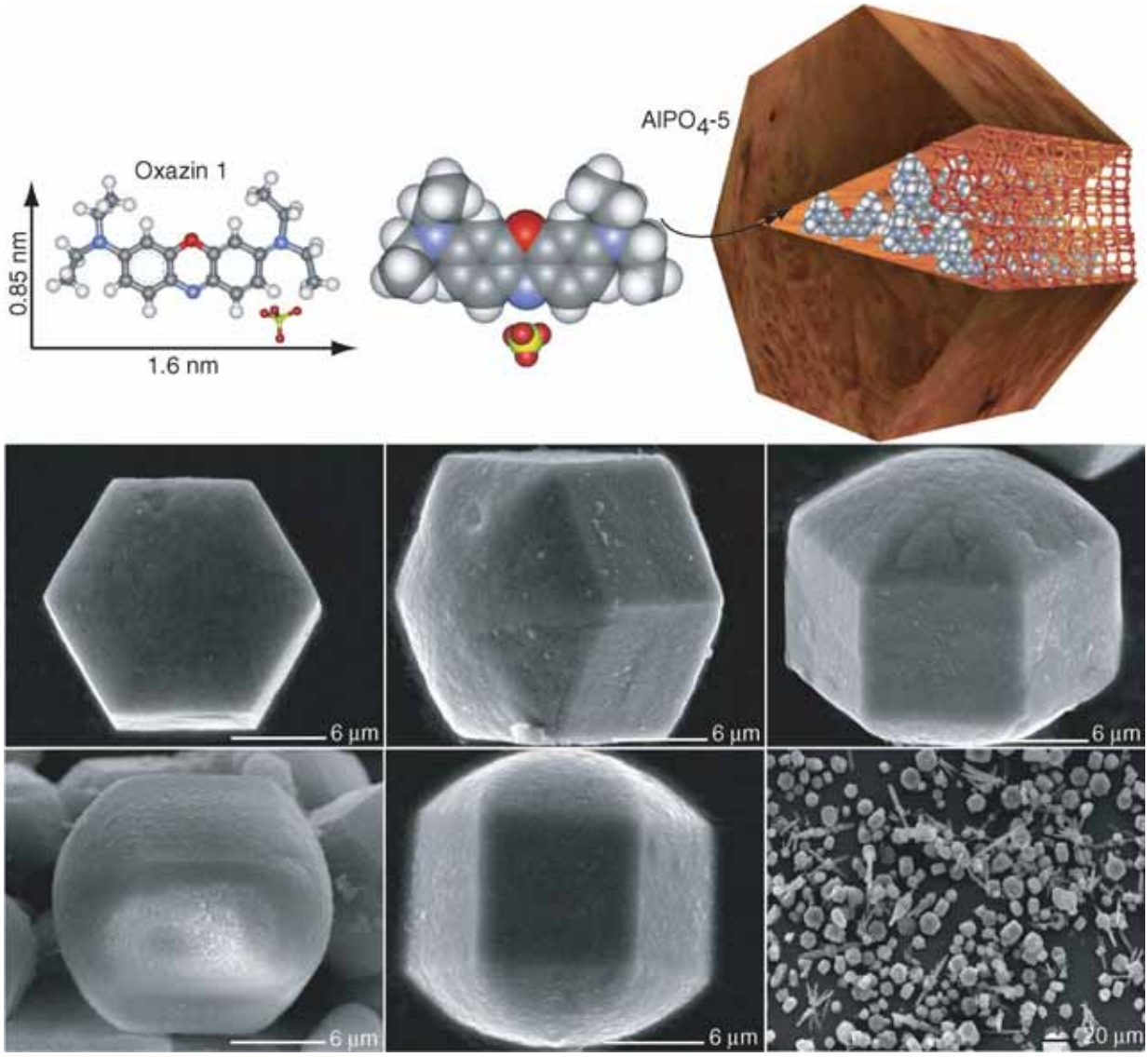


Abb. 2.18.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit Oxazin 1-beladenem $AlPO_4$-5.

besitzen eine glatte hexagonale, tonnenförmige oder kegelförmige Morphologie, mit einer Schlüsselweite von 3 bis 15 µm und einer Länge von bis zu 20 µm. Im Gegensatz zur Mikrowellensynthese erhält man mit der Hydrothermalsynthese sehr große Kristalle mit Schlüsselweiten bis 80 µm und Längen bis zu 600 µm.

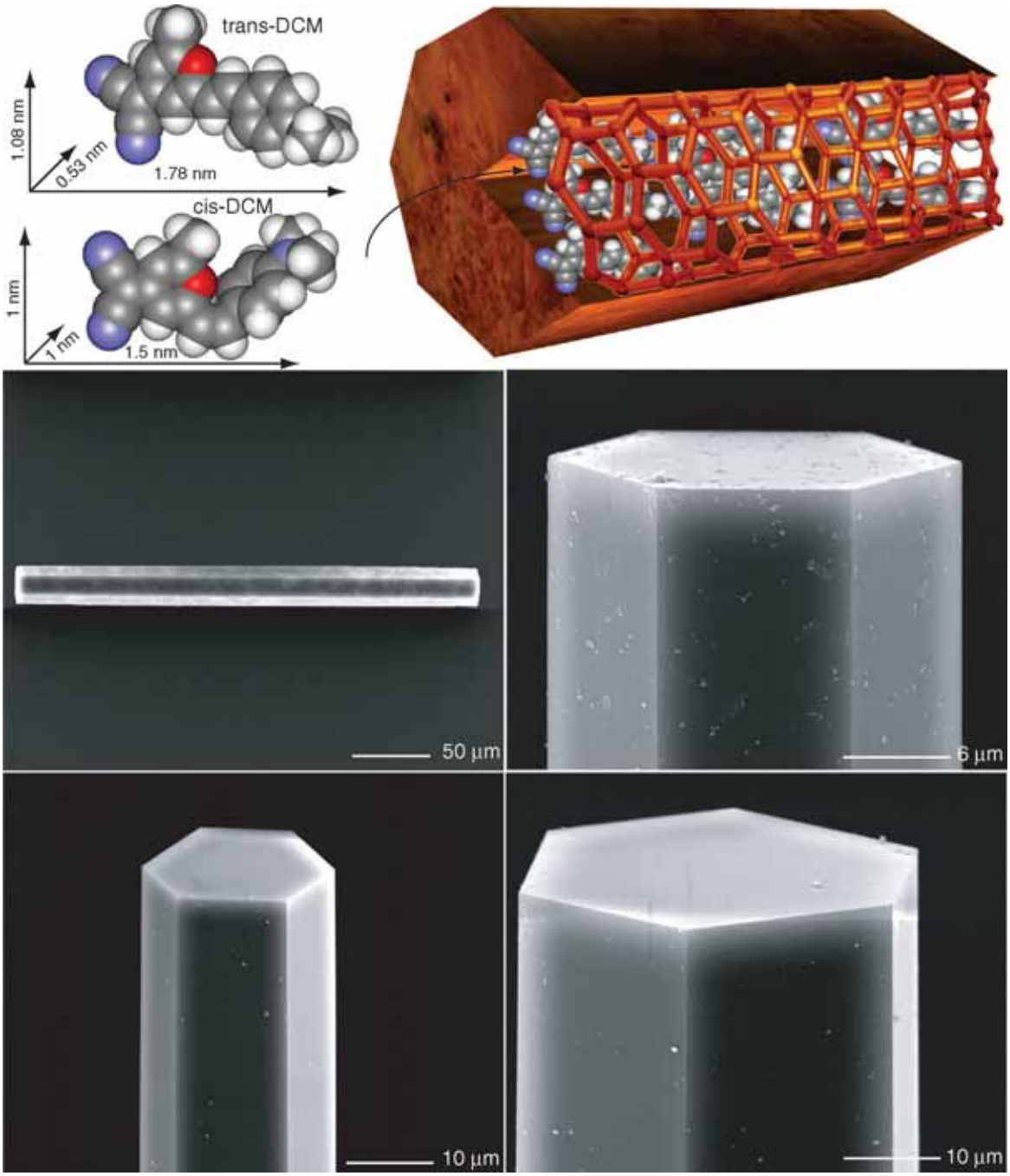


Abb. 2.19.: Oben: Moleküldimensionen von DCM in der Konformation trans und cis. Unten rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von DCM beladenen $AlPO_4$-5-Kristallen.

2.4. Zeolith L Molekularsieb

Pflanzen sind Meister in der direkten Umwandlung von Sonnenlicht in Energie. Bei der Energieumwandlung in dem raffinierten Antennensystem des Blattes, übernehmen die grünen Chlorophyllmoleküle die Weiterleitung des Sonnenlichtes. Analog zu den photophysikalischen Eigenschaften biologischer Systeme, wurden künstliche Systeme auf Zeolith L-Basis, welche die Funktion des Antennensystems im Blatt der Pflanze übernehmen, mit Farbstoffmolekülen beladen. Durch die gezielte Einsortierung der Farbstoff-Moleküle in die Kanäle der Zeolith L-Minikristalle, können diese ihre Energiepakete durch Energietransfer von Molekül zu Molekül weiterreichen. Durch die Verwendung verschiedener aufeinander abgestimmter Farbstoffmoleküle, lässt sich die absorbierte Energie in eine bestimmte Richtung leiten. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Zeolith L/Oxonine-Komposite, wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Calzferri synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

2.4.1. Struktur und Eigenschaften

Die Kristallstruktur von Zeolith L wurde zum ersten mal von Barrer and Villiger [51] bestimmt. Zeolith L ist ein kristallines Alumosilikat, bei dem SiO_4- und AlO_4--Tetraeder zu eindimensionalen Kanälen in hexagonaler Anordnung verknüpft sind. Das Gerüst von Zeolith L setzt sich aus alternierenden doppelten Sechsring-Prismen und sogennanten Cancrinite-Käfigen(ϵ-Käfig) zusammen. Das Ergebnis ist ein eindimensionales Porensystem

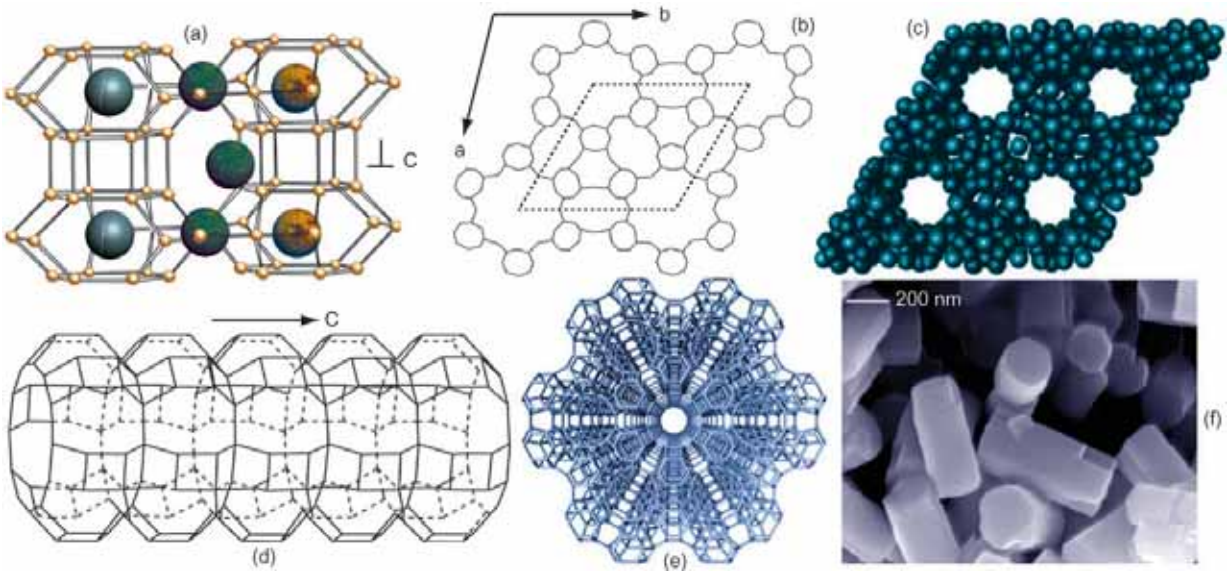


Abb. 2.20.: Zeolith L Struktur [52]: a) Ausschnitt mit den möglichen Positionen der Kationen. b) Aufsicht senkrecht zur c-Achse. c)Draufsicht mit der van der Waals Darstellung. d) Seitenansicht des Kanals entlang der c-Achse. e) Die Projektion entlang der c-Achse zeigt die 7 Hauptkanäle. f) REM-Aufnahme der Zeolith L Kristalle.

entlang der c-Achse, welches einen Durchmesser von 0.71 nm besitzt. Die Hauptkanäle sind mit nicht planaren 8er-Ringen verbunden, die ein zweidimensionales Kanalsystem mit einer Ringöffnung von 0.15 nm bilden. In Zeolith L beträgt das Si/Al-Verhältnis 3.0, und die Gerüste sind elektrostatisch positiv geladen aufgrund der Präsenz von Al-Atomen. In Abbildung 2.20 ist die Struktur des Zeolith L, sowie die Positionen der ladungskompensierenden Kationen dargestellt. Das Syntheseprinzip von Zeolith L wurde in zahlreichen Publikationen und Patenten dokumentiert [53, 54, 55, 56].
In der Zeolith-Literatur ist die Gel-Komposition beschrieben als:

$$[aK_2O - bAl_2O_3 - cSiO_2 - dH_2O] \tag{2.3}$$

Durch die Feineinstellung der Parameter (a, b, c, d) lassen sich Zeolith-L-Materialien im Größenbereich von 30 bis 3000 nm synthetisieren.

2.4.2. Beladung mit Oxonin

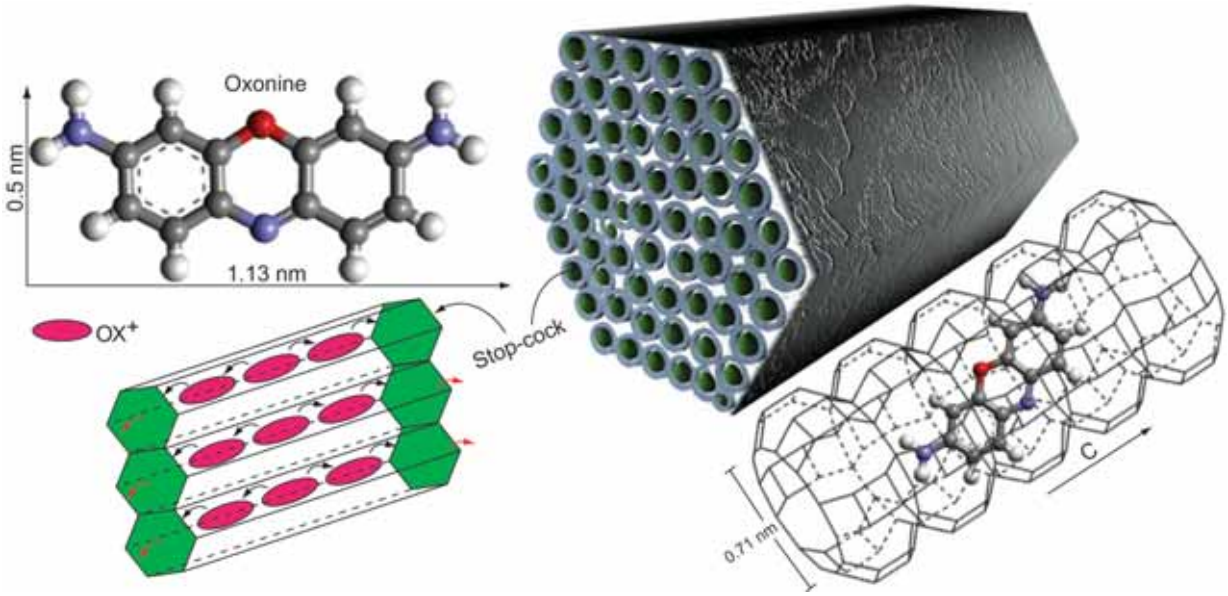


Abb. 2.21.: Beladung der Zeolith L-Kristalle mit Oxonin: die Oxonin Farbstoffe mit ihren kleinen Dimensionen von 0.5 × 1.13 nm können sehr gut in die Kanäle von Zeolith L(Durchmesser 0.71 nm) passen, ohne dabei aufeinander zu gleiten. Zusätzlich zeigt die Abbildung die ausgerichtete Organisation der Oxonin- bzw. Pyronin-Farbstoffmoleküle innerhalb der Kanäle.

Der Einbau von Oxonin-Farbstoffmolekülen in die Zeolith L-Kanäle erfolgte durch Ionenaustausch aus der Flüssigphase [54, 57]. Dabei wurden die Farbstoffe und die Zeolith L-Kristalle in einem Ultraschallbad gelöst und anschließend erhitzt. Dadurch wird ein quantitativen Transfer der Farbstoffmolekülen von der Lösung in den Kanälen der Wirtskristall ermöglicht. Durch die Kontrolle der Farbstoffkonzentration in der Lösung und die Austauschdauer, kann der Grad der Beladung in den Kristallen genau eingestellt werden.

Die Öffnungen der Kanäle, von den so beladenen Kristallen, wurden danach mit einem zweiten Molekül aus der Gasphase verschlossen (Abb. 2.21). Dabei dienen die Propfen-Moleküle nicht nur zum Schutz der Kanäle vor der Eindiffusion von Wasser, Sauerstoff etc., sondern sie sind in der Lage, das einfallende Licht an die Oxonin-Farbstoffmoleküle weiterzuleiten. Das aufgenommene Licht kann aber von den Oxonin-Molekülen nicht zurückgesendet werden, sondern wird weiter nach außen an den Deckflächen der Kristalle als rotes Licht abgestrahlt [58].
Die Zeolith L/Oxonin-Komposite haben eine zylindrische Morphologie. Die Anzahl der Kanäle, die mit der c-Achse des hexagonalen Gitters zusammenfallen, ist gegeben durch: $1.07 \cdot r^2$, wobei r den Radius der Kristalle in nm bezeichnet. Die Länge einer Elementarzelle entlang der c-Achse beträgt 0.75 nm. Somit lässt sich die Anzahl der Kanäle und Elementarzellen in einem Kristall abschätzen. Beispielsweise enthält ein Kristall mit 1 μm Durchmesser und 2 μm Länge rund 268 000 parallel liegende Kanäle zu je 2700 Elementarzellen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Komposit-Kristalle wurden mit folgenden Oxonin-Besetzungswahrscheinlichkeiten hergestellt: p_{ox}= 0.1, 0.03 und 0.06. Wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit p definiert ist als:

$$p = \frac{\text{Anzahl der besetzten Stellen}}{\text{Anzahl der verfügbaren Stellen}} \tag{2.4}$$

Abbildung 2.22 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kristalle. Aufgrund ihrer kleinen Größe bilden die Kristalle ein Aggregat, in dem sie zusammenklumpen und sich nur sehr schwer auseinander bringen lassen. Im ersten Bild ist ein solches Agglomerat zu sehen. Diese haben typische Größen im Bereich weniger Mikrometer. Die Einzelkristallite sind aber tatsächlich etwa 300 nm groß.
Die optische Charakterisierung dieser Komposit-Materialien wird im nächsten Kapitel ausführlich behandelt.

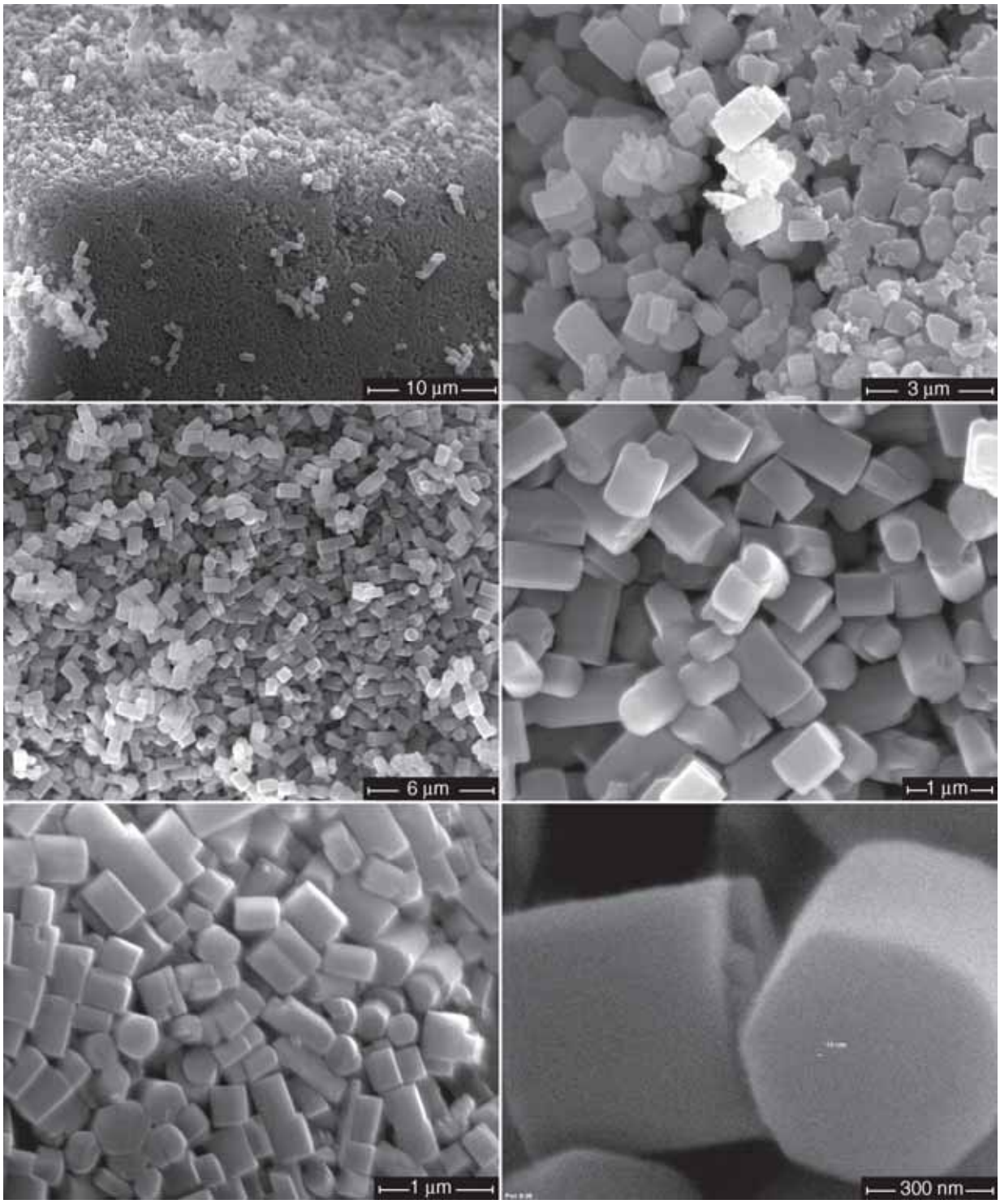


Abb. 2.22.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zeolith L/Oxonin-Kompositen. Die Kristalle zeigen eine hexagonale Morphologie mit abgerundeten Ecken und haben eine Länge L: 300 nm $\leq$ L $\leq$1.5 μm und Durchmesser zwischen 200 und 600 nm.

2.5. Nd-haltige Wolframat-Sodalithe

Zeolithe zeichnen sich auch als interessante Wirte für die seltenen Erdionen ab. In jüngster Zeit wurden Lumineszenz-Quantenausbeuten im UV und im sichtbaren Bereich zwischen 50% und 100 % realisiert [59, 60]. Basierend auf Lumineszenz-Aktivierungen von dotierten Sodalithen mit Nd^{3+} und Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, welche unerwartet NIR-Emission und *Upconversion*-Phänomene zeigten, sollen Seltenerd-NIR-Mikrolaser realisiert werden. Die Kombination der Eigenschaften einer großen selektiv wirkenden nanoporösen Struktur in Zusammenhang mit den elektrischen, elektronischen und photonischen Eigenschaften der Seltenerdionen ist für Industrie und Wissenschaft gleichermaßen von großem Interesse.

2.5.1. Struktur und Eigenschaften

Das namengebende Mineral der Sodalithgruppe hat die ideale chemische Zusammensetzung $Na_8[Si_6Al_6O_{24}]Cl_2$. Die Sodalith-Gruppe umfasst zahlreiche Minerale, welche sich schematisch in der allgemeinen Formel: $A[B/CSiO_4]_6$ zusammenfassen lassen. Das Bauprinzip dieses Minerals wurde bereits 1930 von Pauling beschrieben [61] und soll hier kurz dargelegt werden. Die Silizium- und Aluminiumatome sind tetraedrisch durch Sauerstoff koordiniert (= T-Position). Diese TO_4-Tetraeder sind über gemeinsame Ecken zu Ringen aus vier Tetraedern verknüpft. Je sechs dieser 4er-Ringe sind den Flächen eines Würfels entsprechend zueinander angeordnet und wiederum durch gemeinsame Tetraederecken verbunden. Das Resultat ist eine Gerüststruktur, deren topologische Symmetrie die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ ist. Innerhalb des Gerüstes liegen relativ große Käfige, deren Begrenzung durch sechs 4er-Ringe entsprechend den Flächen des Würfels und acht 6er-Ringe (= Ringe aus sechs TO4-Tetraedern) gebildet wird; jeder 4er- und 6er-Ring gehört zu zwei Käfigen, so dass diese die gesamte Kristallstruktur ausfüllen. Jede der etwa 9 x 9 x 9 großen Elementarzellen enthält zwei dieser Käfige. Innerhalb der Käfige liegen große Anionen, wie zum Beispiel Cl^- beim Sodalith. Die Kationen, hier Na^+, liegen innerhalb der 6er-Ringe [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68].

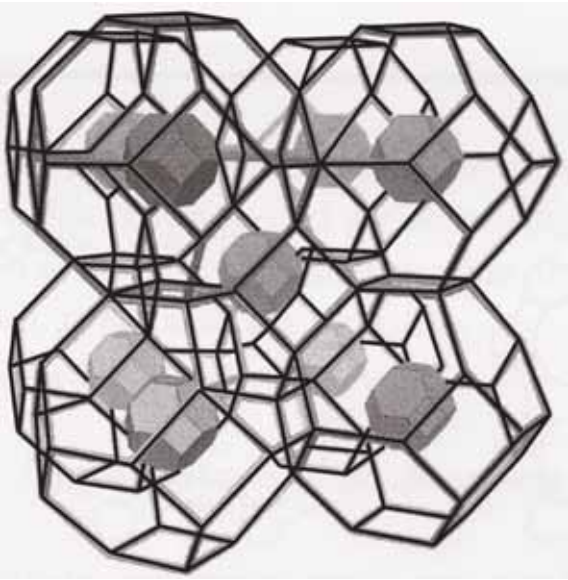


Abb. 2.23.: Die Gerüststruktur der Sodalithe: die Si- und Al-Atome liegen auf den Ecken, die O-Atome nahe der Kantenmitten

Die gebräuchliche Nomenklatur der Aluminatsodalithe verwendet als Kurzbezeichnung ein Symbol der Form MAX. In diesem Symbol gibt M das in den 6er-Ringen liegende Kation an, A steht für Aluminium und X gibt das Anion im Käfig an. Für M und X wird der

Anfangsbuchstabe des jeweiligen Elementes oder, wenn dieser bereits vergeben ist, das Elementsymbol verwendet. Als Beispiel ist für folgende Aluminatsodalithe ein solches Symbol etabliert [69]:

. CAW $\rightarrow Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$

. CACr $\rightarrow Ca_8[Al_{12}O_{24}](CrO_4)_2$

. SAM $\rightarrow Sr_8[Al_{12}O_{24}](MoO_4)_2$

Für die in dieser Arbeit untersuchten neuen synthetisierten Aluminatsodalithe ist noch kein Kurzsymbol etabliert. Die modifizierten Sodalith Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. U. Kynast synthetisiert [70, 71]. Die Voruntersuchung der Syntheseprodukte wird vorwiegend mit Hilfe der Rasterelektronen- und Kathodolumineszenz-Mikroskopie durchgeführt.
Abbildung 2.24 zeigt einige REM-Aufnahmen von Nd-haltigen Wolframat-Sodalithen. Es ist zu erkennen, dass die etwa 50 bis 100 µm großen Aggregate aus kleinen Teilchen mit Größen um 5 µm aufgebaut sind. Dieser Befund ist typisch für alle synthetisierten Sodalithe. Polarisationsoptisch lassen sich darüber hinaus keine weiteren Erkenntnisse erzielen, da es durch das Fehlen von Kristalliten ausreichender Güte nicht möglich war, das Auftreten einer Doppelbrechung festzustellen oder auszuschließen. Die optischen Untersuchungen an diese Komposit-Materialien werden im Kapitel 4 vorgestellt.

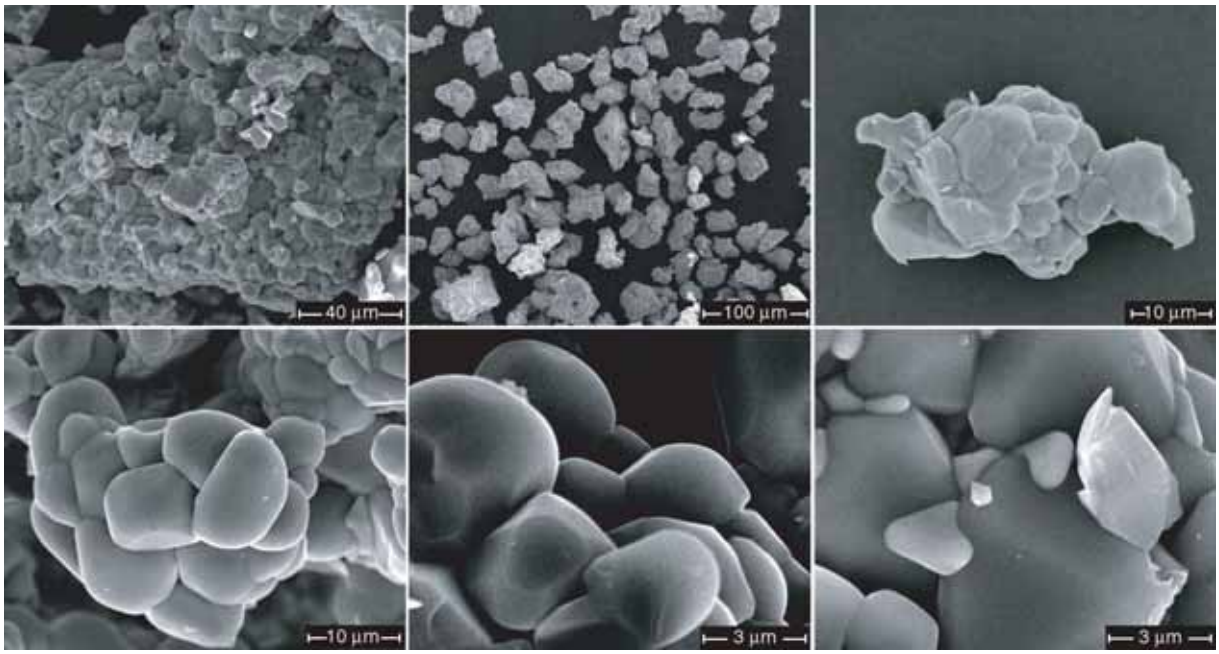


Abb. 2.24.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Nd-Wolframat-Sodalithen ($[Nd_4(Al_8Si_4O_{24})(WO_4)_2]$) aus Hochtemperatur-Synthese(1000°C). Man erkennt, dass die Kristalle Agglomerate bilden. Diese haben typische Größen im µm-Bereich.

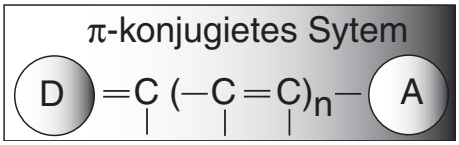
3. Photoprozesse farbstoffdotierter Molekularsiebe

Der Einsatz von Wirtsmaterialien als Matrix für organische Farbstoffe zeichnet sich durch eine gute Verträglichkeit und geringe Herstellungskosten gegenüber den klassischen Farbstofflasern aus. Gastmoleküle, die in Molekularsiebkanälen eingelagert werden, zeigen oft eine erhöhte thermische und chemische Stabilität gegenüber Lösungen [72]. Besonders die Photostabilität organischer Farbstoffmoleküle spielt für nahezu alle Anwendungen eine entscheidende Rolle. Eine geringe Photostabilität führt zu so genannten „Photobleaching“ -Prozessen, die auf die irreversible Zerstörung der organischen Moleküle zurückzuführen sind. Besonders die oxidative Zerstörung von Farbstoffen durch Luftsauerstoff ist eine wichtige Reaktion in Photobleaching-Prozessen. Der Einfluss von anorganischen Wirtsmaterialien auf die Photostabilität von Gastspezies ist ein aktuelles und vieldiskutiertes Problem. Dieser Prozess kann beeinflusst werden, z.B. durch die Einkapselung der Farbstoffe in die Molekularsiebkanäle, um eine Diffusionsbarriere für die angreifenden Umgebungsreaktanten zu bilden. Die Zerstörungsmechanismen finden ihren Ursprung in den elektronisch angeregten Zuständen des Farbstoffmoleküls. Zum besseren Verständnis dieser Mechanismen werden hier die möglichen Übergänge zu den angeregten Zuständen eines am Fluoreszenz- bzw. Lasingprozeß beteiligten Farbstoffmoleküls erläutert.

3.1. Photoprozesse in Laserfarbstoffen

Das Absorptionsspektrum eines Farbstoffes hängt von mehreren Messgrößen, u.a. vom ph-Wert der Umgebung und von Chromophoren ab. Dabei wird bei den organischen Farbstoffen die Lichtabsorption, also die Farbe, hauptsächlich durch die π-Elektronenstruktur bestimmt. Organische Verbindungen absorbieren hauptsächlich im UV-Bereich. Durch die Chromophore-Gruppen[1] (z. B. -NO_2, -C≡N, -N=N-, -N=O), die als Elektronenakzeptoren dienen können, wird eine erhöhte Delokalisierung der π-Elektronen bewirkt, was dazu führen kann, dass die Anregungsenergie von den Molekülen geringer wird und die Absorption im längerwellige Bereiche verschoben ist. Die Farbverstärkung wird durch Substituenten, die freie Elektronenpaare (Elektronendonatoren wie -OH, -NH_2, -NHR, -N=O, -OCH_3) besitzen, bewirkt. Man nennt sie Auxochrome (Farbverstärker). Organische Farbstoffe absorbieren Licht im sichtbaren Bereich nur dann, wenn sie mindestens drei mesomeriefähige

[1] auch genannt Farbträger oder Antiauxochrome



konjugierte Doppelbindungen enthalten.
Die Absorptionswellenlänge ist sowohl von der Zahl der Doppelbindungen als auch deren geometrischer Anordnung abhängig [73, 74].
Es gibt vier verschiedene mögliche Auswirkungen auf den Farbstoff, wenn Licht auf ihn fällt:

- Die Lichtenergie wird in Form von Wärme abgestrahlt (der Gegenstand erscheint schwarz)
- Die Lichtenergie wird in chemische Energie umgewandelt. Der Farbstoff wird dadurch zerstört, so dass derartige Farbstoffe in der Färbetechnik unbrauchbar wären.
- Die Lichtenergie wird vom Farbstoff in Form von chemischer Energie auf andere Stoffe übertragen (z.B. die Wirkung des Chlorophylls bei der Photosynthese)
- Der Farbstoff fluoresziert, d.h. er strahlt die Lichtenergie anderer Wellenlängen wieder aus.

Für die in dieser Arbeit eingesetzten Farbstoffe ist der vierte Punkt von besonderer Bedeutung für die spektroskopischen Eigenschaften der Wirt/Gast-Materialien.
Mit Photoprozessen werden physikalische und chemische Änderungen von Farbstoffmolekülen bezeichnet, die durch die Absorption eines Photons verursacht werden. Ausgang der Photoprozesse sind die elektronisch angeregten Zustände der Farbstoffmoleküle, die durch Lichtabsorption bevölkert werden. Die elektronischen Zustände eines Moleküls werden nach dem Gesamtspin S der Elektronen bzw. der damit verbundenen Multiplizität $M = 2 \cdot S + 1$ klassifiziert. Zustände mit $S = 0$ heißen Singulettzustände, Zustände mit $S = 1$ werden Triplettzustände genannt. Dipolübergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen sind verboten, da für diese Übergänge ein Umklappen des Elektronenspins erforderlich ist. Diese Auswahlregel gilt nicht streng und die Wahrscheinlichkeit des Übergangs Singulett - Tripplet wächst mit zunehmender Spin-Bahn-Kopplung [49]. Die Gesamtenergie des Moleküls erhält man aus der Summe der Einzelenergien durch die Rotationsanregung, durch die Schwingungsanregung und durch die Elektronenanregung.
Die Abläufe der Absorption, Emission und strahlungslosen Deaktivierung lassen sich gut an Hand des Jablonski-Diagramms (Abbildung. 3.1) darstellen. Durch Absorption eines Photons, dessen Energie der Differenz von End- und Anfangszustand entspricht, kann das Molekül angeregt werden. Da die Absorption von Licht den Elektronenspin in erster Näherung nicht umkehren kann, findet ein Übergang von S_0(elektronischer Grundzustand im Singulett-Zweig) nach S_1(erster angeregter Zustand im Singulett-Zweig) statt, der bei tiefen Temperaturen im Schwingungsgrundzustand von S_0 beginnt und, je nach Energie des

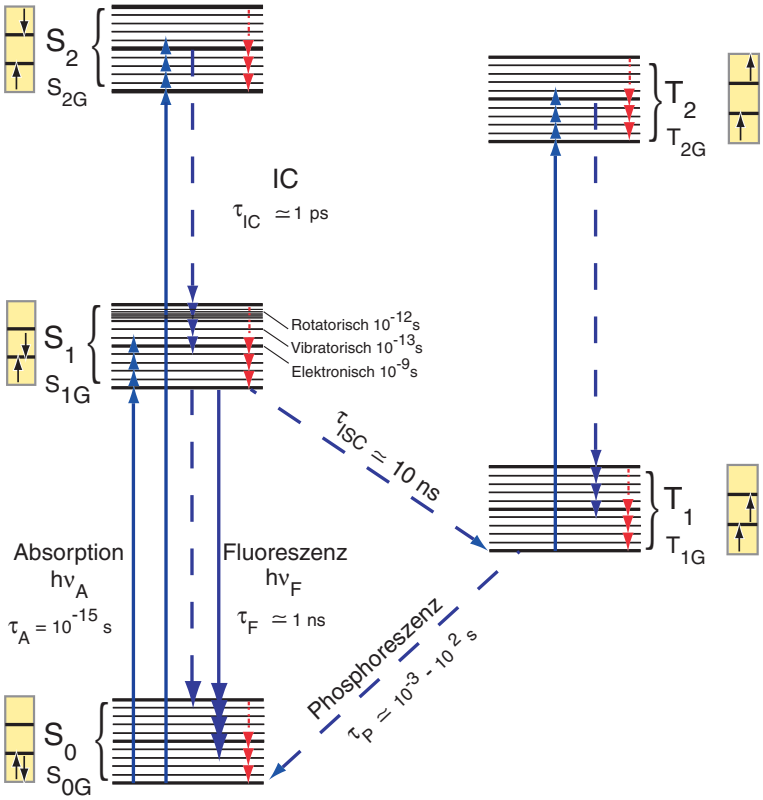


Abb. 3.1.: Jablonski Termschema mit allen für die Spektroskopie der Farbstoffmoleküle wichtigen Populationslebensdauern und Energieübergänge. Die Übergänge sind im Diagramm durch Pfeile dargestellt. Die aufsteigenden Pfeile stehen für Lichtabsorption, die absteigenden Pfeile einerseits für radiative Elektronenübergänge, die unter Emission von elektromagnetischer Strahlung stattfinden, andererseits für nichtradiative Prozesse (gestrichelte Pfeile). Im Detail sind dies die Absorption τ_A, die Schwingungsrelaxation, interne Konversion τ_{IC}, der Übergang ins Triplettsystem τ_{ISC}, die Phosphoreszenz τ_P und die Fluoreszenz τ_F [75].

Photons, in einem der Schwingungsniveaus von S_1 endet.
Ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundniveau des Moleküls ungleich der Energie des Photons $h\nu$, d.h. der Übergang ist optisch verboten, findet keine Absorption statt. Entspricht die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus einem mehrfachen der Energie eines Photons und kommt es zur gleichzeitigen Absorption der entsprechenden Anzahl von Photonen, so spricht man von der Mehrphotonenabsorption.
Die Wahrscheinlichkeit für diese aufeinander folgende Absorption ist umso größer, je länger die Lebensdauer des angeregten Niveaus ist. Die sequentielle Absorption kann sowohl im Singulett-Zweig, z.B. als $S_1 \rightarrow S_2$-Übergang, wie auch im Triplett-Zweig, als $T_1 \rightarrow T_2$-Übergang, stattfinden.
Bei den Photophysikalischen Prozessen differenziert man mit Emission verbundene und emissionslose Übergänge [48, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83]:

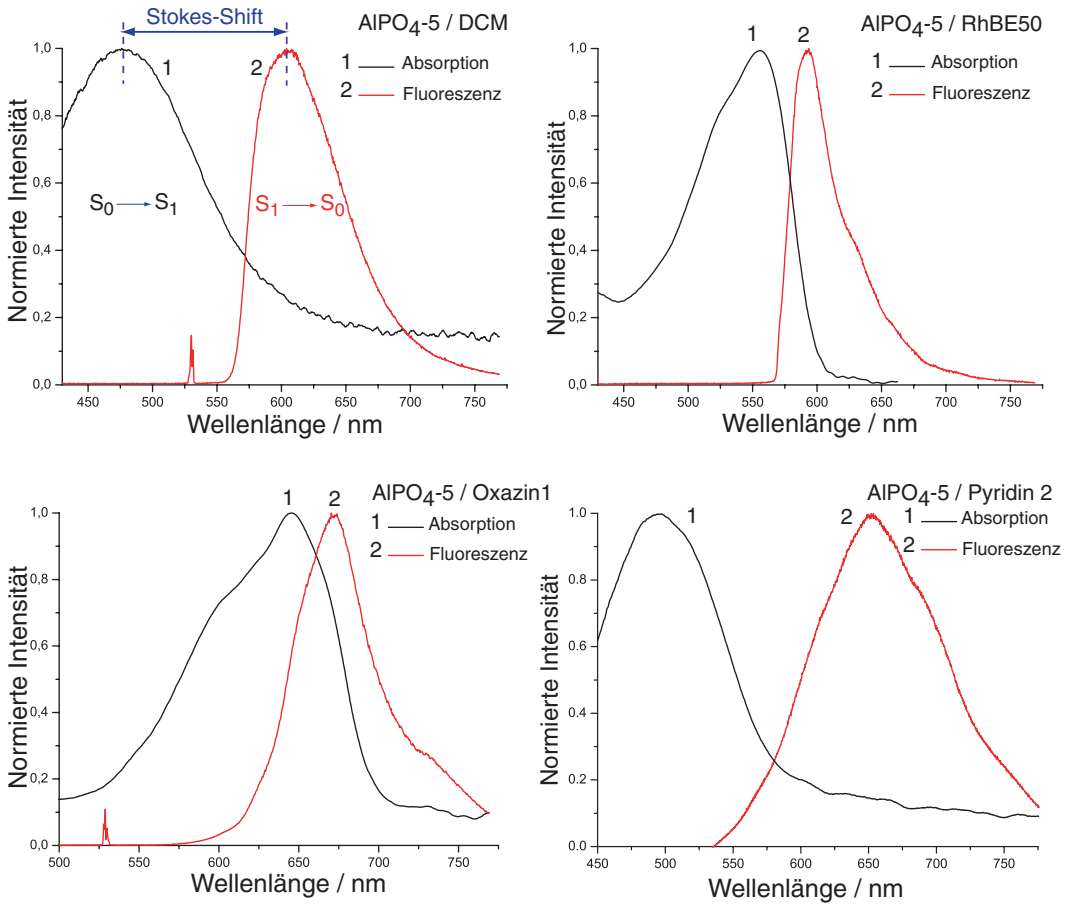


Abb. 3.2.: Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von $AlPO_4$-5-Kristallen beladen mit DCM, Rhodamin BE50, Oxazin 1 und Pyridin 2. Bei allen vier AlPO-Kompositen ist deutlich eine Überlappung zwischen der Absorptionsbande und Emissionsbande zu erkennen.

- **Fluoreszenz** $A(S_1) \xrightarrow{\tau_F} A(S_0) + h\nu$
  Farbstoffmoleküle, die nach der Relaxation das Schwingungsgrundniveau des angeregten Zustandes S_{1G} erreicht haben, können durch einen mit Emission verbundenen Übergang in das Grundniveau S_0 zurückkehren. Solche mit Strahlung verbundene Übergänge zwischen Energieniveaus gleicher Multiplizität werden Fluoreszenz genannt. Die Auswahlkriterien für die Fluoreszenz entsprechen denen der Absorption. Die Fluoreszenz ist ein sehr schneller Prozess und die Lebensdauer für den $S_1 \rightarrow S_0$-Übergang liegt in der Größenordnung von 10^{-9} - 10^{-5} Sekunden. Es ist noch anzumerken, dass aufgrund der Schwingungsrelaxation das emittierte Photon eine geringere Energie besitzt als das angeregte Photon. Diese Änderung der Photonenenergie bewirkt eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums relativ zum Anregungsspektrum hin zu den langwelligeren Spektren. Diese Verschiebung nennt sich *Stokes Shift*. Aus diesem Grund wird das Maximum der Fluoreszenz bei einer größeren Wellenlänge beobachtet als das der Absorption (siehe Abb. 3.2).

- **Innere Umwandlung (IC)** $A(S_1) \xrightarrow{\tau_{IC}} A(S_0)$ + Wärme
  Eine Möglichkeit der strahlungslosen Deaktivierung eines angeregten Niveaus ist die so genannte Innere Umwandlung (engl.: internal conversion → IC). Die Bezeichnung *interne* bezieht sich darauf, dass die an der Deaktivierung beteiligten Niveaus die gleiche Multiplizität aufweisen, d.h. sich im gleichen Zweig befinden. Mögliche Übergänge für die IC sind $S_1 \rightarrow S_0$, $S_n \rightarrow S_1$ oder $T_n \rightarrow T_1$. Der Übergang erfolgt isoenergetisch in hochliegende vibronische Zustände des S_n worauf schnelle vibronische Relaxation (10^{-13} s) erfolgt (letztlich wird Wärme frei). Die innere Konversion ist für den Übergang $S_n \rightarrow S_1$ viel schneller als optische Übergänge (Kasha-Regel). Die innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ variiert zwischen 10^{-14} und 10^{-8} Sekunden. Die Wahrscheinlichkeit für eine Innere Umwandlung ist dann hoch, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundniveau des angeregten Zustandes und dem des höchsten Schwingungsniveaus des Grundzustands, bzw. des am Übergang beteiligten Niveaus, klein ist. Bei der Gesamtheit der möglichen Übergänge spielt die Innere Konversion nur eine kleine Rolle. Besonders bei aromatischen Molekülen wurde früher davon ausgegangen, dass dieser Prozess so gut wie nicht vorhanden ist. Durch Verwendung von Lasern mit Pulslängen im Femtosekundenbereich konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser Prozess, wenn auch nur schwach, ebenfalls bei Aromaten existiert [84, 85].

- **Strahlungslose Interkombination (ISC):** $A(S_1) \xrightarrow{\tau_{ISC}} A(T_1)$
  Ein weiterer Übergang, durch den das S_1-Niveau strahlungslos verlassen werden kann, ist der Übergang in den tiefsten elektronischen Zustand des Triplett-Zweiges T_1. Bei diesem Übergang kommt es zur Spinumkehr des angeregten Elektrons. Es weist nun den gleichen Spin auf wie das Elektron, mit dem es gepaart war. Die Multiplizität berechnet sich jetzt zu drei und man spricht vom Triplett-Zweig.
  Bei einem strahlungslosen Übergang zwischen Niveaus unterschiedlicher Multiplizität spricht man von strahlungsloser Interkombination (engl.: intersystem crossing → ISC). Da dieser Übergang ein *Umklappen* des Elektronenspins erfordert, ist ISC eigentlich quantenmechanisch verboten, was in der Praxis lediglich bedeutet, dass dieser Prozess sehr langsam abläuft. Aufgrund der Kopplung von Schwingungswellenfunktionen verschiedener Symmetrie mit den elektronischen Wellenfunktionen ist das Übergangsverbot oft gelockert. Das Spinumkehrverbot wird dadurch eingeschränkt, dass infolge der Spin-Bahn-Kopplung des Elektrons die reinen S- bzw. T-Zustände verloren gehen und es zu einer Vermischung beider Zustände kommt.
  Die Spin-Bahn-Kopplung wird mittels Störungsrechnung berechnet. Im Hamiltonoperator $\hat{H}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + a.\hat{s}\hat{l} \tag{3.1}$$

  taucht sie als quantenmechanischer Störoperator $a.\hat{s}\hat{l}$ auf. Als Lösungsfunktion für $\hat{H}$ ergeben sich Linearkombinationen aus ungestörten Funktionen verschiedener Multi-

plizität:

$$\widetilde{S} = S_0 + \sum_m \frac{< T_m|a \cdot \hat{sl}|S_0 >}{E(S_o) - E(T_m)} T_m + a \cdot \sum_m T_m \tag{3.2}$$

$$\widetilde{T} = T_1 + \sum_n \frac{< S_n|a \cdot \hat{sl}|T_1 >}{E(T_1) - E(S_n)} S_n + b \cdot \sum_n S_n \tag{3.3}$$

wobei T_m , S_n höhere Triplett- bzw. Singulettfunktionen, E Energieeigenwerte und a, b Amplitudenfaktoren sind. Werden diese Funktionen mit der Näherung $\widetilde{S} \cong S_0$ und $\widetilde{T}$=T_1+ b·S_1 versehen, erhält man das Übergangsmoment M_p

$$M_p =< \widetilde{S}|\hat{\mu}|\widetilde{T} >=< S_0|\hat{\mu}|T_1 > +b\cdot < S_0|\hat{\mu}|S_1 > \tag{3.4}$$

Hier sind S bzw. T die Bahnfunktionen der jeweiligen Zustände und $\hat{\mu}$ der Übergangsdipolmoment-Operator der Phosphoreszenz.
Mit

$$< S_0|\hat{\mu}|T_1 >= 0$$

und

$$< S_0|\hat{\mu}|S_1 >\neq 0$$

ergibt sich somit eine Aufhebung des Interkombinationsverbots.

- **Phosphoreszenz:** $A(T_1) \xrightarrow{\tau_P} A(S_0) + h\nu$
  Das Grundniveau des tiefsten elektronischen Zustandes des Triplett-Zweiges T_{1G} kann durch zwei Vorgänge wieder verlassen werden. Zum einen durch Absorption eines Photons in einem angeregten elektronischen Zustand T_n des Triplett-Zweiges und zum anderen durch einen Übergang in den elektronischen Grundzustand S_0 des Singulett-Zweiges. Bei dem letzteren Übergang ist wie oben eine Spinumkehr nach Maßgabe der Spin-Bahn-Kopplung erforderlich. Der Triplett-Zustand ist daher metastabil und das Farbstoffmolekül verweilt sehr lang in diesem Energieniveau. Die Lebensdauer dieses Niveaus liegt in der Größenordnung von 10^{-3} - 10^2 Sekunden. Ist der Übergang mit einer Emission verbunden, spricht man aufgrund ihrer langen Abklingdauer von Phosphoreszenz. Der Übergang ist strahlungslos, wenn eine Deaktivierung durch Stöße stattfindet. Die Lebensdauer des untersten Triplett-Niveaus kann durch die Verwendung von geeigneten Löschmolekülen, so genannten Quenchern, gezielt verkürzt werden. Dazu muss das Löschmolekül ein Energieniveau haben, das gleich oder kleiner des zu quenchenden Niveaus ist. Im Falle des strahlenden Zerfalls lässt sich die Größenordnung von b leicht abschätzen:

$$k_p = k_F \frac{< S_1|\hat{\mu}|S_o >}{E(T_1) - E(S_1)} = k_F \cdot b \tag{3.5}$$

wobei k_F die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz, k_P die Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz und E(T_1) - E(S_1) = $\Delta E_{S,T}$ der energetische Abstand zwischen Singulett- und Triplettterm ist.

Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenz-Lebensdauer τ gibt die durchschnittliche Zeit wieder, in der sich ein Fluorophor im angeregten Zustand befindet, bevor er in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt.

$$< \tau >= \frac{\int_0^{+\infty} I(t)\ t\ dt}{\int_0^{+\infty} I(t)\ dt} \tag{3.6}$$

Da es sich bei dem angeregten Zustand meistens um den S_1-Zustand handelt (Kasha-Regel), ist für die Fluoreszenz-Lebensdauer τ_F die Abnahme der angeregten Moleküle aus diesem Zustand wichtig. Um diese zu erfassen, stellt man ein Geschwindigkeitsgesetz für die Abnahme der Konzentrationen der angeregten Moleküle mit der Zeit t auf:

$$\frac{d[F(t)]}{dt} = -(k_F + k_{IC} + k_{ISC}) = -(k_F + k_{S1\rightarrow S0} + k_{S1\rightarrow T1}) \tag{3.7}$$

Da es sich bei der Fluoreszenz um einen spontanen Prozess handelt, entspricht das Geschwindigkeitsgesetz dem der ersten Ordnung; die Änderung der Anzahl der angeregten Moleküle mit der Zeit ist also zur Konzentration der angeregten Moleküle proportional. In Gleichung 3.7 ist also [F] die Konzentration der angeregten Moleküle; k_F, k_{IC} und k_{ISC} sind dabei die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Wege der Deaktivierung in den Grundzustand. Die Integration der Differentialgleichung 3.7 liefert die Lösung:

$$F(t) = F_0 \cdot \mathrm{e}^{-t/\tau} \quad \Leftrightarrow \quad I(t) = I_0 \cdot \mathrm{e}^{-t/\tau} \tag{3.8}$$

da die Konzentration der angeregten Moleküle proportional zu der Fluoreszenzintensität I(t) ist.
Die Lebensdauer τ kann nun ermittelt werden, indem man die Zeit misst, bis zu der die Fluoreszenzintensität auf 1/e ihres Anfangswertes I_0 abgefallen ist. Die Lebensdauer des angeregten S_1-Niveaus ist folglich antiproportional zur Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Deaktivierungsprozesse aus strahlenden Übergängen in den Grundzustand (k_F), nichtstrahlenden Übergängen in den Grundzustand ($k_{S1\rightarrow S0}$) und nichtstrahlenden Übergängen in den Triplettzustand T_1 ($k_{S1\rightarrow T1}$).

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_F + k_{S1\rightarrow S0} + k_{S1\rightarrow T1}} = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \tag{3.9}$$

Es muss jedoch erneut darauf hingewiesen werden, dass diese Art der Lebensdauerermittlung nur bei monoexponentiellem Verhalten der Abklingkurve angewandt werden darf. Vor allem größere Moleküle zeigen ein sehr differenzierteres Verhalten bei ihren Abklingkurven, die mathematisch durch die Summe mehrerer Exponentialfunktionen ausgedrückt werden können, welche mittels eines Faktors a gewichtet sind:

$$I(t) = \sum_i a_i \cdot \mathrm{e}^{-t/\tau_i} \tag{3.10}$$

Die Messung solcher Abklingkurven werden im Kapitel 4.6 beschrieben.

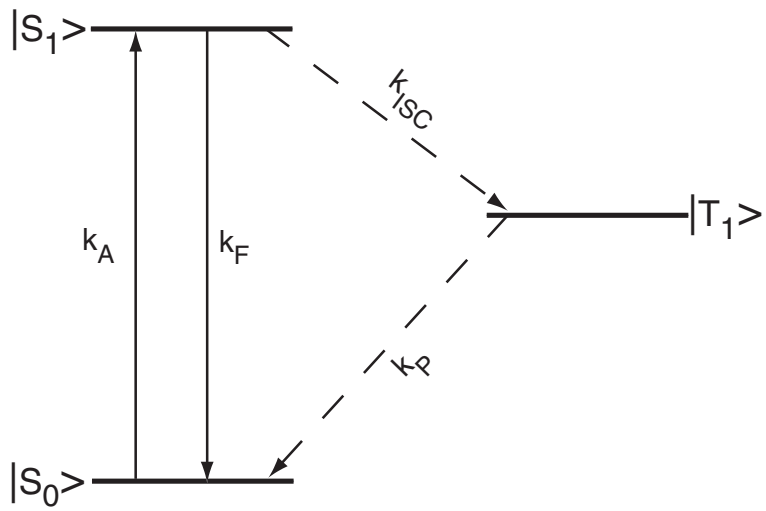


Abb. 3.3.: Drei-Niveau-System des in Abb. 3.1 dargestellten Termschemas. Bei dieser Darstellung reduziert man das System allein auf die elektronischen Übergänge.

Fluoreszenz-Quantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F gibt den Anteil der Fluoreszenzphotonen zur Zahl der absorbierten Quanten an:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{S1\rightarrow S0} + k_{S1\rightarrow T1}} = k_F \cdot \tau = \frac{\tau}{\tau_F} \tag{3.11}$$

wobei τ_F die Fluoreszenzlebensdauer bei Abwesenheit aller strahlungslosen Prozesse und somit die obere Grenze der Fluoreszenzlebensdauer ist. Die Werte für Φ_F liegen definitionsgemäß zwischen 0 und 1 (oder wahlweise zwischen 0 und 100 %). Um hohe Zählraten zu erhalten, muss die strahlende Fluoreszenzrate k_F deshalb groß im Vergleich zu den nichtstrahlenden Raten für innere Umwandlung $k_{S1\rightarrow S0}$ und Interkombination $k_{S1\rightarrow T1}$ sein. Typische S_1 Lebensdauern liegen im Nanosekundenbereich, was bei Vernachlässigung von Triplettübergängen zur Emission von bis zu 10^9 Fluoreszenzphotonen pro Sekunde führt.

Lösung	ϕ_{Flu}	$\phi_{tran-cis}$	τ_{Flu}/ns
Ethylene Glycol	0.31	0.015	1.56
Methanol	0.3	0.022	1.36
Acetonitril	0.45	0.016	1.95
DMSO	0.8	0.04	2.24

Tab. 3.1.: Fluoreszenz-Quantenausbeute, trans-cis Photoisomerisierungsquantenausbeute und Fluoreszenzlebensdauer von DCM in verschiedenen Lösungsmittel nach [86]

Fluoreszenzsättigung

Trotz zunehmender Anregungsintensität lässt sich die Anzahl der Fluoreszenzphotonen nicht beliebig steigern. Dies wird ersichtlich wenn man die Fluoreszenzzählrate $Z_F(I)$ bestimmt. Ausgehend von dem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$, der durch die folgende Gleichung gegeben ist:

$$\sigma_A(\nu) = \frac{k_A(\nu)}{\rho(\nu)} = \frac{log\epsilon(\nu)}{N_A}, \text{ mit } \rho = \frac{I}{h\nu} \tag{3.12}$$

mit $\epsilon(\nu)$: Molarer Absorptionskoeffizient, N_A: Avogadrozahl und $\rho(\nu)$: die Photonenflussdichte sind.
Mit Hilfe der Ratengleichungen der einzelnen Zustände $|S_0>$, $|S_1>$ und $|T_1>$:

$$-\frac{dN_{S0}}{dt} = -k_A N_{S0}(t) + (k_A + k_F)N_{S1}(t) + k_p N_{T1}(t) \tag{3.13}$$

$$-\frac{dN_{S1}}{dt} = k_A N_{S0}(t) - (k_A k_F + k_P)N_{S1}(t) \tag{3.14}$$

$$-\frac{dN_{T1}}{dt} = k_{ISC} N_{S1}(t) - k_p N_{T1}(t) \tag{3.15}$$

lässt sich die mittlere Besetzungszahl $\bar{N}_{S1}$ des elektronisch angeregten Zustands $|S_1>$ bestimmen:

$$\bar{N}_{S1}(I) = \frac{1}{2 + k_{ISC}k_p^{-1} + k_F k_A^{-1} + k_{ISC}k_A^{-1}} \tag{3.16}$$

und somit die Fluoreszenzzählrate $Z_F(I)$:

$$F_Z(I) = \bar{N}_{S1}(I)k\phi = F_Z(\infty)\frac{\frac{I}{I_{max}}}{1 + \frac{I}{I_{max}}} \tag{3.17}$$

$$\text{mit: } I_{max} = \frac{h\nu(k_F + k_{ISC})}{\sigma_A(2 + \frac{k_{ISC}}{k_P})} \text{ und } F_Z(\infty) = \frac{k_F + k_{ISC}}{2 + k_{ISC}k_P^{-1}}\phi_F$$

Im Falle $I \ll I_{max}$ (kleine Anregungsleistung), ist die Fluoreszenzzählrate linear proportional zur Anregungsleistung. Für $I \gg I_{max}$ (höhere Anregungsleistungen) nähert sich die Fluoreszenzzählrate der maximal erreichbaren Zählrate $F_Z(\infty)$.

3.2. Fluoreszenzlöschung

Unter Fluoreszenzlöschung (Quenching) versteht man die strahlungslose Deaktivierung des angeregten Zustands des Fluorophors. Quenching setzt also die Fluoreszenz-Quantenausbeute und die Fluoreszenzintensität herab und kann auf unterschiedliche Wegen geschehen [48, 79, 88, 94, 95, 96]:

- **Singulett-Triplett**
  Wird ein Farbstoffmolekül durch ein Photon in einen energetisch höheren Zustand angeregt, kann das Molekül von diesem Singulett-Zustand durch ISC (inter system crossing) in einen Triplettzustand übergehen, wobei Spinumkehr erfolgt. Durch den Übergang in den Triplettzustand erfolgt eine Fluoreszenzlöschung, da sich das Molekül durch den Spinumkehr länger in einem angeregten Zustand aufhält.

- **Energieübertragung**
  Das elektronisch angeregte Donatormolekül $D^\star$ kann seine Energie auf ein Akzeptormolekül A übertragen: $D^\star + A \rightarrow D + A^\star$. Der Energieübertrag kann nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen:

  ▶ **FRET** (Fluoreszenz Resonanz Energie Transfer)
  Auch Förster-Transfermechanismus genannt, ist von überragender analytischer Bedeutung und beruht darauf, dass Anregungsenergie über beträchtliche Distanzen strahlungslos, also ohne den Umweg über Lichtquanten, übertragen werden kann. Die Fluoreszenzlöschung geschieht hier über einen Dipol-Dipol-Mechanismus, wobei eine Überlappung zwischen dem Fluoreszenzspektrum des Donatormoleküls (Farbstoff D) mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptor-Moleküls (Löschmolekül A) einen effizienten Energie-Transfer ermöglicht. Hierbei sind die Übergänge $D \rightarrow D^\star$ und $A \rightarrow A^\star$ isoenergetisch und es gilt eine direkte Donator-Akzeptor-Wechselwirkung als Voraussetzung für den Mechanismus. Der nichtstrahlende Anregungsenergietransfer nach Förster [94, 97] basiert auf der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Transferrate k_T nimmt bei diesem Mechanismus mit R_{AD}^{-6} (R_{AD}: Donator-Akzeptor Abstand) nach folgender Gleichung ab:

$$k_T = \frac{1}{\tau}\left(\frac{R_0}{R_{AD}}\right)^6 \tag{3.18}$$

  Die Transferrate k_T ist gleich der Fluoreszenzzerfallskonstante τ^{-1} beim Försterradius R_0. Ein solcher Mechanismus ist über Distanzen bis zu 8 nm wirksam. Für einen effizienten Energietransfer ist es notwendig, dass sich der Energiedonator und Akzeptor in Resonanz befinden. D. h. das Fluoreszenz-Emissionsspektrum des Donators und das Absorptionsspektrum des Akzeptors müssen sich überlappen. Das spektrale Überlappungsintegral lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$J = \frac{\int F_D(\lambda) \cdot \epsilon_A(\lambda) \cdot \lambda^4 d\lambda}{\int F_D(\lambda) d\lambda} \tag{3.19}$$

  mit $F_D(\lambda)$ die Fluoreszenzintensität des Donators bei der Wellenlänge λ und ϵ_A der Extinktionskoeffizient des Akzeptors bei der Wellenlänge λ. Als Försterradius R_0 wird der Abstand bezeichnet, bei dem die Effizienz des Energietransfers 50 % beträgt. Hier wird die Hälfte der angeregten Donatormoleküle durch FRET deaktiviert, die andere Hälfte durch die bereits erwähnten Relaxationsmöglichkeiten (Fluoreszenz, Phosphoreszenz). Der Försterradius bewegt sich in

der Größenordnung von Nanometern Bereich und ist gegeben durch:

$$R_0 = \sqrt[6]{J \cdot \kappa^2 \cdot \Phi_D \cdot n^{-4}} \cdot 9.7 \times 10^9 \ \mathring{A} \tag{3.20}$$

wobei J die spektrale Überlappung, κ^2 der Orientierungsfaktor der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, ϕ_D die Quantenausbeute des Donators in Abwesenheit des Akzeptors und n der Brechungsindex des Mediums sind.
Als Donatoren werden vielfach Aminogruppen verwendet. Diese sind chemisch robust, synthetisch meist gut integrierbar, in vielen Synthesebausteinen kommerziell verfügbar, und sie lassen sich relativ leicht funktionalisieren. Als sehr gute Akzeptoren gelten z.B. Nitro, Dicyanovinyl oder Tricyanovinyl. Ein Beispiel dafür ist der DCM-Farbstoff mit dem Dimethylamino-Substituent ($(CH_3)_2N$-) als Donatorgruppe und Dicyano-Gruppe als Akzeptor.
Eine Messung des FRET-Effekts ist vor allem dann wertvoll, wenn Phänomene untersucht werden sollen, die mit einer Änderung molekularer Abstände einhergehen. FRET wird deshalb auch als *spektroskopisches Lineal* bezeichnet.

- ▶ **Elektronenaustausch** (Charge Transfer)
  Der Energieübertrag findet durch Elektronenaustausch statt. Bei diesem Austauschmechanismus müssen sich die Orbitale des angeregten Donatormoleküls und des Akzeptormoleküls im Grundzustand weitgehend überlappen. Durch wechselseitigen Elektronenaustausch wird die Anregungsenergie übertragen. Die Reichweite dieser Wechselwirkung ist klein und erfordert eine direkte *Berührung* der Moleküle (Stoß); die Abstände dürfen nicht mehr als etwa 1 nm betragen.

- **Molekularen Kontakt des Fluorophors mit Löschermolekülen (Quencher)**
  Man unterscheidet hierbei zwei Arten von Löschprozessen: die dynamische Fluoreszenz-Löschung, die sich durch Kollisionsprozesse des Fluorophors mit den Quenchermolekülen ergibt, und die statische Fluoreszenz-Löschung, die auf einer Komplexbildung des Fluorophors mit den Quenchern beruht. Die Effektivität beider Prozesse ist von der Konzentration der Löschermoleküle abhängig. In beiden Prozessen ist der direkte molekulare Kontakt zwischen Fluorophor und Quencher erforderlich.

  - ▶ **Stoßlöschung (dynamische Löschung):** $F^\star + Q \rightarrow F + Q$
    Relaxiert ein angeregtes Farbstoffmolekül (F) durch einen Stoß mit einem geeigneten Löschmolekül (Q) strahlungslos aus dem ersten angeregten Zustand (S_1) in den Grundzustand (S_0), so liegt dynamische Fluoreszenzlöschung vor. Das Stoßmolekül nimmt die Energie in Form von Translations-, Rotations-, und/oder Schwingungsenergie auf. Es erfolgt eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer, da das Stoßmolekül direkt mit dem angeregten Farbstoffmolekül wechselwirkt; der Stoß also in Konkurrenz zur Fluoreszenz auftritt.

  - ▶ **Komplexierung (statische Löschung):** $F + Q \rightarrow FQ$
    Das Farbstoffmolekül (F) und das Löschmolekül (Q) bilden einen Grundzustandskomplex (FQ), welcher nur sehr schwach oder gar nicht fluoreszieren kann.

Also beruht die Löschwirkung nicht darauf, dass die Energie des angeregten Farbstoffmoleküls weitergegeben wird wie bei der dynamischen Löschung, sondern sie beruht darauf, dass die Zahl der fluoreszenzfähigen Moleküle klein gehalten wird; das Lebensdauerverhältnis bleibt konstant, da das Löschmolekül nicht „*aktiv*“ in den Löschvorgang eingreift.

► **Kombinierte Löschung (statisch und dynamisch)**
In vielen Fällen kommt es sowohl zu dynamischer, als auch zu statischer Löschung. Beide für sich sind also nur Grenzfälle, da sie üblicherweise zusammen auftreten. Welcher der beiden Prozesse überwiegt, hängt nur von der Konzentration der Lösch- bzw. Farbstoffmoleküle ab. Bei der kombinierten Löschung kann es auch zum so genannten Exciplex kommen, welcher aus angeregtem Farbstoffmolekül und aus Löschmolekül entsteht; dieser Komplex $(FQ)^\star$ fluoresziert in der Regel nicht.

- **Dimerisierung**
Bei der Dimerisierung zweier Farbstoffmoleküle kann es ebenso zu einer Fluoreszenzlöschung kommen; sie ist ein Beispiel dafür, dass Moleküle die eigene Fluoreszenz beeinträchtigen. Es gibt zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Dimerisierung: die H- und die J- Dimerisierung. Zwei Moleküle können sich übereinander anordnen („Überlappung der aromatischen Molekülorbitale“): es liegt ein H- Dimer vor; oder sie bilden ein J-Dimer: das heißt sie ordnen sich nebeneinander an. Bei relativ geringen Farbstoff- Konzentrationen (10^{-7} mol/l) liegt vorwiegend das Monomer vor wie Absorptionsmessungen ergaben. Bei höheren Konzentrationen (10^{-3} mol/l) kommt es vorwiegend zu H- Dimeren.

- **Photozerstörung (Photobleaching)**
Die Photozerstörung bezeichnet einen dynamischen und meist irreversiblen Prozess, bei dem fluoreszierende Moleküle eine photoinduzierte chemische Zerstörung (z.B. Bindungsspaltung) erfahren und dadurch die Fähigkeit verlieren zu fluoreszieren. Die Photochemie, die hinter den Bleichprozessen steht, ist oftmals nur unvollständig aufgeklärt. Neben Isomerisierungsreaktionen und Fragmentierungen spielt die bimolekulare Reaktion mit Sauerstoff eine entscheidende Rolle für die Photolabilität von Farbstoffmolekülen.
Beispiele für Löschmoleküle: das Sauerstoffmolekül ist ein Diradikal und im Grundzustand im Triplett- Zustand und im angeregten Fall im Singulett; es fördert sozusagen beim Farbstoff-Molekül den Triplett- Zustand, welcher die Farbstofffluoreszenz verhindert.
Die besondere Rolle von molekularem Sauerstoff ist in seiner seltenen elektronischen Struktur begründet. Aufgrund zweier ungepaarter Valenzelektronen ist der Grundzustand ein Triplettzustand, der erste angeregte Zustand ein Singulettzustand. Mit Singulettsauerstoff wird im Folgenden der niedrigste elektronische Anregungszustand von molekularem Sauerstoff bezeichnet $O_2(^1\Delta_g)$ bzw. $^1O_2$. Dieser liegt ungefähr 1 eV oberhalb des Triplett-Grundzustandes $O_2(^3\Sigma_g)$ bzw. $^3O_2$.

Die Anwesenheit von Sauerstoff im Probensystem führt zur Entstehung reaktiven $^1O_2$-Sauerstoffs. Dieser trägt zum Photobleichen von Farbstoffen bei. Entfernt man den Sauerstoff in der Fluoreszenzprobe, lässt sich eine gesteigerte Photostabilität erwarten. Dies kann sowohl durch Sättigung des Probensystems mit Stickstoff, als auch durch den Einsatz von stabilisierenden Agenzien erreicht werden [87].
Der Angriff von molekularem Singulett-Sauerstoff ($^1O_2$) am Farbstoffmolekül im Grundzustand, erfolgt über Photosensibilisierung durch zwei hauptsächliche Prozesse [88, 89]:

$$^{T_1}Chromophore +^3 O_2 \xrightarrow{\tau_{tt}}{}^{S_0} Chromophore +^1 O_2 \quad (1)$$
$$^{S_0}Chromophore^\star +^3 O_2 \xrightarrow{\tau_{st}}{}^{T_1} Chromophore +^1 O_2 \quad (2)$$

Die erste Reaktion (1) beschreibt die Triplett-Triplett-Anihilierung. Es wird angenommen, dass ein Elektronenaustausch mit dem Sauerstoff stattfindet, der den Triplettzustand des Farbstoffmoleküls löscht und den Farbstoff wieder in seinem Singulettsystem überführt. Der Farbstoff steht anschließend dem Fluoreszenzzyklus erneut zur Verfügung. Die zweite Reaktion (2) beschreibt das Löschen des Singulettzustands des angeregten Farbstoffmoleküls. Der energetische Unterschied beim Übergang des Chromophors $S_1 \longrightarrow T_1$ ist bei einfachen, aromatischen Verbindungen jedoch zu gering, um Sauerstoff in das energetisch höhere Singulettsystem anzuregen. Trotz dieser Diskrepanz konnte gezeigt werden, dass dieser Übergang mit hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{st} stattfindet [90, 91]. Das Farbstoffmolekül befindet sich danach im Triplettzustand und kann über die erste Reaktion weiteren Singulett $^1O_2$-Sauerstoff erzeugen.
Obwohl $^1O_2$-Sauerstoff mit als Ursache für das Photobleichverhalten in Fluoreszenzfarbstoffen angesehen werden kann, bleibt die eigentliche Photochemie des Bleichprozesses weitgehend ungeklärt.
Auch in dieser Arbeit wurden Untersuchungen an $AlPO_4$-5/DCM-Kompositen zur Aufklärung der Photostabilität durchgeführt was in Kapitel 6 vorgestellt wird.

Für eine detaillierte Einsicht in die Photophysik und Photochemie bieten sich die folgenden Literaturquellen [48, 92, 93, 94, 95, 98, 99] an.

3.3. Laseremission

Neben der Anregung eines Moleküls durch die Absorption eines Photons und dem Übergang aus dem angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand durch spontane Emission eines Photons, gibt es noch einen weiteren Übergangsprozess, die induzierte bzw. stimulierte Emission.
Diese stellt die Umkehrung der Absorption eines Photons aus dem elektromagnetischen

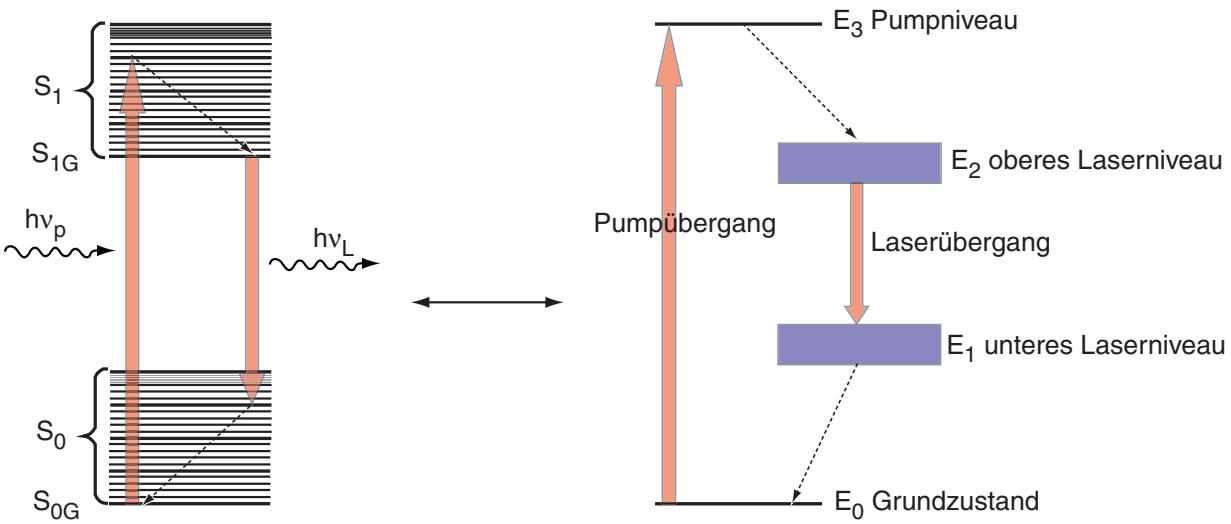


Abb. 3.4.: Vereinfachtes Termschema für die Übergänge eines organischen Farbstoffmoleküls im Vergleich zum Vier-Niveau-System

Strahlungsfeld dar. Da aber die Absorption genauso wahrscheinlich ist wie die stimulierte Emission, muss zur Erreichung einer effektiven Verstärkung die Zahl der Moleküle im oberen Niveau N_1 größer als die Zahl der Moleküle im unteren Niveau N_0 sein. Ist dies der Fall, spricht man von Besetzungsinversion. Die für den Laserübergang entscheidenden Übergänge finden zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem ersten angeregten elektronischen Zustand des Singulett-Zweiges S_1 statt.
Wie aus Abbildung 3.4 zu entnehmen ist, beginnt der Laser-Prozess dadurch, dass ein Farbstoffmolekül ein Pump-Photon mit der Energie $h\nu_P$ absorbiert und vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustands S_{0G} in ein höheres Schwingungsniveau des ersten Singulett-Niveaus S_1 übergeht. Aus diesem Pumpniveau relaxiert das Molekül strahlungslos in das Schwingungsgrundniveau seines elektronischen Zustandes S_{1G}. Dies ist das obere Laserniveau. Der Übergang zu einem der oberen Schwingungsniveaus des Grundzustandes S_0, welches dem unteren Laserniveau entspricht, ist der Laserübergang, wobei ein Photon mit der Energie $h\nu_L$ emittiert wird. Durch einen weiteren strahlungslosen Übergang relaxiert das Molekül zum Schwingungsgrundzustand und der Prozess beginnt erneut. Aufgrund der Breite des unteren Laserniveaus erstreckt sich die Laseremission über einen weiten spektralen Bereich und ist durch die Relaxationsprozesse hin zu kleineren Energien verschoben. Für eine effektive Anregung des oberen Laserniveaus muss das Emissionsband der Pumpquelle auf das Absorptionsspektrum des Grundzustandes abgestimmt werden. Dies geschieht in der Regel mit Blitzlampen oder Pulslasern (3...100 ns). Um die Bevölkerungsdichte im Triplett-Zweig für den Lasing-Prozess unkritisch zu halten, braucht man eine zeitliche Begrenzung der Pumpstrahlung, so dass sich nur ein geringer Teil der Farbstoffmoleküle im Triplett-Niveau ansammelt. Das Puls-Pause Verhältnis muss entsprechend der Lebensdauer des Triplett-Niveaus gewählt sein [92, 100, 101, 102].

4. Optische Eigenschaften der Molekularsieb-Komposite

Die spektroskopische Untersuchung der zur Verfügung stehenden Komposit-Kristalle ist das Hauptthema der vorliegenden Dissertation. Die Spektroskopie spielt eine zentrale Rolle, weil mit ihrer Hilfe:

- die Farbstoff-Konzentration in den Wirtskristallen ermittelt werden kann.
- der Einfluss von Beladungsgrad und Morphologie auf die Laseraktivität geklärt werden kann.
- Rückschlüsse über die Wirt/Gast Wechselwirkungen, die Anordnung und die Mobilität der in den Kanälen eingebauten Gastmoleküle gezogen werden können.

Der erste Teil diese Kapitels beschreibt den Versuchsaufbau und die Probenpräparation und Manipulation. Im zweiten Teil werden die optischen Eigenschaften der Komposit-Materialien vorgestellt. Abschließend werden Ergebnisse von ergänzenden Untersuchungsmethoden wie Kathodolumineszenzspektroskopie und Einzel-Photonen-Detektion erläutert.

4.1. Messprinzip und Versuchsdurchführung

Im Folgenden sollen die grundlegenden Elemente des experimentellen Aufbaus vorgestellt werden. Weiterhin werden einige im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden erläutert, die für alle später vorgestellten Messungen von Bedeutung sind. Weitere Methoden, die nur für bestimmte Messungen entwickelt wurden, sind in die entsprechenden Kapitel eingebunden.

4.1.1. Aufbau des Spektroskopie-Messplatzes

Der spektroskopische Aufbau zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Wirt-Gast Systemen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Der Zentralteil der Spektroskopie-Arbeitsstation besteht aus einem modifizierten inversen Mikroskop der Fa. Nikon (TE300) mit Mehrfachanschluß-Konstruktion.

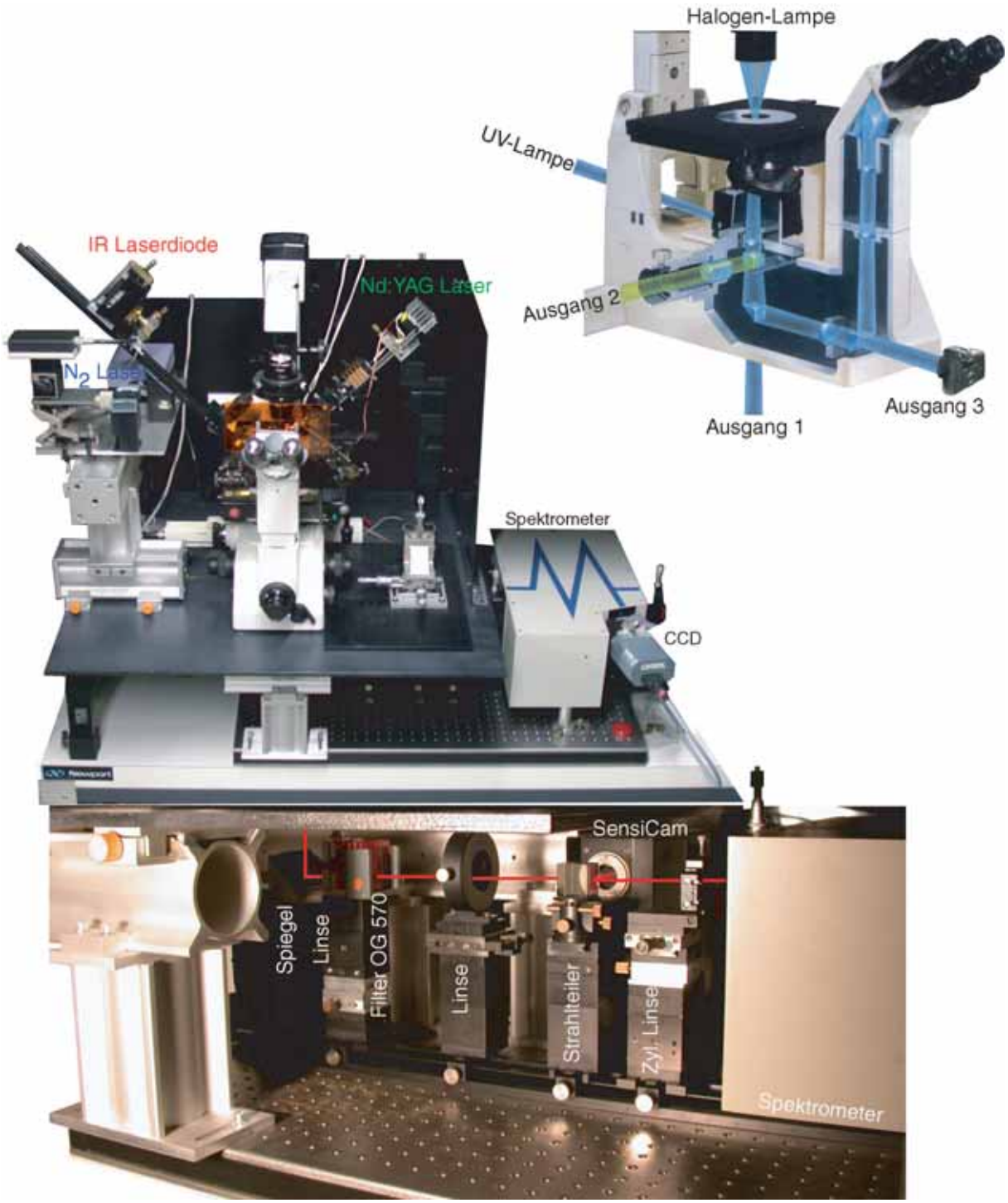


Abb. 4.1.: Der spektroskopische Aufbau zur Untersuchung der optischen Eigenschaften in Wirt-Gast Systemen. Oben: Inversemikroskop Nikkon TE300 als Kernteil der Arbeitsstation. Als Anregungsquellen im Auflichtmodus kann zwischen drei Angeflanschten Laserlichtquellen (Nd:YAG, N_2-Laser und Quecksilberdampflampe gewählt werden). Der Durchlichtmodus erlaubt die Anregung der Proben unter verschiedenen Winkeln mit einem Nd:YAG- oder einem gepulsten IR-Laser. Am Ausgang 2 dient eine empfindliche CCD-Kamera zur Objektbetrachtung und Probenmanipulation. Ausgang 3 ist mit einer Digitalkamera bestückt, während der Ausgang 1 mit 100 % Transmission, zur gleichzeitigen Ankopplung der Emission an das Spektrometer und die SensiCam gebraucht wird. Das untere Bild zeigt den Verlauf der Strahlung zu den Detektoren.

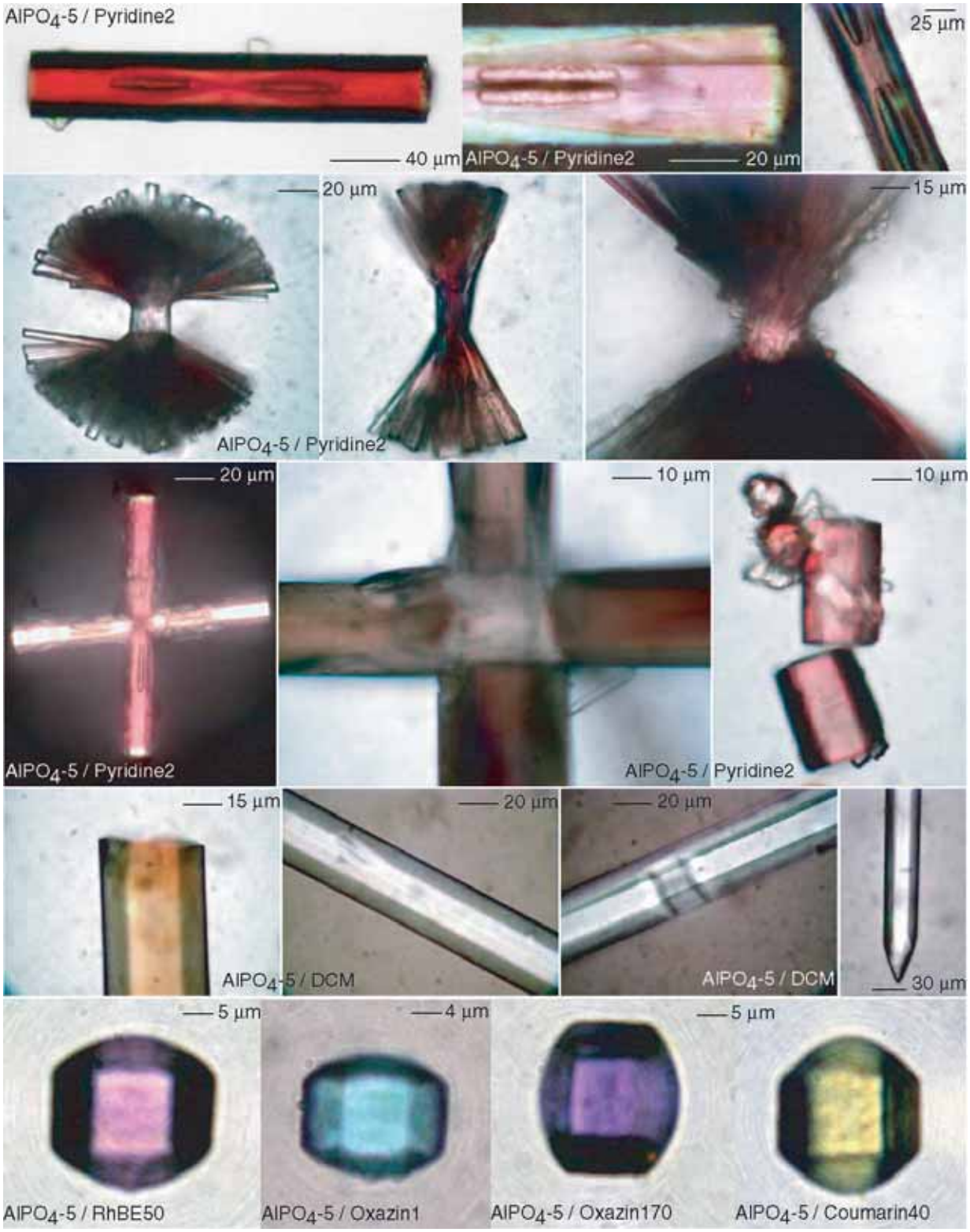


Abb. 4.2.: Beispiel von Durchlicht-Mikroskop-Bildern von $AlPO_4$-5-Komposite Kristallen. Die Bilder wurden mit einer Nikon Digital-Kamera (Coolpix 995) aufgenommen. Dargestellt sind verschiedene Farbstoff beladene $AlPO_4$-5-Morphologien. Die Intensität der Kristallfarbe gibt Informationen über den Grad der Beladung. Dank der eingesetzten CFI-Objektive sind viele Details zu erkennen. Die erste Zeile zeigt z.B, dass manche $AlPO_4$-5/Pyridin2-Kristalle verzwillingt sind, während die zweite Zeile eine Ausfransung der Kristalle aufgrund hoher Beladung schaut.

Das invertierte Mikroskop wurde von uns bevorzugt, da damit über dem Probenraum genügend Platz vorhanden war, um entsprechende Probenmanipulatoren zu platzieren und die nötigen optische Komponenten für die Anregungsquellen montieren zu können. Die im Mikroskop integrierten Objektive (Plan Fluor ELWD 10×, 20× und 40×) mit CFI60-Optik, erlauben eine hohe Auflösung, starken Kontrast, hohe Transmissionsraten und minimales Streulicht. Dank ihrer hervorragenden Bildfeldebnung und hohen UV-Durchlässigkeit sind diese Objektive für Epifluoreszenzbetrachtungen gut geeignet. Für kleinere Proben wurde zusätzlich mit einem 100 × Objektiv (NPL Fluotar) gearbeitet. Mit diesen Objektiven konnte eine weitaus bessere Auflösung im Vergleich zu herkömmlichen Mikroskopen erreicht werden (siehe Abb. 4.2).
Wärmeerzeugende Systemkomponenten wie Netztrafos sind komplett vom Stativ getrennt, Lampenhäuser durch spezielle Fassungsmaterialien konsequent vom Stativ isoliert, um eine Fokusstabilität während mehrstündiger Verwendung zu erreichen, was essentiell für den Erfolg des Experiments ist.
Im Vergleich zu normalen Mikroskope, lässt sich mit dem TE300-Mikroskop mehr Flexibilität bei der Anpassung und Kombination von Anregungsquellen und Detektoren erreichen. So ist es möglich, selektiv die Anregung (Stickstofflaser, passiv gütergeschalteter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser, IR-Laser und Quecksilberdampflampe) der Kristalle unter verschiedenen Winkeln zu gestalten.
Der Versuchsaufbau wurde funktionell und flexibel gestaltet, um ein umfangreiches Messprogramm mit relativ geringen Umbauten durchführen zu können und bei Bedarf auch andere Anregungsquellen bei anderen Wellenlängen und Intensitäten schnell testen zu können.
Abbildung 4.1 zeigt schematisch den optischen Teil des Versuchsaufbaus. Gut sichtbar sind die an den Ausgängen des Mikroskops gekoppelten Detektoren.
Zur spektralen Zerlegung der Fluoreszenz kam ein 1/4 Meter Imaging-Spektrometer MS257 der Fa. Oriel (Czerny-Turner Konfiguration) [103] zum Einsatz. Dieser ist bestückt mit vier Gittern:

- ein 300 L/mm geblazed für 400 nm (Spektralbereich: 340 nm)
- Zwei 600 L/mm geblazed für 400 nm und 1000nm (Spektralbereich: 170 nm)
- 1200 L/mm geblazed für 350 nm (Spektralbereich: 85 nm, Auflösung: 0.15 nm)

Die vier Gitter des Spektrometers befinden sich in einer motorisierten Halterung, die ein schnelles Austauschen ermöglicht, wodurch der Spektrograph mit Hilfe der Software an den zu erwartenden Spektralbereich angepasst werden kann. Der Spektrometer-Ausgang ist mit einem gekühlten InstaSpecIV CCD-Chip (1024 × 256 Pixel) bestückt und erlaubt eine örtliche Auflösung des Spektrums entlang des Eingangangsspaltes und Belichtungszeiten von mehreren Minuten. Die Belichtungsdauer des CCD-Chips ist über einen Steuerrechner vorwählbar und wird durch einen internen 20 ms schnellen Shutter vor dem Eintrittsspalt des Monochromators realisiert. Nach der Belichtung wird der zweidimensionale CCD-Chip über den Steuerrechner ausgelesen und die Pixelreihen werden für die Darstellung eines

Spektrums parallel zum Eintrittsspalt zusammengefasst (vertical binning). Der detektierte Wellenlängenbereich ist durch die Abmessung des CCD-Chips begrenzt. Spektren über einen größeren Wellenlängenbereich erhält man durch sukzessives Verfahren des Spektrographs und Aufnahme eines Teilstücks des Spektrums, bis der gewünschte Wellenlängenbereich abgedeckt ist. Dabei wird die gewünschte Wellenlänge in der Mitte des Messbereichs durch eine von der Software errechnete Rotation des Gitters eingestellt. Im Imaging-Modus lassen sich in vertikaler Richtung des Eingangsspalts, durch den Einsatz einer Zylinderlinse, ortsaufgelöste Spektren aufnehmen. Die im Strahlengang integrierte Zylinderlinse (f = 30 mm) dient dazu, das Bild am Eintrittsspalt in horizontaler Richtung, in der vom Spektrometer ohnehin keine Ortsauflösung erfolgt, zusammenzuschieben. Dadurch wird die Intensitätsausbeute deutlich erhöht, während die Ortsauflösung in vertikaler Richtung nicht beeinträchtigt wird.
Zur Reduzierung des temperaturabhängigen Dunkelladungsrauschens wurde der CCD-Detektor auf eine Betriebstemperatur von -35 °C gekühlt.
Mit Hilfe eines Strahlteilers wurde aus dem Detektionspfad ein Teil des gesammelten Lichts auf eine CCD-Kamera SensiCam (1280 × 1024) der Fa. PCO gelenkt und die Fluoreszenzbilder auf dem Monitor ausgegeben. Die 12 bit Dynamik bei 12.5 MHz Auslesefrequenz machen diese peltiergekühlte Kamera schnell wie eine Videokamera und leistungsfähig wie ein slow scan-Gerät. Der spezielle Aufbau des Progressiven Scan-CCDs mit quadratischen Pixeln macht die Kamera empfindlich für das gesamte Spektrum vom UV bis zum NIR, in voller räumlicher Auflösung. Die im Kamerakopf aufgenommenen Bilder werden durch eine serielle HighSpeed Datenübertragung (optische Faser) zum PCI-Board im Computer übertragen. Die Daten stehen dann im Arbeitsspeicher des Rechners zur weiteren Verwendung zur Verfügung.
Zu den weiteren Leistungsmerkmalen gehören horizontales und vertikales Binning zur Erhöhung der Empfindlichkeit oder um schnellere Bildfrequenzen zu erreichen. Mit der Software kann die Kamera von der Windows-Oberfläche aus gesteuert und die aufgenommenen Bilder können am Monitor dargestellt werden. Frei programmierbare Verzögerungs- und Belichtungszeiten zwischen 1 ms und 1000 s lassen sich damit einfach realisieren. Durch ein internes Triggersignal wird die Aufnahme-Sequenz gestartet.
Das einfallende Licht wird vom CCD Sensor aufintegriert und anschließend als digitale 12 Bit Daten in den Computer gelesen. Somit war es möglich, gleichzeitig sowohl das Fluoreszenzbild der Probe, als auch das dazugehörige aufgelöste Spektrum zu erfassen.
Zum Festlegen und Abgleich des Bildausschnitts der von der SensiCam-Kamera und dem Spektrometer erfasst wird, wurde der Detektionsstrahlengang mit verschiedenen Pinholes justiert. Dabei wurde je nach Objektiv der von dem Pinhole erzeugte Leuchtfleck solange justiert bis der Kontrast maximal war. Abbildung 4.3 zeigt die Imaging-Spektren eines 25 μm Pinholes bei verschiedenen Objektiven.
Zur Probenbetrachtung und Fokus-Justage wurde eine konventionelle CCD-Kamera verwendet. Bei der verwendeten Kamera handelt es sich um ein Schwarz-Weiß-Modul mit einer Bildchip-Auflösung von 512 × 582 Bildpunkten. Der geringe Dynamikbereich schränkt ihren Gebrauch als Intensitätsmesser ein und sie ist in den Experimenten nur zur Beobachtung und Lokalisierung genutzt worden.

Der prinzipielle Detektionsaufbau der verwendeten optischen Komponenten ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Der von oben kommende Anregungsstrahl wird mit einer Linse auf den Kristall fokussiert. Das entstehende Fluoreszenzlicht bzw. Laserlicht wird von einem Zeiss-Objektiv (Achromat NPL Fluotar DF, NA =0.9) gesammelt und mit Hilfe von Abbildungsoptiken gleichzeitig auf den Eintrittsspalt des Spektrometers und die SensiCam-Kamera abgebildet. Die Einkoppeloptik (bestehend aus den Linsen: L1, L2 und eine Zylinder Linse) bietet die Möglichkeit, das Volumen des zu untersuchenden Objekts durch Vergrößern oder Verkleinern auf den Eintrittsspalt des Spektrometer effizient anzupassen. Um die Proben während der Fluoreszenzmessungen zu schonen, wurde synchron zum Spektrometer-Shutter ein zweiter Shutter vor dem Anregungslaser angebracht. Die Steuerung der beiden CCD-Kameras, der Shutter und der Datenerfassung erfolgte mit einem PC. Die spektrale Analyse des Streulichts der verschiedenen Untersuchungen, d.h. des transmittierten Lichtes, des Fluoreszenzsignals und der Laseremission wurde mit demselben Detektionspfad realisiert.

Um ein Fluoreszenzsignal vom Anregungsstreulicht zu trennen, benötigt man entsprechende Filter. Da das Anregungssignal bei 532 nm (im Falle von $AlPO_4$-5-Kompositen)

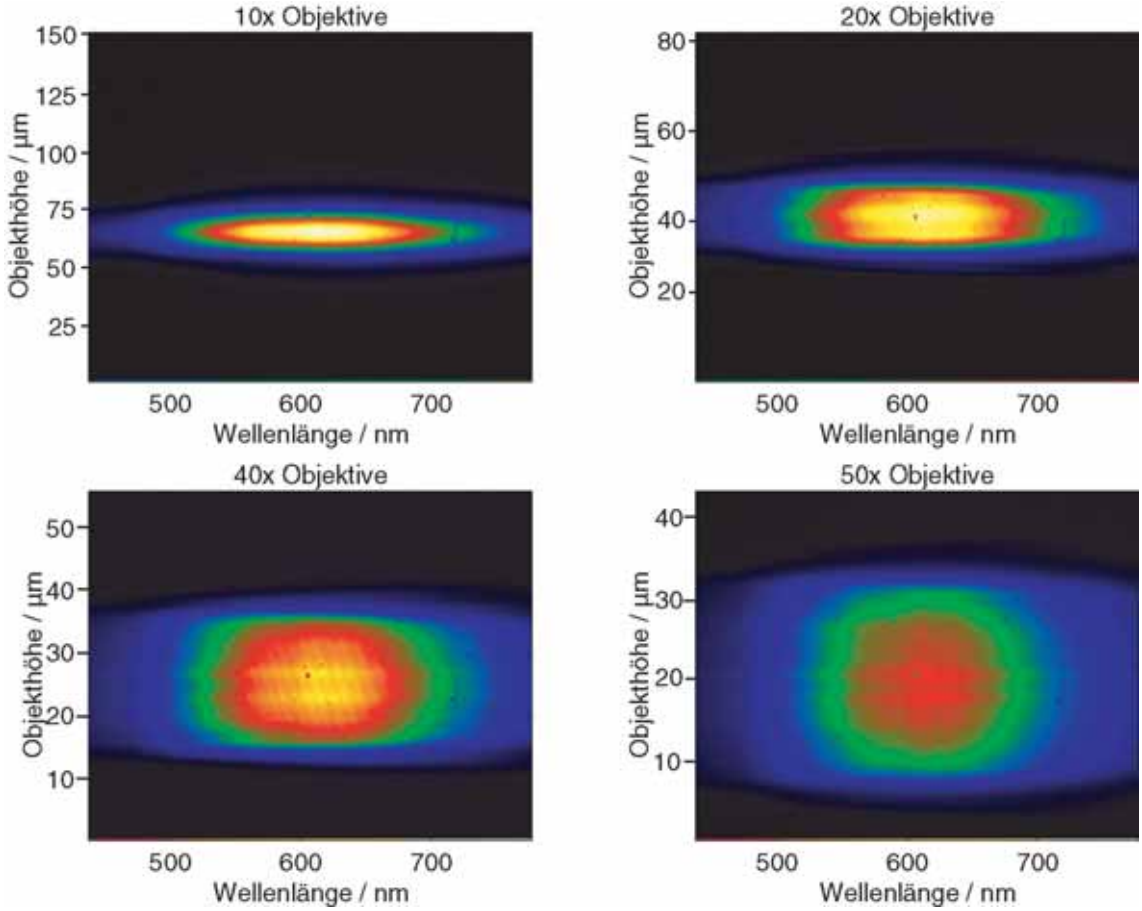


Abb. 4.3.: Pixelgröße bei verschiedenen Vergrößerungen am Beispiel eines 25 μm Pinholes.

liegt und das zu erwartende Fluoreszenzsignal rotverschoben ist, braucht man ein entsprechender Kantenfilter. Verwendet wurden die Langpassfilter OG 550 und OG 590 der Firma SCHOTT. Die Filter besitzen laut Herstellerangaben bei 530 nm bzw. 550 nm eine optische Dichte von 5 [104]. Um die Anregungslinie völlig zu unterdrücken und den Rest des Spektrums besser detektieren zu können, wurde ein OG 590-Filter benutzt. Für die Epifluoreszenz-Anregung mit Nd:YAG, Stickstoff-Laser oder UV-Lampe, bietet sich ein im Mikroskop integriertes Epifluoreszenz-Modul an (Abb. 4.5). Dieses besteht aus einer optimierten Kombination aus Filtern für die verschiedenen Anregungen: UV-Lampe, Stickstoff- und Nd:YAG-Laser. Der Strahlengang zwischen Fokussierlinse und Probenhalter, sowie zwischen Probenhalter und Detektionsaufbau, ist gegen Streulicht abgeschirmt und darüber hinaus fanden die Messungen im Dunkeln statt.
Die Performance des eingesetzten mikroskopischen Aufbaus, lässt sich Anhand einiger Beispiele von Durchlicht-Mikroskop-Bildern an farbstoffbeladenen $AlPO_4$-5-Kristalle zeigen (Abb. 4.2).

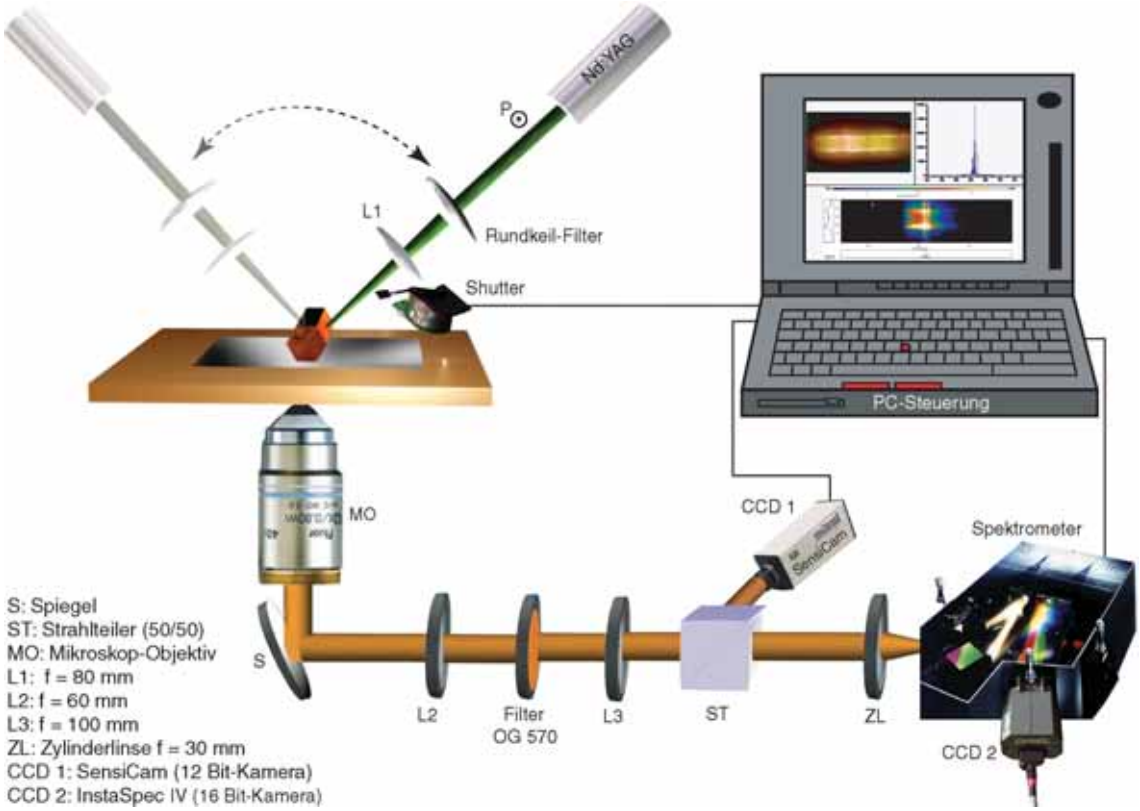


Abb. 4.4.: Prinzipskizze für die Anordnung der Komponenten des Versuchsaufbaus bei der Anregung. Der gepulste Laserstrahl kann unter verschiedenen Winkeln relativ zum Detektionspfad mit einer Konvexlinse (L1) in das Untersuchungsvolumen fokussiert werden. Mit einem Rundkeil lässt sich die benötigte Energie einstellen. Durch ein Mikroskop-Objektiv kann die emittierte Strahlung gesammelt und gleichzeitig auf den CCD 1 (SensiCam) und CCD 2 des Spektrometers abgebildet werden.

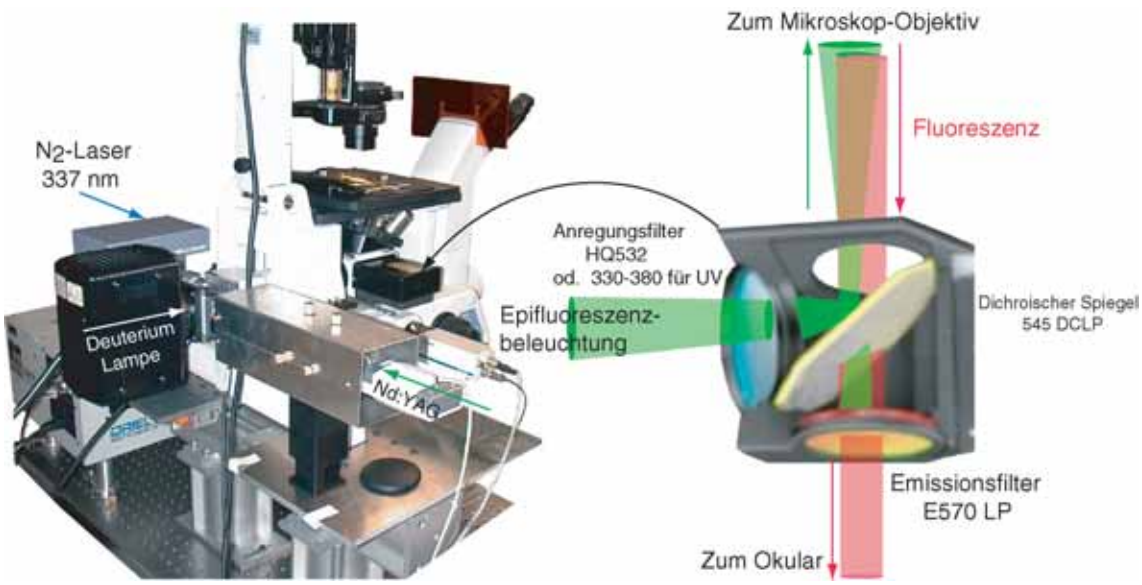


Abb. 4.5.: Spektroskopie-Aufbau mit drei am Mikroskop Angeflanschten Anregungsquellen: UV-Lampe, Stickstoff- und Nd:YAG-Laser. Durch Umschalten lässt sich eine von den Lichtquellen auswählen. Die Epifluoreszenz-Blöcke dienen dazu die Anregungswellenlänge herauszufiltern und die von der Probe emittierte Fluoreszenz durchzulassen. Die Anregung der Proben im Epi-Modus erfolgte durch das Objektiv. Dabei wird das Anregungslicht mit einem dichroischen Spiegel (Grenzwellenlänge bei 540 nm) auf die Probe gelenkt. Das emittierte Streulicht, das aus Anregung und Fluoreszenz besteht, transmittiert den dichroischen Spiegel und wird anschließend mit einem entsprechend optimierten Emissionsfilter gefiltert. Das linke Bild zeigt eine schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Epi-Filter.

4.1.2. Verwendeter Laser

Um die Kristalle effizient zu pumpen, müssen folgende Anforderungen bei der Wahl der Anregungsquelle erfüllt sein (siehe Kapitel 3):

- Die Anregungswellenlänge muss mit dem Absorptionsspektrum der Probe abgestimmt werden, damit das Pumplicht gut absorbiert werden kann.
- Die Pumpstrahlung soll zeitlich begrenzt sein, um Verluste durch Besetzung des Triplett-Niveaus zu verhindern (siehe Abschnitt 3.1).
- Möglichst zeitlich stabile Pulse um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

Als Pumplichtquelle der farbstoffdotierten, hexagonalen Kristalle bietet sich daher ein gepulster Laser an. In den ersten Versuchen wurde ein mit Blitzlampen gepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (LQ 129) eingesetzt. Der Laser kann mit einer Repititionsrate von 10 Hz betrieben werden und besitzt Pulslängen von 14 ns. Aufgrund seiner Abmessungen, kann man die Anregung der Kristalle nur mit Hilfe von Lichtleitern verwirklichen.

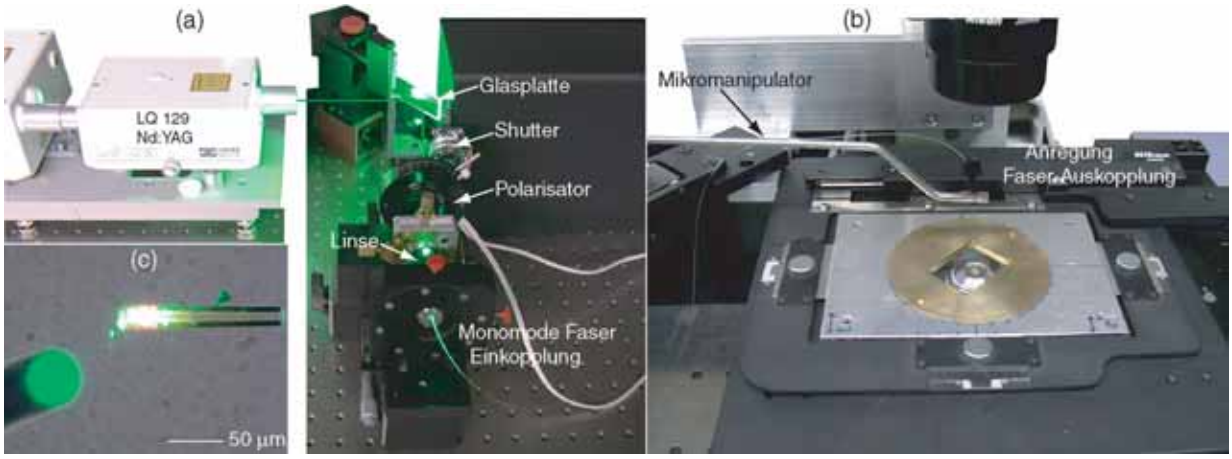


Abb. 4.6.: Anregung der Kristalle mit einem 532 nm gekoppelten Lichtwellenleiter. (a) Einkopplung des gütergeschalteten frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers LQ129 in die Monomodefaser. (b) Anregung der Probe mit Hilfe von Mikromanipulator. (c) Das Durchlicht-Mikroskopbild zeigt die Laseremission eines $AlPO_4$-5/DCM-Kristall bei der Anregung mit dem Lichtwellenleiter.

Abbildung 4.6 zeigt ein Bild des Aufbaus, mit dem die Kristalle untersucht wurden. Für die Faser nicht zu beschädigen, wurde mit Hilfe einer Glasplatte und einem drehbaren Polarisator nur ein Teil (150μJ) der zur Verfügung stehenden Pulsenergie des Lasers (130 mJ bei 532 nm) ausgekoppelt. Das frequenzverdoppelte Licht (532 nm) wurde durch ein 30 m langes Glasfaserkabel eingekoppelt, und das andere Ende der Faser mit Hilfe eines Mikromanipulators unmittelbar in der Nähe der Probe angebracht. Es handelt sich dabei um eine Monomodefaser (Spectran SMC-A0515B), deren Lichtleitender Kern einen Durchmesser von 3.1 μm hat. Dieser sehr kleine Kerndurchmesser erfordert höchste Präzision beim Einkoppeln. Die Anordnung, die zum Ein- und Auskoppeln verwendet wird, ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Größe der ausgeleuchteten Fläche und somit die Anregungsenergie ließ sich mit einem Polarisator vor der Einkopplung und durch variieren des Abstands zwischen Faser und Probe einstellen (siehe Abb. 4.6). Diese Variante der Anregung wurde bereits zuvor in unserer Arbeitsgruppe eingesetzt und ist ausführlich in Referenz [33] beschrieben. Es wurde jedoch auf diese Methode verzichtet, weil durch die Einkopplung in die Faser zum einen die Polarisation der Anregung zerstört wird und zum anderen Spitzen-Intensitäten entstehen, die die Kristalle schnell zerstören können. Aufgrund der nicht ausreichenden Fokussierung, bringt der Einsatz von Glasfasern zusätzlich noch weitere Hindernisse beim Anregen kleiner Kristalle mit sich. Ein weiterer Nachteil liegt an den hohen Betriebskosten (Kühlung) und unnötigen Energieverschwendung beim Betreiben solcher Laser.

Alternativer Aufbau ohne Lichtleiter

In Kooperation mit der Fa. TOPAG wurde ein preiswerter miniaturisierter, diodengepumpter, frequenzverdoppelter, Q-Switch Nd:YAG-Laser (LCM T11-QS) für die polarisationsab-

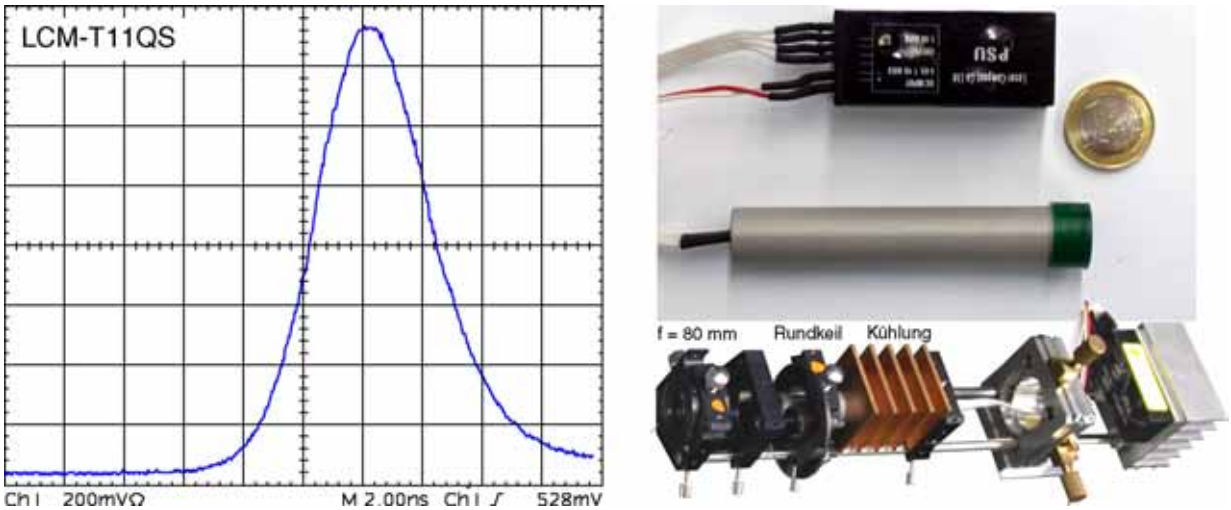


Abb. 4.7.: Rechts: Passiv gütergeschalteter frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser LCM-T-11qs. Links: Zeitlicher Verlauf des Pulses.

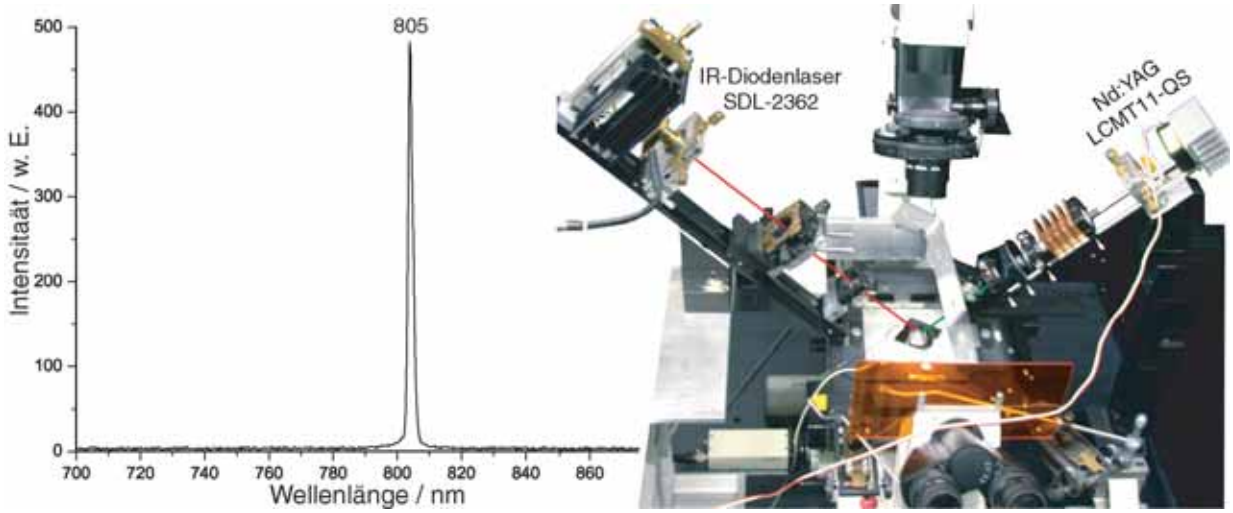


Abb. 4.8.: Rechts: Bildausschnitt des Spektroskopie-Messplatzes mit IR (805 nm) und Nd:YAG-Laser als Anregungsquellen. Links: Spektrum des IR-Diodenlasers.

hängige Fluoreszenzmessungen konzipiert. Der Laser liefert Pulse mit einer Repetitionsrate von 74 Hz bei einer Pulsdauer von 4 ns und einer Pulsenergie von ca. 2 μJ. Für die Messungen der absoluten Energie des auftreffenden Laserpulses, wurde ein pyroelektrischer Detektor (LaserStar) der Fa. OPhi Optronics verwendet. Für die Messung des zeitlichen Verlaufs der Pulse wurde eine schnelle Photodiode (MRD 500), in Kombination mit einem Tektronix-Oszilloskop TDS 684A (Abtastrate 5 GS/s, Bandbreite 1 GHz), welches die zeitliche Auflösung von Einzelpulsen und die Mittelung über beliebige Pulsfolgen ermöglicht, verwendet.
Die kleinen Abmessungen des Lasers (∅ 14.8 × 105 mm, Gewicht: 25 g) und der geringe

Energieverbrauch bringen viele Vorteile mit sich. So lässt sich der Laser sehr einfach unter verschiedenen Winkeln direkt am Mikroskop-Aufbau integrieren. Mit Mikrobankbauteilen wurde der Laser auf einen (x, y, z)-Tisch montiert und am Mikroskop befestigt. Dadurch wird in allen drei Raumrichtungen ein Fokus-Verstellweg ermöglicht. Da die Messungen lange Zeiten in Anspruch nehmen können, muss die Nd:YAG-Pumpdiode gekühlt werden, hierzu wurde der Laser mit einem Kupfer-Block umrahmt. Alle die in Folge untersuchten $AlPO_4$-5-Komposite wurden mit diesem Laser angeregt, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.
Als Anregungsquelle für die Nd-haltigen, Wolframat Sodalithe stand ein gepulster IR-Diodenlaser zur Verfügung. Der Laser kann in CW- und Puls-Modus betrieben werden und wird durch eine temperaturstabilisierte Pulstreiberelektronik gesteuert.

4.1.3. Proben-Präparation und Manipulation

Die zu untersuchenden Kristalle wurden auf einem Glassubstrat (0.3 mm Dicke) angebracht. Für die Ausrichtung der Kristalle wurde der Substrat-Halter rotationsbeweglich auf dem Mikroskop-Tisch eingebaut. Dies ermöglicht das Ausrichten der Kristallachse relativ zur Anregungspolarisation des Lasers. Mit dem Mikroskop-Verstelltisch können die fehlerfreien Kristalle unter den Pumpfokus gefahren werden. Um polarisationsabhängige spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Kristallen zu erleichtern, war es nötig, ein Werkzeugsmodul für die Kristall-Submikromanipulation zu konzipieren.
In Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstatt an unserem Institut, wurde ein Präzisionsjoystick-Verschiebemodul angefertigt. Abbildung 4.9 zeigt ein Bild eines solchen Mikromanipulators. Dieser kann mit verschiedenen gespitzten Enden bestückt werden und kann eine Genauigkeit von weniger als 5 μm erreichen. Als Spitzen wurden vorzugsweise nasschemische geätzte Glasfasern verwendet. Um das Anhaften der Kristalle an der Glasfaser zu verhindern, wurde diese mit Aluminium beschichtet.
Die Verwendung von Objektiven mit 100-facher Vergrößerung und großer Brennweite erlaubt eine Manipulation bei über 1000-facher Vergrößerung, was im Allgemeinen für Kristalle mit einem Durchmesser von 5 bis zehn Mikrometern ausreichend war.

Abb. 4.9.: links: REM-Aufnahme einer geätzten Glasfaser. Rechts: Bild einem mit Glasfaser bestückten Joystick-Mikromanipulator, der für das Isolieren, Drehen und Verschieben einzelner Kristalle eingesetzt wurde.

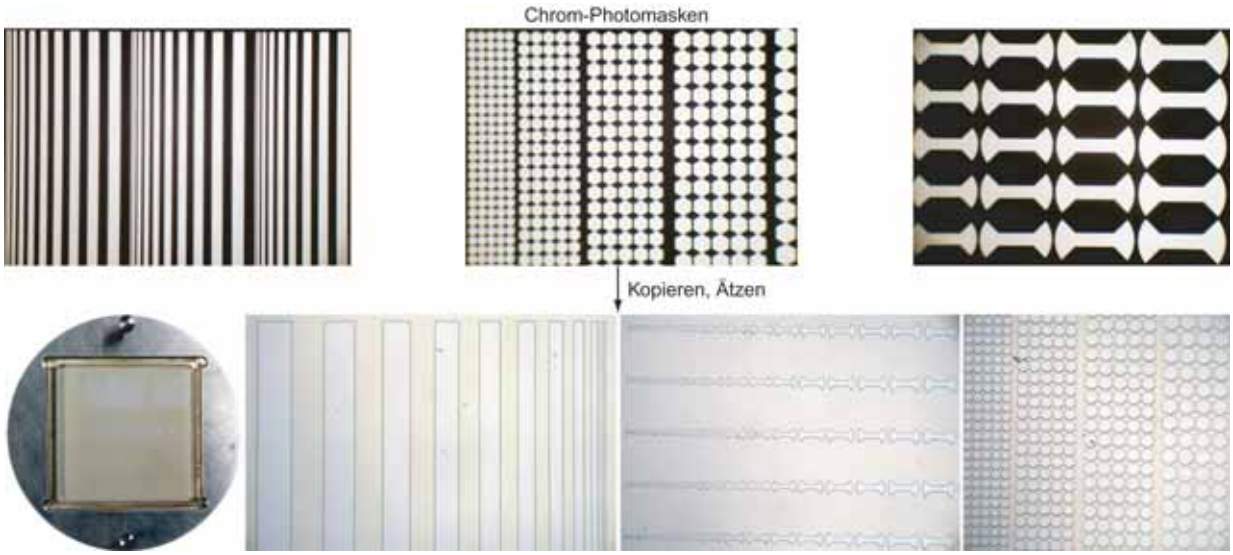


Abb. 4.10.: Probenhalter für Kristalle: Die aus Chrom strukturierten Photomasken (oben) wurden mittels Photolithographie auf die mit Photoresist beschichteten Quarzglassubstrate kopiert. Beim nachfolgenden reaktiven Ionenstrahlätzen, wurde die Photoresiststruktur dann in das darunterliegende Quarzglas übertragen.

Um das Bewegen der Kristalle während der Messungen zu verhindern und den Transport von einzelnen Kristallen zu erleichtern, wurden strukturierte Glasträger-Substrate hergestellt (4.10). Mit den strukturierten Substraten war es möglich, einzelne Kristalle auf dem Probentisch zu isolieren und in eine für die Beobachtung günstige Position zu bringen. Die Strukturierung der Quarzglas[1]-Substrate geschah mittels photolithografischen Verfahren [105].

Das Übertragen der verschiedenen Strukturen in das Glas wurde mit Trockenätzprozessen (reaktives Ionenstrahlätzen) durchgeführt. Für die verschiedenen Strukturen wurden Chrom-Masken hergestellt und mit einem Maskaligner beliebig vervielfältigt. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.12 einige Bilder von verschiedenen Kristall-Morphologien, die in den Struktur-Gruben mittels Mikromanipulation eingefangen sind. Um die Mikrokristalle der Größe nach zu sortieren, wurden Gitter-, Hantel-, Hexagonal-, und Kreisförmige Strukturen in Form einer Matrix mit verschiedener Periodizität hergestellt, so dass sich die Kristalle entsprechend ihrer Form in den Vertiefungen anordnen. Mit Hilfe der Mikromanipulator-Glasfasernadel über dem Probentisch war es möglich, die fehlerfreien, einzelnen Mikrokristalle aus einem Pulverhaufen herauszunehmen und an einen freien Graben der strukturierten Glasunterlage abzulegen. Die scharfe Spitze der Manipulatornadel stellt dabei die stark verkleinerte „*Hand*“ des Experimentators dar.

Die strukturierten Probenhalter dienten nicht nur zur Proben-Aufbewahrung, sondern waren auch von besonderer Bedeutung für die Einzelkristall-Messungen, die sich über sehr lange Zeitintervalle hinzogen.

[1]Suprasil 1 von Heraeus: optisch isotrop und fluoreszenzfrei

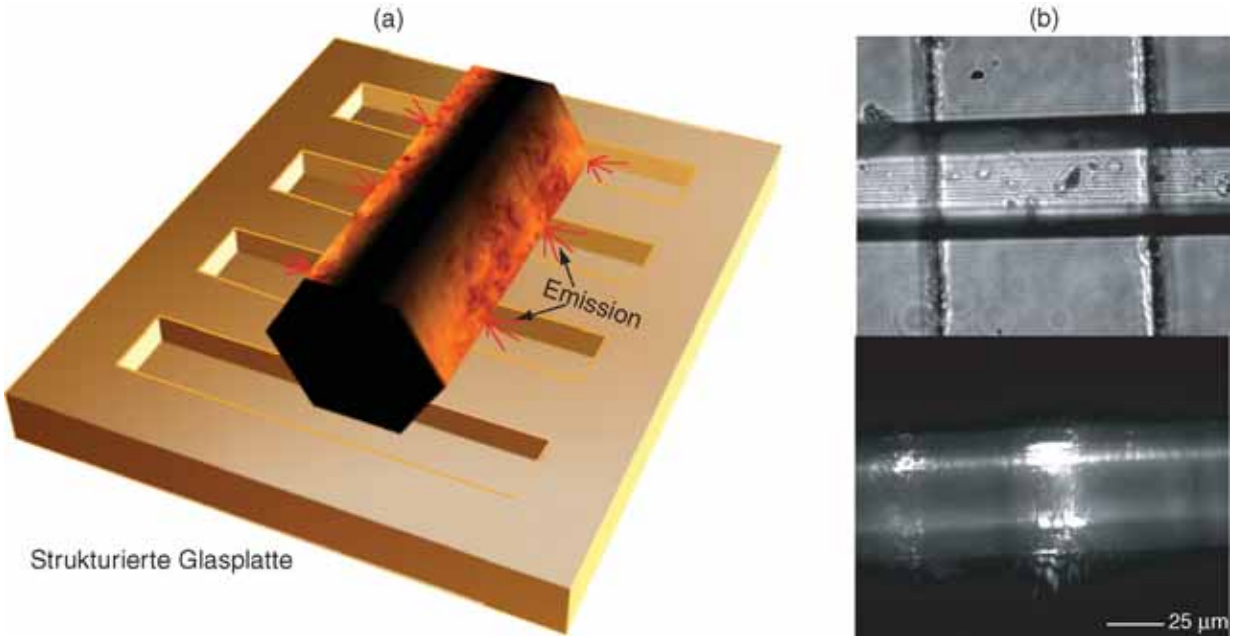


Abb. 4.11.: (a) Schematische Darstellung der strukturierten Unterlage. Die von der Auflagefläche emittierte Fluoreszenz od. Laseremission kann dämpfungslos detektiert werden. (b) Durchlicht-Mikroskop-Bilder der Laseremission.

Im Gegensatz zu den normalen Haltern aus Glas besitzen die strukturierten Unterlagen den Vorteil, dass die von der Auflagefläche der Mikroresonatoren emittierte Strahlung nicht direkt in Kontakt mit der Unterlage ist und somit keine Dämpfung durch Auskoppelverluste erfährt (siehe Abb. 4.11). Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, ist dies bei der Untersuchung der Mikroresonatoren-Kopplung hilfsreich.

Abb. 4.12.: Durchlicht-Mikroskopbilder von eingefangenen Kristallen in den verschiedenen Graben-Strukturen. Im ersten Bild ist die Manipulatornadel über dem Kristall zu sehen.

4.2. Spektroskopische Untersuchungen an einzelnen Komposit-Kristallen

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften der farbstoffbeladenen $AlPO_4$-5, SAPO-5, Zeolith L und mit Neodym dotierten Sodalith-Kristalle diskutiert. Dabei wird besonders auf die polarisationsabhängige Absorption, Doppelbrechung und Fluoreszenz eingegangen.

4.2.1. $AlPO_4$-5 und SAPO-5 Komposite

Morphologie

Komplementär zu der Rasterelektronen- und Kathodolumineszenz-Mikroskopie wurde die Charakterisierung der Wirt/Gast-Komposite auch mit dem Nikon TE300-Lichtmikroskop durchgeführt. Mit dem Einsatz hochwertiger Objektive mit aufeinander abgestimmtem Polarisator und Analysator wurden die folgenden Parameter bestimmt:

- Kristalldimensionen, Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit
- Einfluss der Gastmoleküle auf die Morphologie des Wirts
- Beladungsprofil einzelner Kristalle
- Phasenreinheit der Kompositen

Die Durchlicht-Mikroskop-Bilder zeigen schon anhand der Färbung oder Farbinhomogenitäten eines Kompositkristalls Hinweise auf den erfolgreichen Einbau oder Fehlstellen von Gastmolekülen. Die in Abbildung 4.13 dargestellten $AlPO_4$-5/DCM Kristalle mit verschiedenen Schlüsselweiten[2] (SW), zeigen überwiegend unregelmäßige Bereiche mit hoher Farbstoffkonzentration in der Mitte des Kristalls, wo das Wachstum bei der Synthese beginnt und eine geringe Beladung an den Kristallenden. Diese Feststellung wurde auch von anderen Arbeitsgruppen bestätigt [106].

Eine entsprechende Verteilung der Farbstoffmoleküle resultierte auch aus Untersuchungen mit der Konfokal-Mikroskopie durchgeführt von der Arbeitsgruppe von Prof. C. Bräuchle (LMU-München). Aufgrund der hohen axialen Auflösung des konfokalen Mikroskops können dreidimensionale Bilder der Fluoreszenzverteilung und Defektstruktur an verschiedenen Kristallquerschnitten aufgenommen werden [107].

Aus den Fluoreszenz-Querschnitt-Bildern in Abb. 4.14 kann man ausschließen, dass DCM bevorzugt in der äußeren Hülle des Kristalls lokalisiert ist und im Kern des Kristalls kein Einbau von DCM stattfindet. Im Gegenteil dazu war die Beladung mit Pyridin 2 stärker

[2] Die Schlüsselweite spezifiziert die Dicke des Kristalls und ergibt sich aus dem Abstand zwischen zwei gegenüber liegenden Seitenflächen im Hexagon.

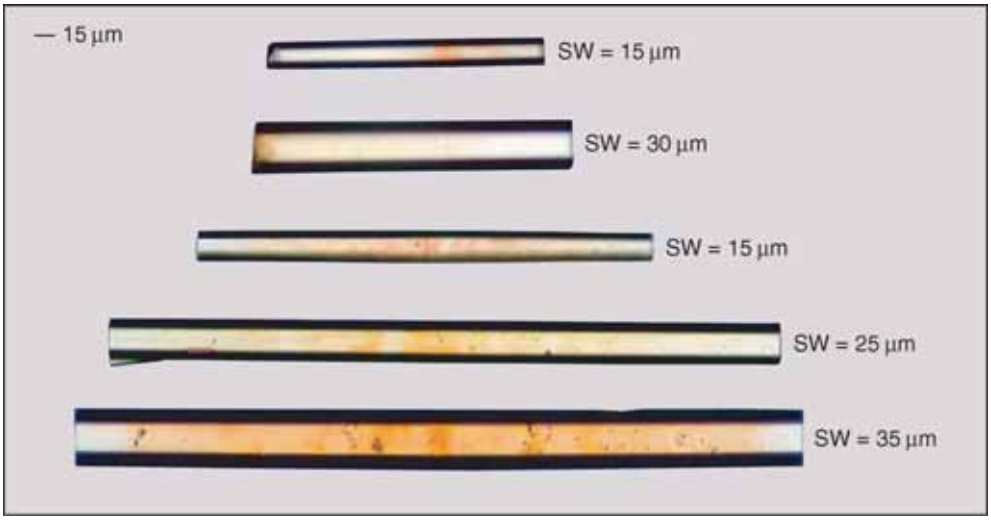


Abb. 4.13.: Beladungsprofil der $AlPO_4$-5/DCM. Die Durchlicht-Mikroskop-Bilder zeigen bei verschiedenen Kristallgrößen unterschiedlich beladene Bereiche, die meist voneinander abgegrenzt sind. Deutlich erkennbar ist die starke Beladung in der Kristallmitte und die geringe Beladung an den Kristallenden.

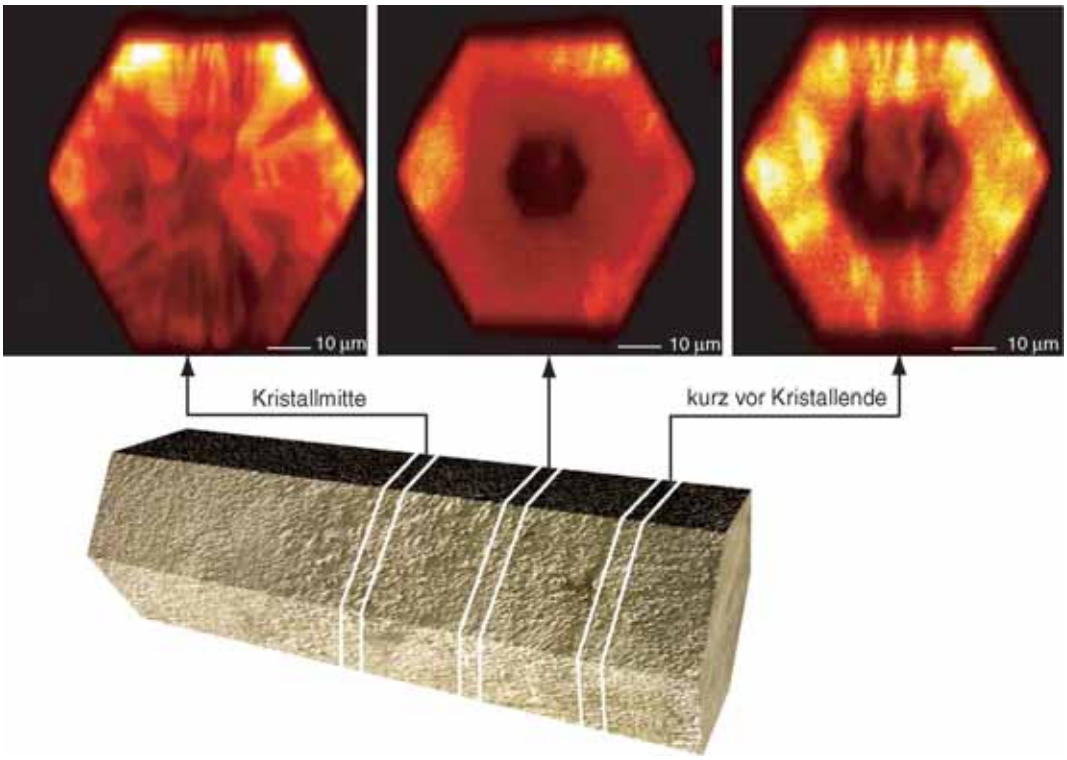


Abb. 4.14.: Querschnitt-Bilder der Fluoreszenzverteilung in einem $AlPO_4$-5/DCM-Kristall [39]. Deutlich erkennbar ist die Grenze zwischen den inneren und äußeren Bereichen. Während die Farbstoffkonzentration in der äußeren Hülle lokalisiert ist, zeigt der innere Kern keine Beladung.

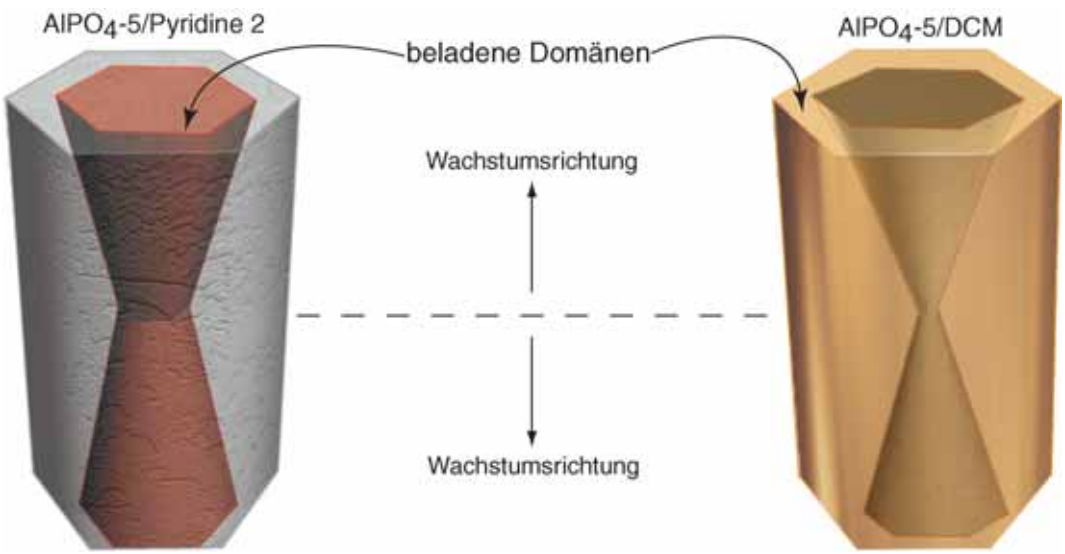


Abb. 4.15.: Modell der Beladungsprofile von $AlPO_4$-5/Pyridin2- und $AlPO_4$-5/DCM Kristallen. Während beim $AlPO_4$-5/DCM-Kristalle die Beladung bevorzugt in der äußeren Hülle lokalisiert ist, ist sie bei Pyridin2 intensiver im inneren hexagonalen Kern verteilt. Die Pfeile zeigen das typische Wachstum aus der Mitte der $AlPO_4$-5-Kristalle in entgegengesetzten Richtungen.

im inneren Kristallbereich als im äußeren Bereich, und somit lag genau das inverse Beladungsprofil von DCM vor.
Die Abbildung 4.15 zeigt ein auf Mikroskopie-Beobachtungen basiertes Vorstellungsmodell der Profilbeladung von $AlPO_4$-5/Pyridin 2- und $AlPO_4$-5/DCM Kristallen. Dieses Modell wird besonders unterstützt durch den Zusammenhang mit dem Kristallwachstum in entgegengesetzter Richtung.
Beim Wachstum von $AlPO_4$-5/Pyridin 2 Kristallen entstehen oft Kristalldefekte, die nur pyramidenförmige Bereiche zwischen Stirnfläche und Kristallmitte für Gastmoleküle zugänglich machen (Sanduhrstruktur). Unter dem Polarisationsmikroskop sind die so genannten Sanduhrstrukturen eindeutig zu erkennen (Abb. 4.16).
Neben scheinbar perfekten Kristallen und Beladungsprofilen wurde bei einigen Syntheseansätzen der $AlPO_4$-5/ Pyridin 2 auch eine Zwei-Lochbildung in den Stirnseiten der Kristalle festgestellt. Bei steigender Konzentration bildeten sich stark gestörte Kristalle mit büschelförmiger Morphologie (siehe Anhang A.3). Die Störungen der Morphologiebildung liegen wahrscheinlich am hohen Farbstoffgehalt, der eine Abschwächung des natürlichen dipolaren Gitternetz des $AlPO_4$-5 durch die statischen Dipole des π-Chromophorsystem hervorruft.
Während bei der Hydrothermalsynthese von $AlPO_4$-5/DCM stabförmige, hexagonale Kristalle mit Längen bis zu 600 μm und Schlüsselweiten von 15 μm bis zu 40 μm entstanden, lieferte die Mikrowellensynthese kleine tonnenförmige Kristalle mit einer Schlüsselweite von 4 μm bis zu 25 μm. Die Gegenwart von Oxazin-1, Oxazin-170, Oxazin-750 und Rhodamin BE50, lieferte je nach Konzentration, ein Gemisch aus hexagonalen Tonnen und Plättchen mit einem Durchmesser zwischen 5 μm und 30 μm. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die entstandenen Morphologien.

Obwohl der $AlPO_4$-5-Kristall eine metastabile Phase besitzt, werden jedoch aufgrund der

Komposite	Hydrothermalsynthese Morphologie	Mikrowellensynthese Morphologie
$AlPO_4$-5/DCM	Hexagonal stabförmig	hexagonal tonnenförmig
$AlPO_4$-5/Pyridin 2	hexagonal buschelförmig + stabförmig	
$AlPO_4$-5/Oxazin-1		Tonnen + Plättchen
$AlPO_4$-5/Oxazin-170		Tonnen + Plättchen
$AlPO_4$-5/Oxazin-750		Tonnen + Plättchen
$AlPO_4$-5/RhBE50		Tonnen + Plättchen
SAPO-5/RhBE50		Tonnen + Plättchen

Tab. 4.1.: Am häufigsten vorkommenende Morphologien bei der Synthese von $AlPO_4$-5 und SAPO-5 Komposit-Kristallen.

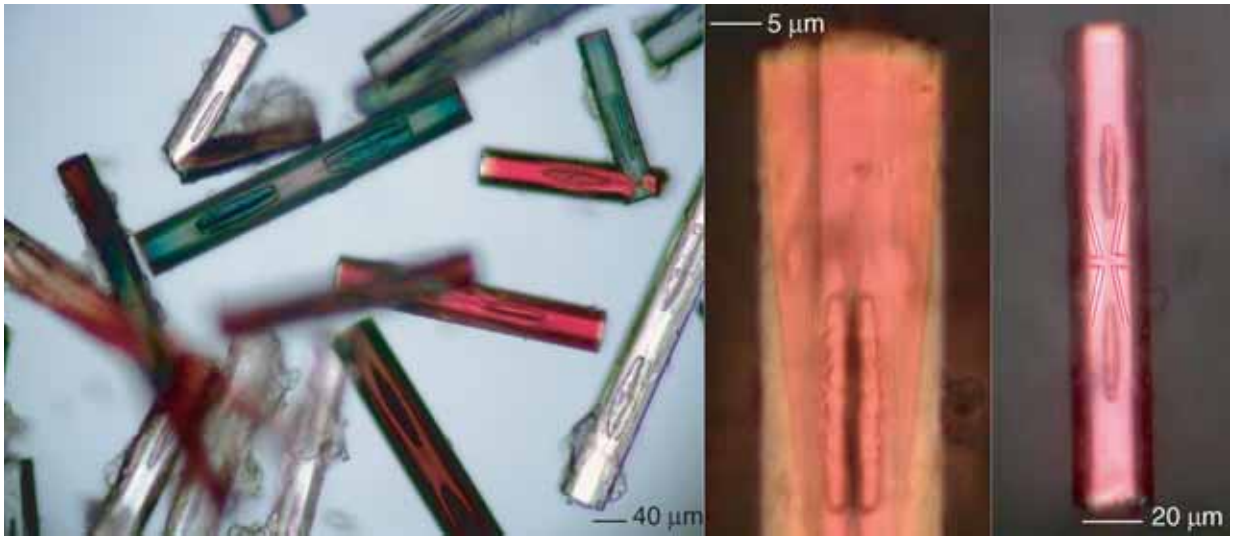


Abb. 4.16.: $AlPO_4$-5/Pyridin 2-Kristalle mit typischer Sanduhrstruktur.

langsamen, behinderten Kristallisation zunehmend thermodynamisch stabilere Nebenprodukte gebildet. Neben Kristallen mit sehr glatten Oberflächen, entstehen auch Nebenphasen aus T-$AlPO_4$-5 (AlPO-Tridymit), $AlPO_{36}$ und $AlPO_4$-8 auf der Stirnfläche der $AlPO_4$-5 Kristalle. Eine deutliche Sichtbarkeit solcher Nebenphasen lässt sich am Mikroskop mit gekreuztem Polarisator und Analysator erzielen. Eine kleine Übersicht über solche Störungen und Nebenphasen stellen die Abbildungen 4.17, 4.18 und die rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen im Anhang A.3 vor.

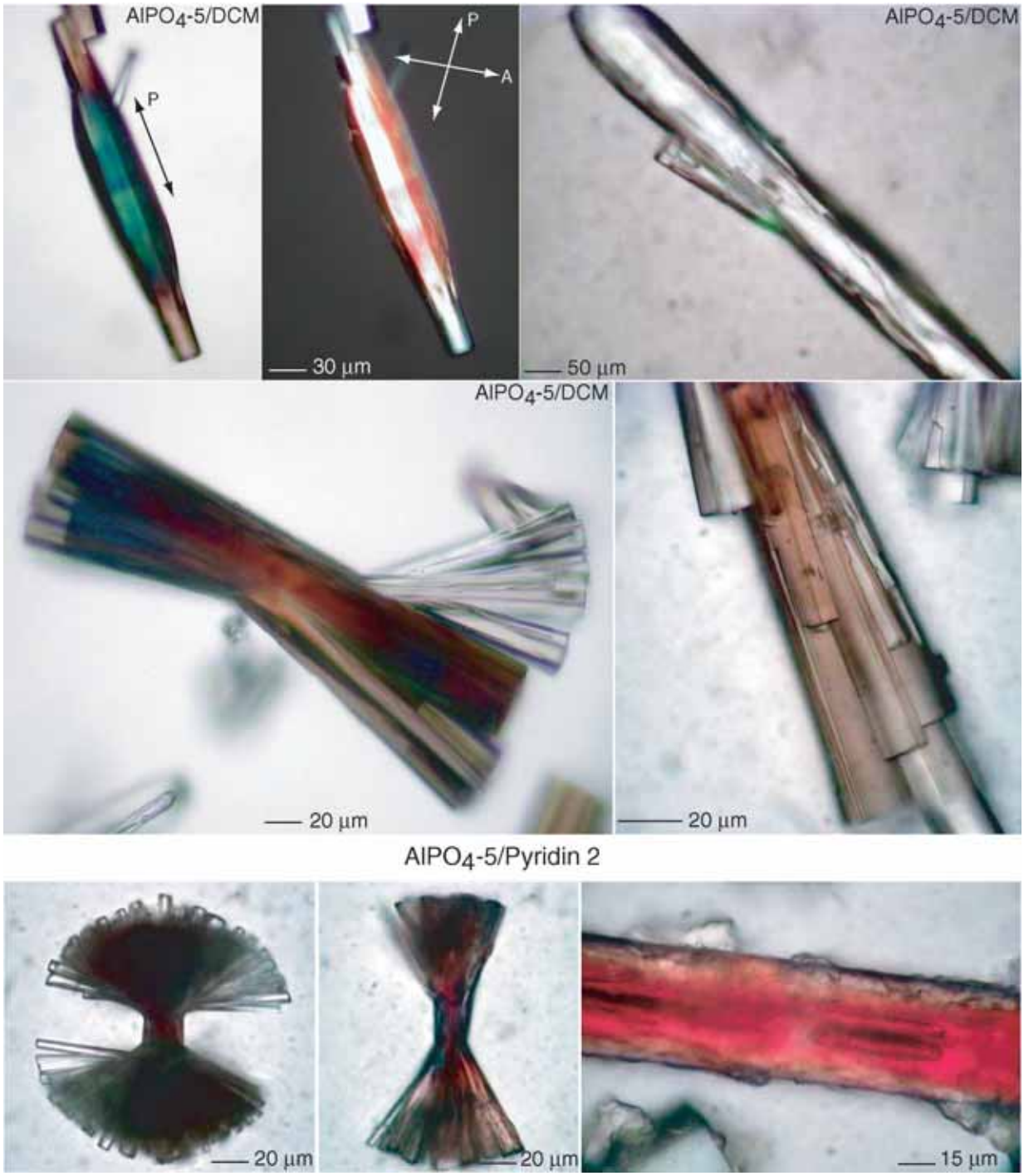


Abb. 4.17.: Durchlicht-Mikroskop-Bilder von Kristallen mit Defekten und Nebenphasen. Neben Ausfransungen der hexagonalen Morphologie in Form von Büscheln, zeigen manche Kristalle Verwachsungen aus $AlPO_4$-Nebenphasen.

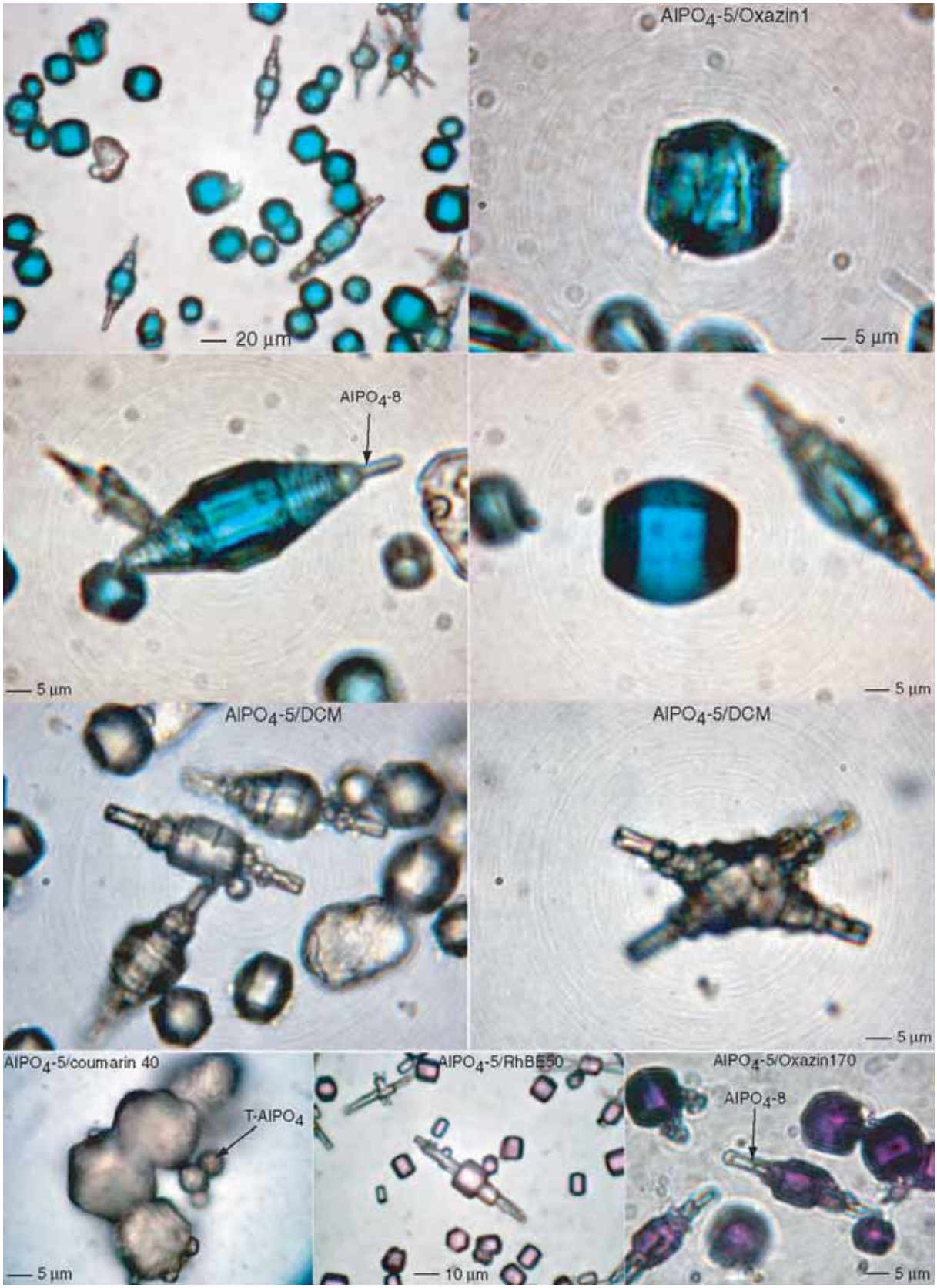


Abb. 4.18.: Durchlicht-Mikroskop-Bilder von Kristallen mit Defekten und Nebenphasen. Neben tonnenförmigen und plättchenförmigen Kristallen bilden sich Kristalle mit nadelförmigen Anwachsungen, die aus $AlPO_4$-8-Nebenphasen bestehen. Es können sich auch kugelförmige Morphologien bilden, die aus der festen T-$AlPO_4$ Phase bestehen.

Polarisationsabhängige Absorption, Dichroismus und Doppelbrechung

Für die Anfangscharakterisierung der Komposit-Materialien ist die Polarisationslichtmikroskopie ein unentbehrliches Instrument. So kann man damit sehr schnell Ergebnisse bezüglich der Kristallmorphologie, Phasenreinheit und Homogenität der Beladung von den Komposit-Kristallen gewinnen.
Ein wichtiges Ergebnis bei der Einlagerung von organischen Farbstoffen in Molekularsiebkanälen ist die Ausrichtung der Gastmoleküle, die bei ausreichender Größe leicht unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen ist. Bei dem Einbau von Chromophoren mit kleineren Abmessungen als der Kanaldurchmesser der Wirtmatrix (0.73 nm) und aufgrund der dipolaren Natur des $AlPO_4$-5 ist die Anisotropie verständlich. Was passiert aber wenn die Gast-Moleküle groß sind und nicht mehr in die Hohlräume passen? Die Antwort auf diese Frage lässt sich mit der Messung der Absorption parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Achse erklären. Bei der Durchstrahlung der Wirt-Gast-Komposite mit polarisiertem Licht, zeigen sich die Unterschiede zwischen Spezies in isotropen Medien und Molekülen in der eingeschränkten Geometrie des Molekularsiebgitters. Um polarisationsabhägige Absorptionsspektren an Einzelkristallen durchführen zu können, wurde der spektroskopische Aufbau von Abbildung 4.1 modifiziert. Dabei wurde der polarisierte Beleuchtungslichtstrahl nach Passieren der Probe ohne Zylinderlinse auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet. Da die Farbstoffkonzentration bei den Kristallen nicht homogen verteilt ist, wurde der Leuchtfleck mit einem Pinhole (10 µm) reduziert, um die Absorption beliebig an verschiedenen Stellen der Einzelkristalle zu messen. Mit der Messung von Referenzspektren an einer transparenten Leerstelle auf dem Objektträger, konnte dann aus den Spektren der Kristalle die Absorption bestimmt werden.
Um die elektromagnetische Strahlung anisotrop zu absorbieren, müssen die Chromophore in der Wirtmatrix ausgerichtet sein. Die eindimensionale Kanalstruktur des $AlPO_4$-5 und seine dipolare Natur sind für dieses Ergebnis verantwortlich und führen zur anisotropen Orientierungen der Gastmoleküle. Anhand der Durchlicht-Mikroskopbilder und der polarisationsabhängigen Absorptionsspektren, die durch eine polarisierte Lichtquelle entstehen, kann man eine Aussage über die Organisation der Farbstoffmoleküle in den Wirt-Kanälen treffen. Wie man in den nächsten Absätzen zu sehen, wird bei den Kristallen eine signifikante Absorption beobachtet, wenn die Polarisationsebene des eingestrahlten Lichtes parallel zum Übergangsdipolmoment, d.h. parallel zur Molekülachse[3] ausgerichtet ist. Da aber bei den $AlPO_4$-5 Kristallen die Übergangsdipolmomente parallel zur kristallographischen c-Achse ausgerichtet sind, kann daher im Kristall nur Licht absorbiert werden, das parallel zur Kristall-Achse polarisiert ist. Wird die Polarisationsebene um 90° gedreht, kann das polarisierte Licht die Kristalle, deren Achse senkrecht dazu steht, ungehindert passieren.
Alle in dieser Arbeit durchgeführten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen wurden nur an perfekten, hexagonalen Morphologien gemessen. Bei den Kristallen, die Laseremission

[3]Bei vielen Farbstoffmolekülen fällt das Übergangsdipolmoment mit der Längsachse des chromophoren Systems zusammen. Bei konjugiertem π-System ist die Längsachse des Systems auch die Längsachse des Moleküls.

zeigten (siehe Kapitel 5), wurde ausschließlich in den Emissionsgebieten gemessen.

- Charakterisierung der $AlPO_4$-5/DCM-Komposite:

Im Falle von $AlPO_4$-5/DCM zeigen sowohl die stabförmigen als auch die tonnenförmigen Kristalle eine deutliche polarisationsabhängige Absorption (Abb. 4.19 und 4.20). Der durch den Farbstoff hervorgerufene Dichroismus wird durch die Durchlichtmikroskop-Bilder an einzelnen Kristallen offenbart. Die Kristalle erscheinen dunkelorange gefärbt, wenn das einfallende Licht parallel zur c-Achse polarisiert ist, bzw. hell bis transparent bei senkrecht polarisierter Beleuchtung. Der Grund für dieses Absorptionsverhalten liegt in der linearen Ausrichtung der DCM-Moleküle entlang des $AlPO_4$-5-Kanalsystems. Zusätzlich zeigen die Kristalle eine starke Doppelbrechung, die man unter gekreuztem Polarisator und Analysator gut erkennen kann. Durch die Einlagerung der Gastmoleküle entlang der AlPO-Kanäle entstehen neue Eigenschaften, die der Wirtskristall vorher nicht hatte. Ein Vergleich der Absorptionsspektren zwischen unbeladenen und beladenen $AlPO_4$-5-Kristallen zeigt diesen Unterschied. Die Ausrichtung der Moleküle und das resultierende Absorptionsverhalten kommen vermutlich durch die Eigenschaften des Farbstoffes und den Einfluss der dipolaren Natur des AlPO-Kristallgitters zustande.
Verantwortlich für die Absorptionsbande bei 470 nm ist der interne Ladungstransfer [4], der zwischen der Donatorgruppe (Dimethylamino-Substituent) und Akzeptorgruppe (Dicyano-Gruppe) des leicht polarisierbaren, konjugierten π-Donor-Akzeptor-Systems von DCM stattfindet. Die hohe Absorption (75 %) bei den stabförmigen Kristallen sorgt dafür, dass bei späteren Untersuchungen das Anregungslicht gut im Kristall absorbiert wird und effizient in Fluoreszenzlicht umgewandelt werden kann.
Eine ausgeprägte Anisotropie zeigen besonders die stabförmigen $AlPO_4$-5/DCM-Kristalle. Die Messung der relativen Fluoreszenzintensität zur Kristallachse an denselben Kristallen bei polarisierter Anregung mit 532 nm, zeigt bei beiden Morphologien eine schwache Abhängigkeit der Fluoreszenzspektren von der Polarisation (Abb 4.19 und Abb 4.21). Aus weiteren Erkenntnissen der Fluoreszenz-Messungen, die in Abbildung 4.23 illustriert sind, konnte kein Einfluss der Farbstoffkonzentration auf die Emission festgestellt werden. Dies deutet auf eine nicht stark abweichende Beladung der Kristalle, die auf die schwache Variation des zum Gel gegebenen Farbstoffgehaltes (nur 0.003 g Unterschied) zurückzuführen ist. Vergleicht man hingegen das Fluoreszenzspektrum von $AlPO_4$-5/DCM mit dem von gelösten DCM in Ethanol bei 5 mmol pro Liter, so kann man eine deutliche Rotverschiebung des Spektrums um ca. 27 nm erkennen. Diese Verschiebung ist eine Konsequenz der Wechselwirkung zwischen dem Farbstoff und der polaren Umgebung des Lösungsmittels. Durch den Vergleich der Absorptionsspektren gelöster DCM in verschiedenen Lösungsmitteln und in der $AlPO_4$-5-Matrix, kann man vergleichbare Erkenntnisse über die Umgebung von DCM-Molekülen in der AlPO-Festkörpermatrix gewinnen.

[4] internal charge transfert (ICT)

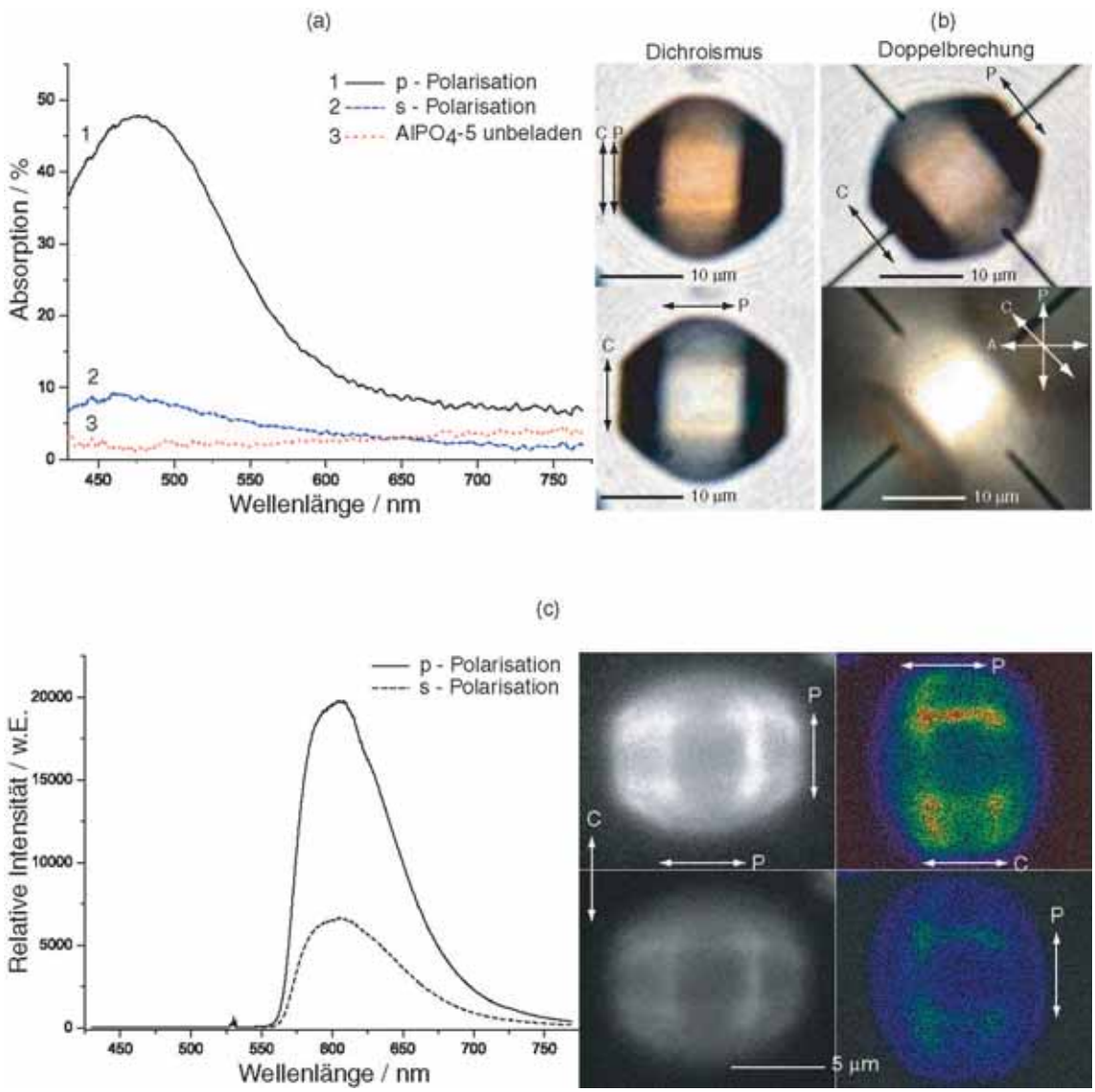


Abb. 4.19.: (a) Polarisationsabhängige Absorptionsspektren und die dazugehörigen Durchlicht-Mikroskop-Bilder eines einzelnen tonnenförmigen $AlPO_4$-5/DCM-Mikrokristalls. Zum Vergleich wurde das Absorptionsspektrum eines unbeladenen, kalzinierten $AlPO_4$-5-Kristalls dargestellt. (b): Durchlicht-Mikroskop-Bilder der Doppelbrechung bei gekreuztem Polarisator (P) und Analysator (A). (c) Polarisationsabhängige Fluoreszenzspektren und dazugehörige Fluoreszenz-Mikroskop-Bilder: Dargestellt ist die Fluoreszenz bei paralleler und senkrechter Anregungspolarisation zur Kristall c-Achse. Die Pfeile zeigen die Position der Polarisationsrichtung der Anregung (P) relativ zur Kristall c-Achse an.

So lässt sich aus den Extinktionsspektren von Abbildung 4.22, aufgrund der ähnlichen Polarität von Ethanol und der $AlPO_4$-5-Festkörpermatrix, ein ähnliches Verhalten der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von DCM in dem $AlPO_4$-5-Gerüst und DCM in Ethanol feststellen.

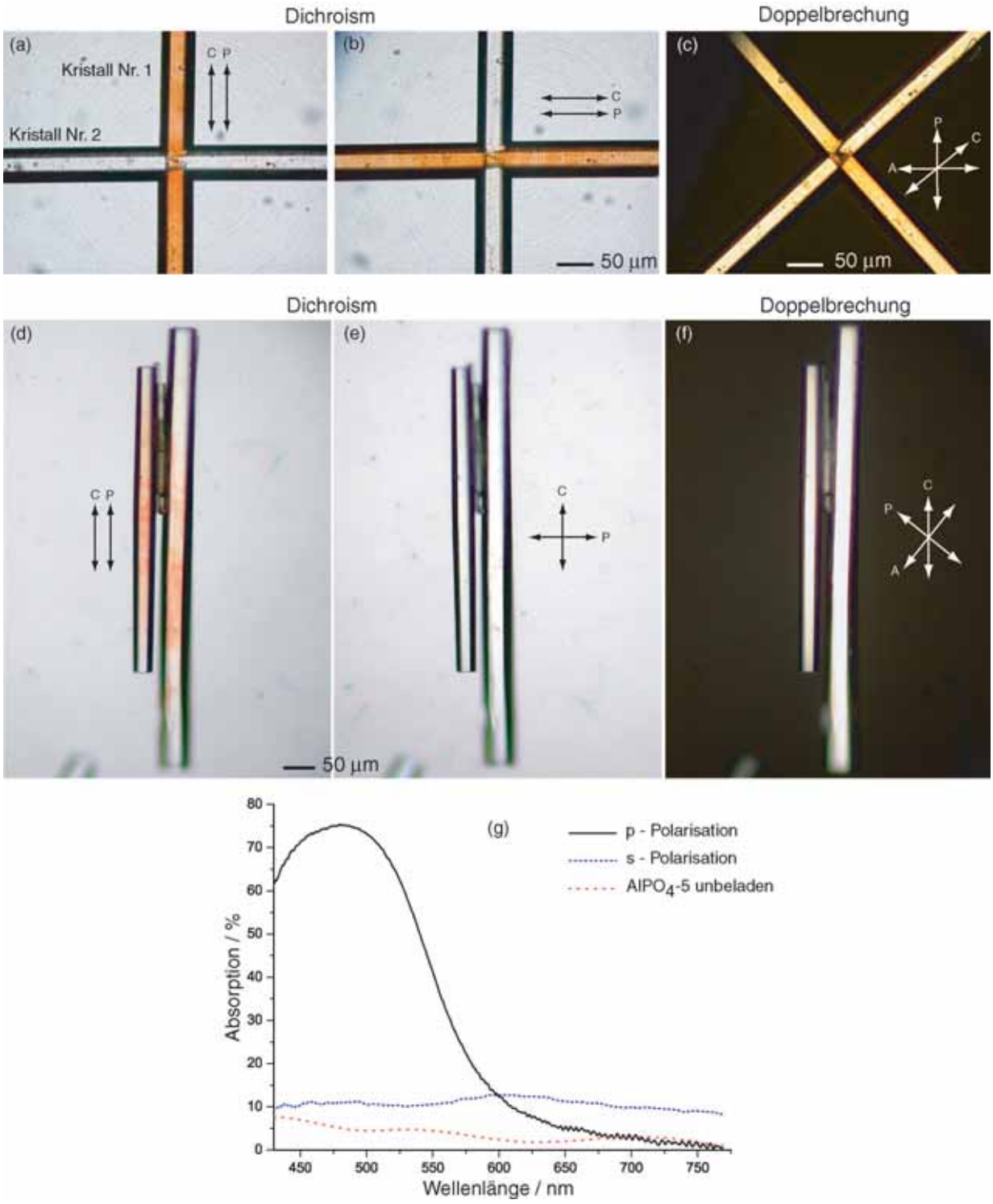


Abb. 4.20.: Dichroism und Doppelbrechung in stabförmigen $AlPO_4$-5/DCM-Kristalle: Am Beispiel zweiergekreuzte Kristalle (a, b, c) und alleinstehende Kristalle (d, e, f). Der Dichroismus äußert sich durch eine dunkelorange Farbe bei parallel zur c-Achse polarisiertem Durchlicht. Für senkrecht polarisiertes Durchlicht erscheinen die Kompositkristalle nahezu transparent. Die Doppelbrechung macht sich bemerkbar durch das Aufhellen der Kristalle, wenn die Kristallachse c in 45° Stellung zum gekreuzten Polarisator (P) und Analysator (A) liegt (d). Die Pfeile zeigen die Position der Polarisationsrichtung (P) der Anregung relativ zur Kristallachse C an. (g) Polarisationsabhängige Absorptionsspektren von Kristall Nr.1.

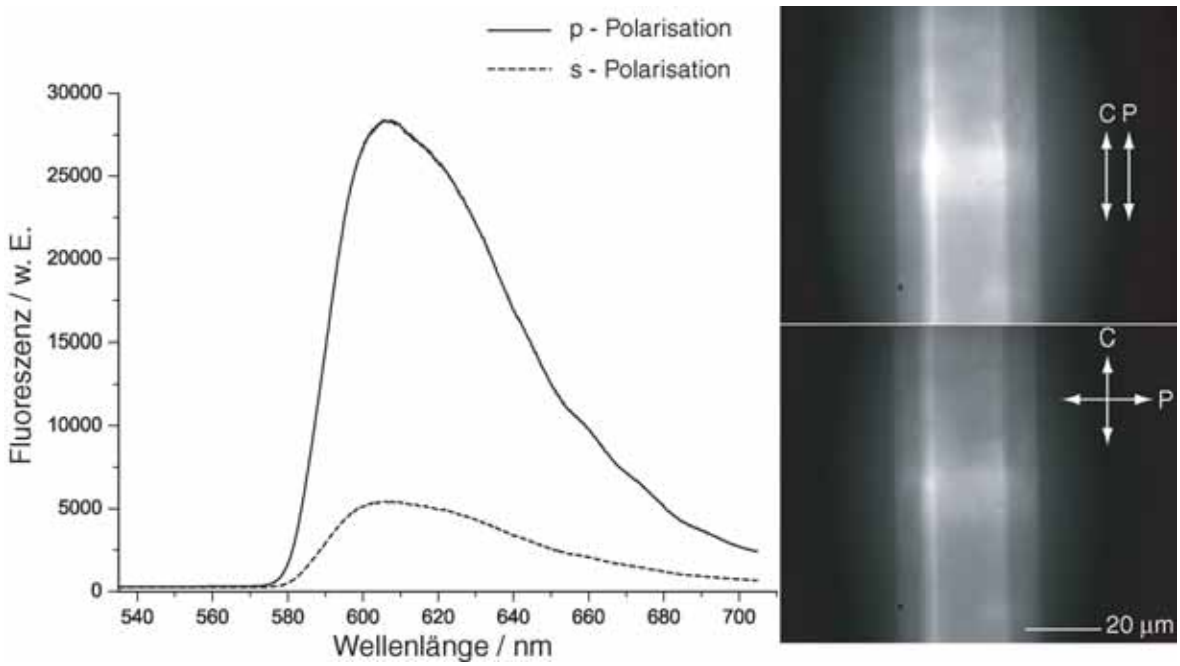


Abb. 4.21.: Polarisationsabhängige Fluoreszenzspektren von einem stabförmigen $AlPO_5$/DCM-Kristall. Die Fluoreszenz erscheint intensiver bei paralleler Anregung als bei senkrechter Anregung.

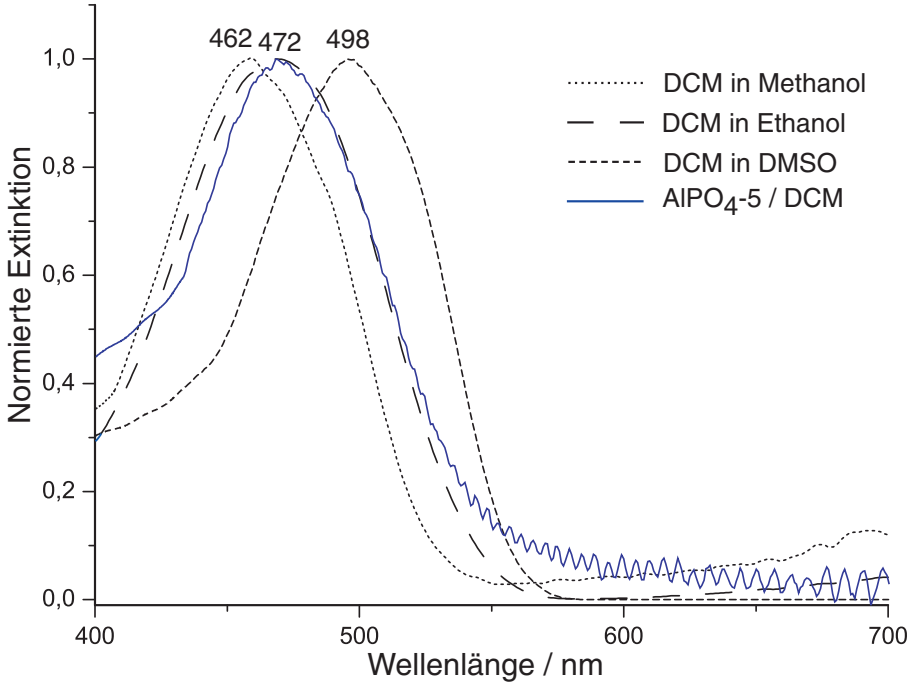


Abb. 4.22.: Vergleich der Extiktionsspektren von $AlPO_4$-5/DCM und DCM in Methanol, Ethanol und DMSO. Beide Spektren von $AlPO_4$-5/DCM und DCM in Ethanol zeigen eine Absorptionsbande bei 472 nm. Die Lage der Absorptionsbande hängt stark von der Polarität des Lösungsmittels ab und variiert zwischen 462 und 498 nm.

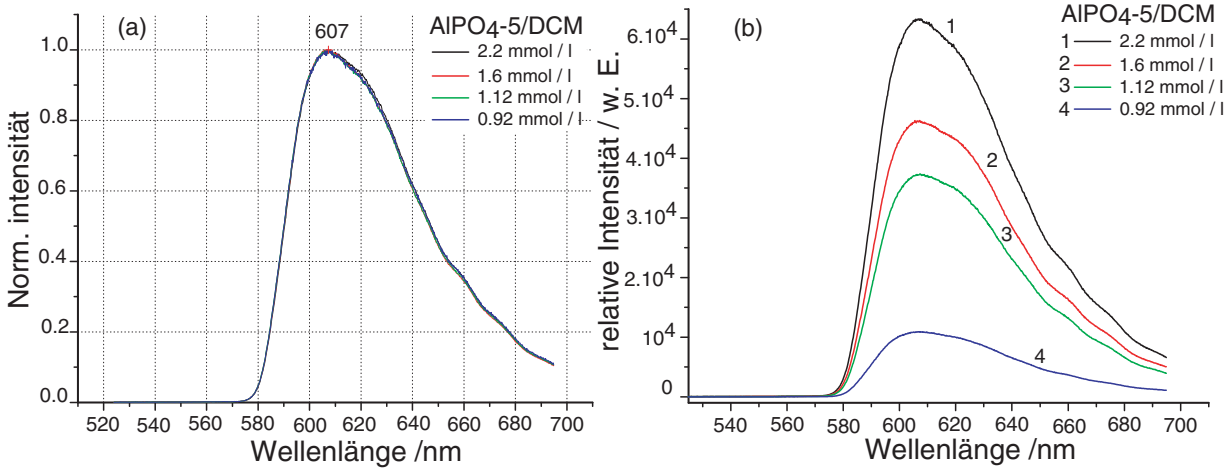


Abb. 4.23.: (a) Normierte Fluoreszenzspektren von DCM in $AlPO_4$-5 in Abhängigkeit von der Konzentration. (b) zeigt die relativen Intensitäten der Fluoreszenzemission als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Konzentrationen.

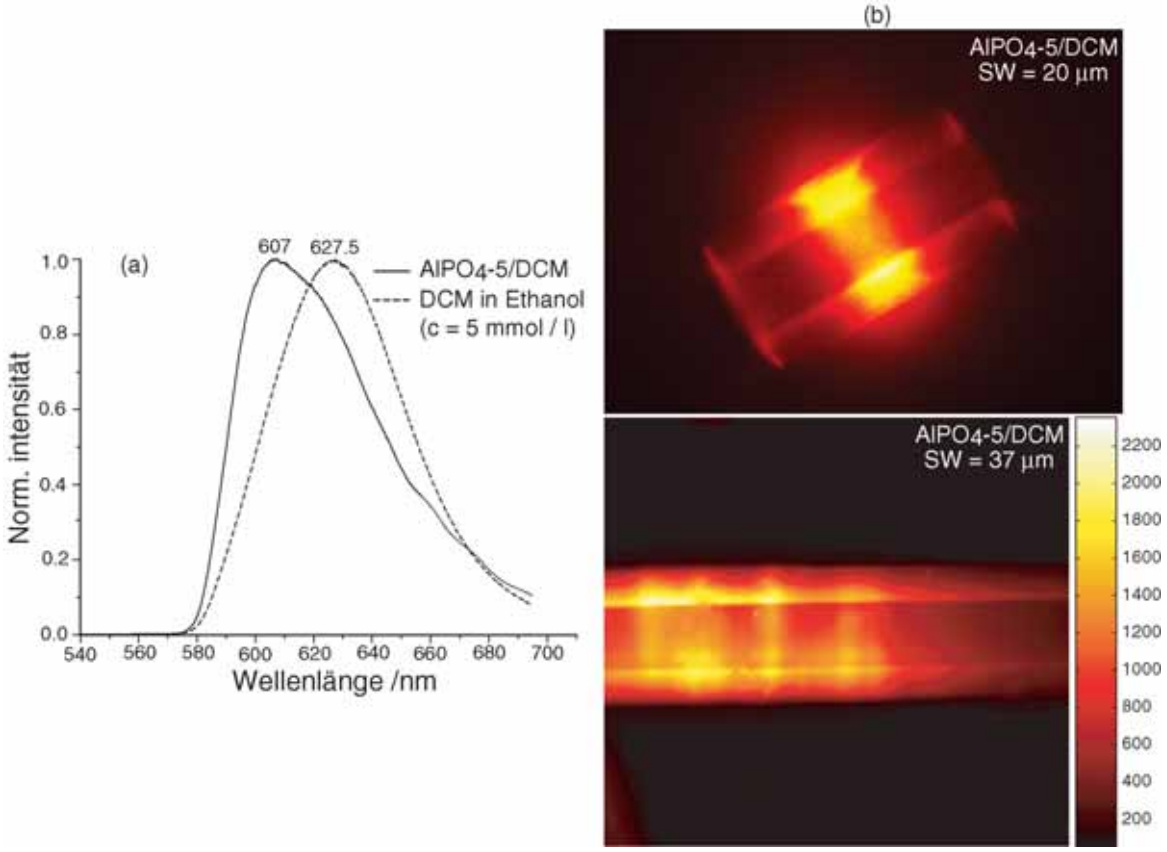


Abb. 4.24.: (a) Vergleich der Fluoreszenzspektren von DCM in $AlPO_4$-5 und DCM in Ethanol. (b) Fluoreszenz-Aufnahmen von $AlPO_4$-5/DCM. Deutlich erkennbar ist die inhomogene Farbstoffkonzentration innerhalb der Kristalle, die sich durch lokalisierte Fluoreszenzbereiche bemerkbar machen lässt.

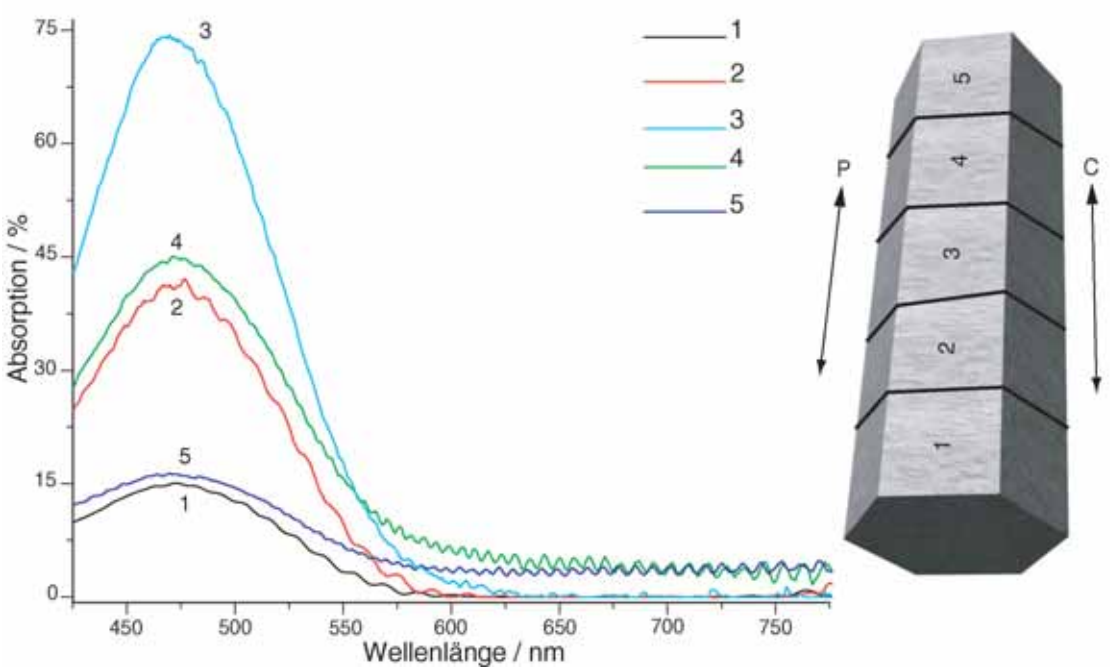


Abb. 4.25.: Örtliche Absorptionsspektren an einem einzelnen $AlPO_4$-5/DCM-Kristall aufgenommen entlang der Längsachse. Die Zahlen markieren die Messbereichspositionen, an denen die Absorption gemessen wurde. Der mittlere Bereich zeigt eine höhere Absorption als die anderen, was auf eine hohe Konzentration in der Mitte hindeutet.

Die Messung der Absorption an verschiedenen Bereichen der perfekten hexagonalen stabförmigen $AlPO_4$-5/DCM-Kristalle zeigt, eine wie man es aus Abschnitt 4.2.1 vermuten kann, örtliche Abhängigkeit der Beladung. Die Spektren aus Abbildung 4.25 zeigen eine von der Mitte aus in beiden Richtungen abnehmende Absorption. Dieses Beladungsprofil der Kristalle wurde nur bei den stabförmigen Kristallen beobachtet. Bei den tonnenförmigen Kristallen konnten aufgrund der Aspektverhältnisse der Kristalle keine örtlichen Beladungsprofile erstellt werden. Aufgrund der DCM-Moleküldimension die im Trans- und Cis-Zustand größer sind als die $AlPO_4$-5-Kanäle (siehe A.1), sind die Porenwände mit Defekten behaftet. Die Zugänglichkeit der Kanäle wird vermutlich durch diese Defektstellen erschwert, so dass sich einzelne abgegrenzte beladene Bereiche formieren, die sich leicht am Polarisationsmikroskop sichtbar machen lassen (Abb. 4.13). Diese inhomogene Beladung der Kristalle hat eine Konsequenz auf die unregelmäßige Laseremission an den verschiedenen Bereichen der einzelnen Kristalle.
Aufgrund dieser Eigenschaften sind die $AlPO_4$-5/DCM-Kristalle aussichtsreiche Kandidaten für die Verwendung als Molekularsieblaser, die im nächsten Kapitel untersucht werden.

- Charakterisierung der $AlPO_4$-5 und SAPO-5/Rhodamin BE50-Komposite:

Abbildung 4.26 zeigt die Absorptionsspektren eines einzelnen mit Rhodamin BE50 beladenen $AlPO_4$-5 und eines SAPO-5 Kristalls in Abhängigkeit von der Polarisation des eingestrahlten Lichtes. Beide Kompositen zeigen ähnliche Spektren und besitzen eine Hauptabsorptionsbande bei 559 nm. Wie man erkennen kann, gibt es keinen großen Unterschied der polarisierten Spektren und der dazugehörigen Durchlicht-Mikroskopbilder. Der Dichroismus ist hier weniger ausgeprägt als bei den DCM-Kompositen. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit der Tatsache, dass die Rhodamin BE50-Moleküle aufgrund ihrer Dimensionen (1.3 $\times$ 1.6 nm) nicht in die eindimensionalen $AlPO_4$-Kanäle passen, und sie sich selbst ihren Platzbedarf durch lokale Störungen des Kristallgitters schaffen. Es ist anzunehmen, das die von den Rhodamin BE 50-Molekülen induzierten Defektporen (Mesoporen) ein isotropes Erscheinungsvolumen haben, welches die Stellung des Übergangsdipolmoments des Moleküls in alle möglichen Richtungen erlaubt. Im Abschnitt 4.6 wird genauer auf die Freiheitsgrade der Farbstoffmoleküle innerhalb der Mesoporen eingegangen und die Dynamik der Moleküle diskutiert.
Ähnlich zeigen die Fluoreszenzmessungen von Abbildung 4.27 ein unabhängiges Verhalten bei der Anregung mit polarisiertem Licht. Die tonnenförmigen Kristalle fluoreszieren, gleichgültig ob man parallel oder senkrecht zur Kristall c-Achse anregt. Die Doppelbrechung hingegen erscheint bei allen Kristallen unverändert zu sein (siehe Paragraph 4.2.3). Um die Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz besser beurteilen zu können, wurden Fluoreszenzmessungen bei sechs verschiedenen Konzentrationen von Kristallen gleicher Größe durchgeführt. Um die Fluoreszenzintensität der Kristalle zueinander vergleichen zu können, wurde zuerst in Vorversuchen die Probe mit der höchsten Fluoreszenzintensität ermittelt. Danach konnte man die Spektrometer-Parameter (Zeit, Gitterauswahl und Wellenlängenbereich) so einstellen, dass die Intensität dieser Probe die Elektronik nicht übersteuert. Anschließend wurden alle anderen Proben mit derselben Geräteeinstellungen vermessen. Für einen besseren Vergleich wurden die Spektren auf ihr Maximum normiert. Die Analyse der dargestellten Spektren in Abbildung 4.28 zeigt ein ähnliches Verhalten für eine Konzentration kleiner als 0.025 mmol und eine Verschiebung zu langen Wellenlängen der Spektren bei hohen Konzentrationen. Der Emissionsbereich erstreckt sich von 584 nm für die am geringsten beladene Probe (0.001 mmol) und bis 597 nm für die farbstoffreichste Probe (0.1 mmol). Diese Verschiebung der Fluoreszenzmaxima mit steigender Konzentration wird meist durch die starken Wirt/Gast- und/oder Gast-Gast-Wechselwirkungen verursacht. Bei hohen Konzentrationen steigt die Teilnahme-Wahrscheinlichkeit der Chromophore in den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, wodurch eine Interaktion der Moleküle untereinander verstärkt wird. Aus früheren Arbeiten [37] ist bekannt, dass die hohe Beladung der Wirte ab einer kritischen Konzentration (bei Rhodamin BE50 ab 5mmol) zu Aggregationsprozessen und Dimerisierung der Chromophore führen kann, die schließlich zur Abnahme der Fluoreszenzaktivität führt. Bei den hier untersuchten Proben wurden solche Konzentrationen nicht erreicht, und es wurde auch kein Fluoreszenzquenching beobachtet. Aus diesem Grund können die Aggregationsphänomene ausgeschlossen werden.

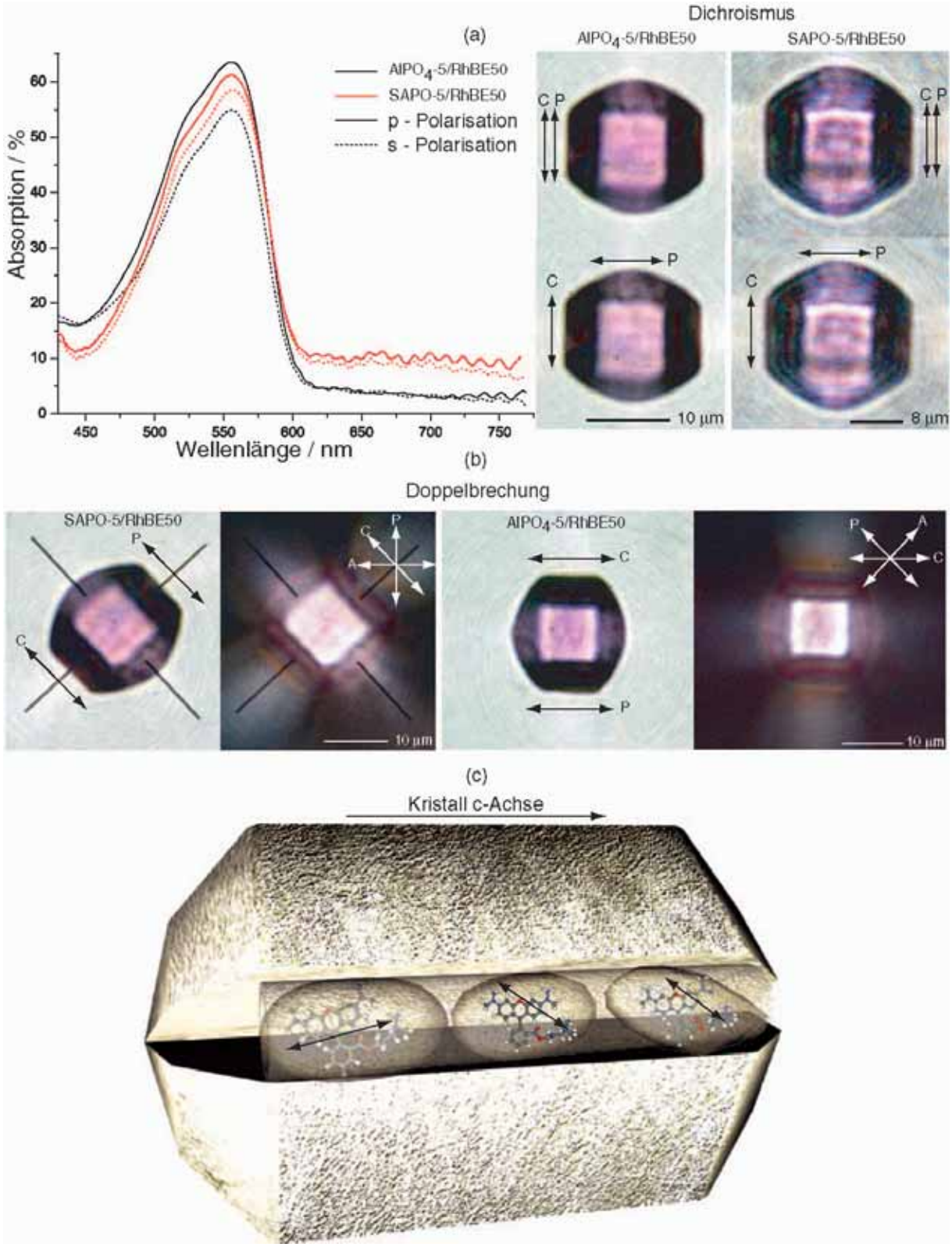


Abb. 4.26.: (a) Polarisationsabhängige Absorptionsspektren und die dazu gehörigen Durchlicht-Mikroskop-Bilder von einzelnen tonnenförmigen $AlPO_4$-5 bzw. SAPO-5/RhBE50-Mikrokristallen. (b) Die Doppelbrechungsbilder zeigen ein Aufhellen der Kristalle bei gekreuztem Polarisator und Analysator. (c) Modell für die Einlagerung von Rhodamin BE50 Farbstoffmoleküle in die Poren von $AlPO_4$-5. Die großen Rhodamin BE50-Moleküle sind zum Teil ohne Vorzugsrichtung in den selbstinduzierten Mesoporen eingelagert.

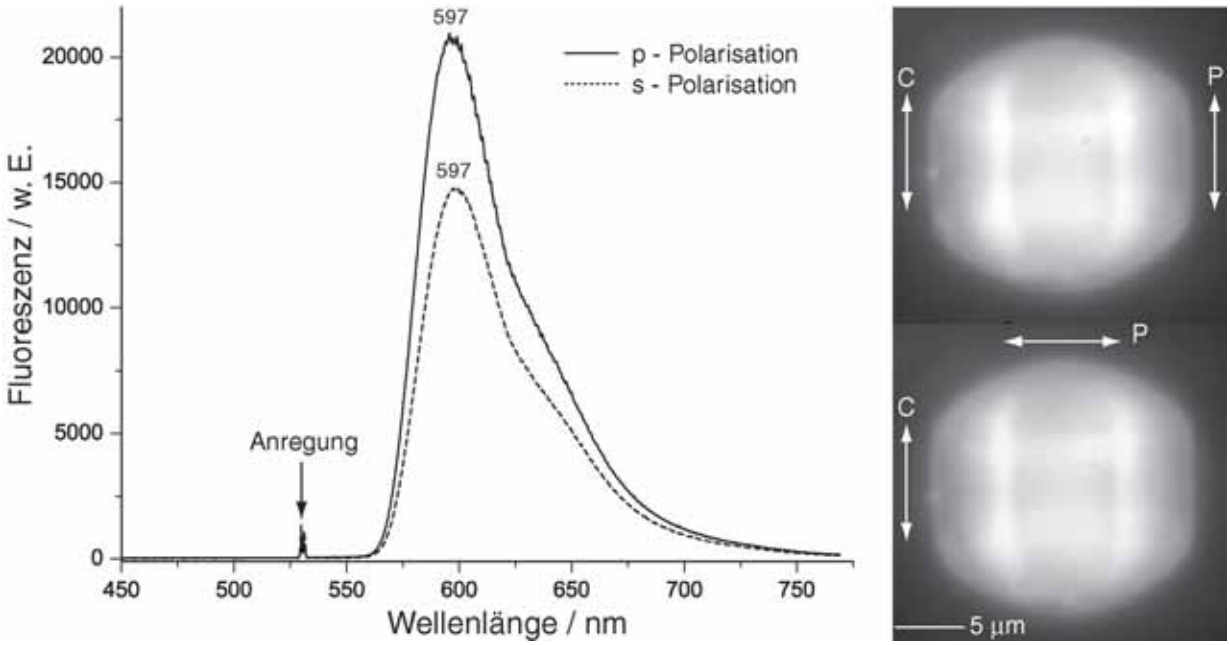


Abb. 4.27.: Polarisationsabhängige Fluoreszenzspektren von einem stabförmigen $AlPO_4$-5/RhBE50-Kristall. Die Spektren und dazu gehörige Durchlichtbilder zeigen keinen großen Unterschied bei den zwei verschiedenen Polarisationsanregungen.

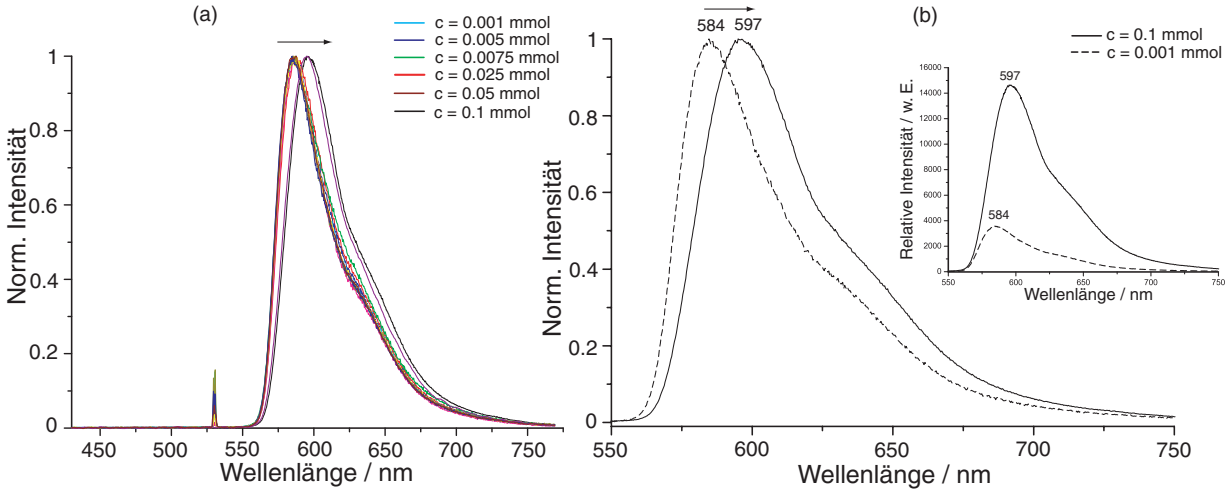


Abb. 4.28.: Fluoreszenzabhängigkeit als Funktion der Konzentration (angebotene Farbstoffmenge) bei den $AlPO_4$-5/Rhodamin BE50-Kompositen. (a) Dargestellt sind die normierten Fluoreszenzspektren von gleich großen tonnenförmigen $AlPO_4$-5/RhBE50-Kristallen bei verschiedenen Konzentrationen. Die eingezeichneten Pfeile geben die mit steigender Konzentration beobachteten Verschiebungen an. (b) Vergleich der Spektren bei zwei extremen Konzentrationen. Das kleine Diagramm zeigt die relativen Intensitäten der Fluoreszenz.

- Charakterisierung der $AlPO_4$-5/Oxazin-Komposite:

Die Oxazine zählen zur Gruppe der Nah-Infrarotfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum zwischen 600 nm und 700 nm. Aufgrund ihren Dimensionen (siehe Abb. 2.13) erwartet man eine schwache Ausrichtung der Oxazin-1, Oxazin 170 und Oxazin 750-Moleküle in den $AlPO_4$-5-Kanälen mit Bildung von Fehlstellen.
Ähnliche Messungen wie im vorigen Abschnitt zeigen, dass die Oxazin-1-Moleküle zum Teil mit dem optischen Übergangs-Dipolmoment parallel zur c-Achse des $AlPO_4$-Kristallwirtes eingebaut sind. Wie Abbildung 4.29 zeigt, erscheinen die Kristalle im Durchlicht blau, wenn das einfallende Licht parallel zur c-Achse polarisiert ist und hellblau bei senkrecht polarisierter Beleuchtung. Dieser Effekt kommt besonders stark bei den Oxazin-1-Kompositen in den Transmissionsspektren vor. Dass die Oxazin-1 Komposite für senkrecht polarisiertes Licht nicht ungefärbt erscheinen, sondern immer noch einen Rest der charakteristischen Farbstoff-Absorptionsbande bei 650 nm zeigen, ist nicht verträglich mit der Annahme, dass das Farbstoff-Übergangsdipolmoment parallel zur c-Achse liegt. Es erscheint plausibel, dass diese Restabsorption auf ungeordnete Farbstoffe zurückzuführen ist. Trotzdem die Kristalle in den Mikroskopen keine auffälligen Störungen der Morphologie zeigten, muss eine beträchtliche Dichte von Fehlerporen vorliegen, in welche die ungeordneten Farbstoffe eingelagert werden. Es muss neben dem statischen Dipolmoment der Gastmoleküle eine enge Korrelation zwischen den gastinduzierten Mesoporen und die AlPO-Kristallstruktur vorliegen, die für die Ausrichtung der Farbstoffmoleküle verantwortlich ist.
Die polarisationsabhängigen Transmissionsspektren spiegeln sich in den Fluoreszenzspektren wieder. Aus den polarisationsabhängigen Absorption- und Fluoreszenz-Spektren ist es nun möglich den Grad der Farbstoffmolekülausrichtung quantitativ zu ermitteln. Wie der Vergleich mit Abbildung 4.30 zeigt, ist der Unterschied zwischen den polarisierten Fluoreszenzspektren nur bei einer Farbstoffkonzentration von 0.025 mmol von Bedeutung. Die Farbstoffmoleküle bei dieser Konzentration scheinen nahezu perfekt entlang der $AlPO_4$-5-Kanäle ausgerichtet. Nur in den Kristallen mit dieser Konzentration war es möglich die Laseremission anzuregen. Die restliche Absorption bzw. Fluoreszenz, die bei senkrechter Polarisation der Anregung zur Kristall-Achse noch zu sehen ist, begründet sich durch die Ungenauigkeit, die durch das Einrichten der Kristall-Achse relativ zur Anregungspolarisation entsteht. Bei höheren Konzentrationen wurde keine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen den polarisierten Spektren beobachtet, was aus den Fluoreszenz-Bildern entnommen werden kann. Die Messung der polarisationsabhängigen Transmission bei unbeladenen $AlPO_4$-5-Kristalle zeigt keine Absorptionsbande.
Obwohl die $AlPO_4$-5/Oxazin-1-Komposite eine schwache Absorption der Anregung bei 532 nm zeigen, weisen diese eine stärkere Fluoreszenz auf, als die mit Oxazin-170 bzw. Oxazin-750 beladenen Kristalle. Aus der schwachen Fluoreszenz von $AlPO_4$-5/Oxazin-170 und $AlPO_4$-5/Oxazin-750 kann man entnehmen, dass die großen Oxazin-170 und Oxazin-750-Moleküle in Form von Aggregaten in den $AlPO_4$-5-Kristall eingelagert sind. Ähnlich zu dem mit Rhodamin BE50 beladenen $AlPO_4$-5, zeigen die Fluoreszenzmessungen bei den $AlPO_4$-5/Oxazin-1-Kompositen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums

mit steigender Beladung. Die Verschiebung erstreckt sich von 656 nm für niedrig beladene Proben (0.0025mmol) bis 682 nm für hochbeladene Proben (0.15 mmol). Diese kontinuierliche Rotverschiebung mit zunehmender Menge an angebotenem Oxazin-1-Farbstoff wird den starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die aus den anisotrop eingelagerten Oxazin-1-Molekülen hervorgehen, zugeschrieben. Die Auswertung der relativen Fluoreszenzintensitäten von Abbildung 4.31 zeigt, dass die Fluoreszenzintensität bei einer Farbstoffmenge von 0.01 mmol ein Maximum durchläuft und bei weiterer Erhöhung der Konzentration eine kontinuierliche Abnahme erfährt. Die Abnahme der Fluoreszenz kann durch verschiedene Quenchprozesse (Aggregation der Moleküle, strahlungslose Deaktivierung, Reabsorption der Emission) verursacht werden. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass diese Abnahme durch den sog. Förster-Quenching Deaktivierungsmechanismus hervorgerufen wird. Eine Erhöhung des Farbstoffgehaltes führt zu einer Verkürzung der mittleren Abstände zwischen den Molekülen, was zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität durch Energieübertragung (Förster-Energietransfer) zwischen den angeregten und nicht angeregten Chromophoren führen kann (siehe Kapitel 3.2).

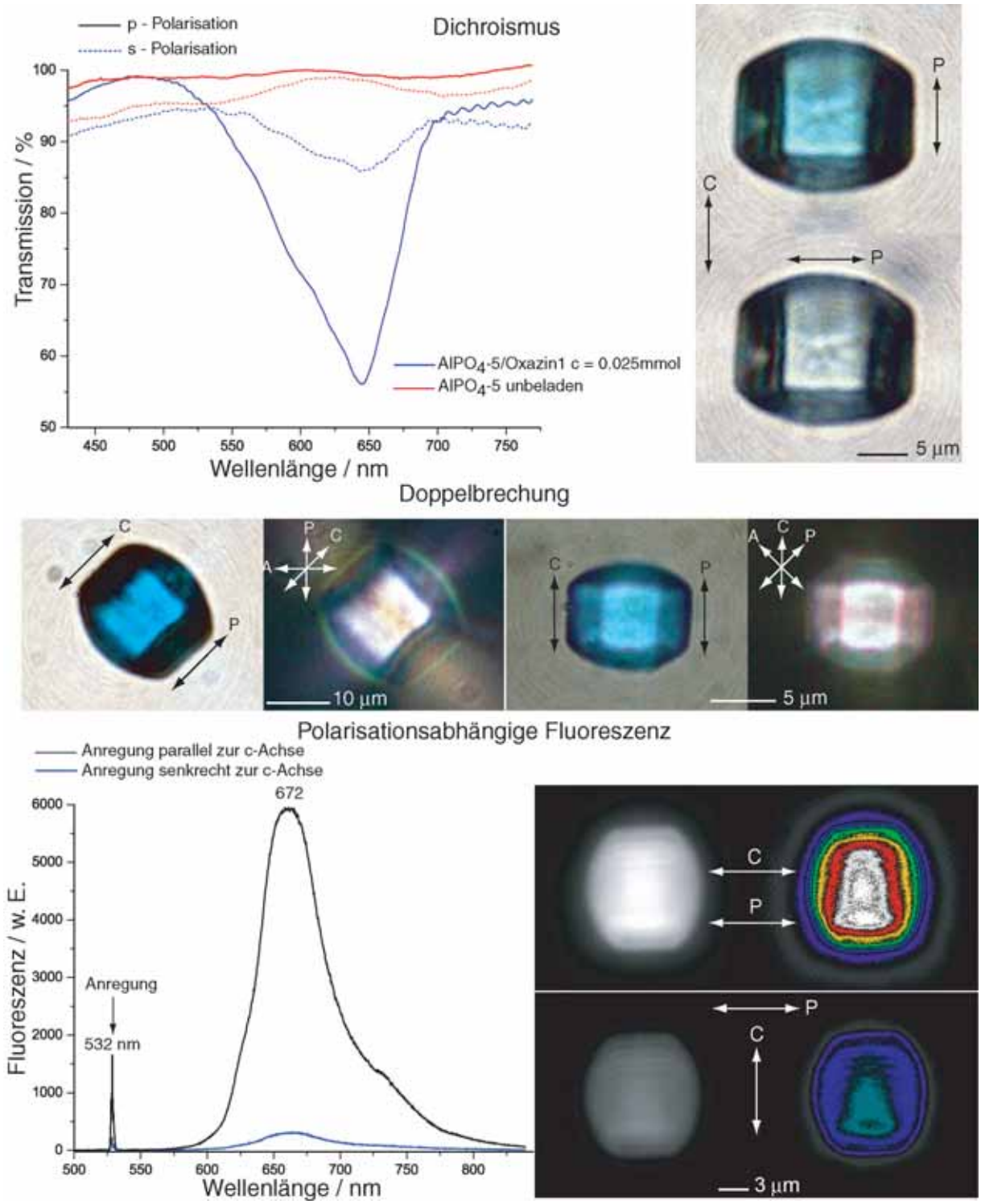


Abb. 4.29.: Oben: Polarisationsabhängige Transmissionsspektren und die dazu gehörigen Durchlicht-Mikroskop-Bilder eines einzelnen tonnenförmigen $AlPO_4$-5/Oxazin1-Mikrokristalls. Zum Vergleich wurde zusätzlich die Transmission an einem unbeladenen $AlPO_4$-5-Kristalls dargestellt. Der Dichroismus von Oxazin-1-Kompositen äußert sich durch die blaue Färbung bei parallel zur c-Achse polarisiertem Durchlicht. Für senkrecht polarisiertes Durchlicht ist das Komposit nahezu transparent. Mitte: Doppelbrechungs-Mikroskopbilder. Unten: Fluoreszenzspektren bei paralleler und senkrechter Anregung zur Kristallachse c.

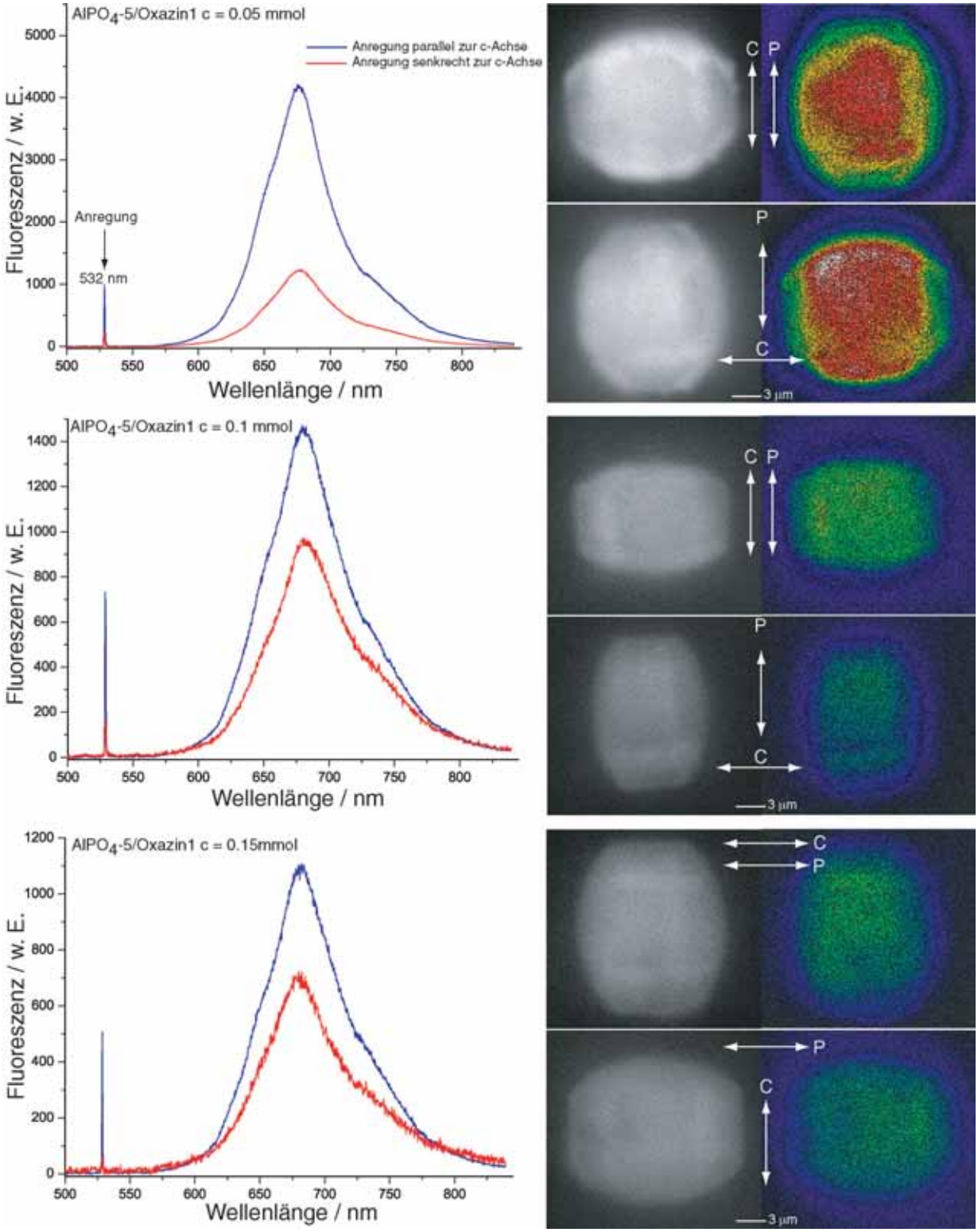


Abb. 4.30.: Polarisationsabhängige Fluoreszenzspektren von $AlPO_4$-5/Oxazin-1 bei verschiedenen Konzentrationen. Gezeigt ist die Polarisation der Nd:YAG-Anregung ($\lambda_{ex} = 532$ nm) parallel und senkrecht zu der kristallographischen Längsachse c.

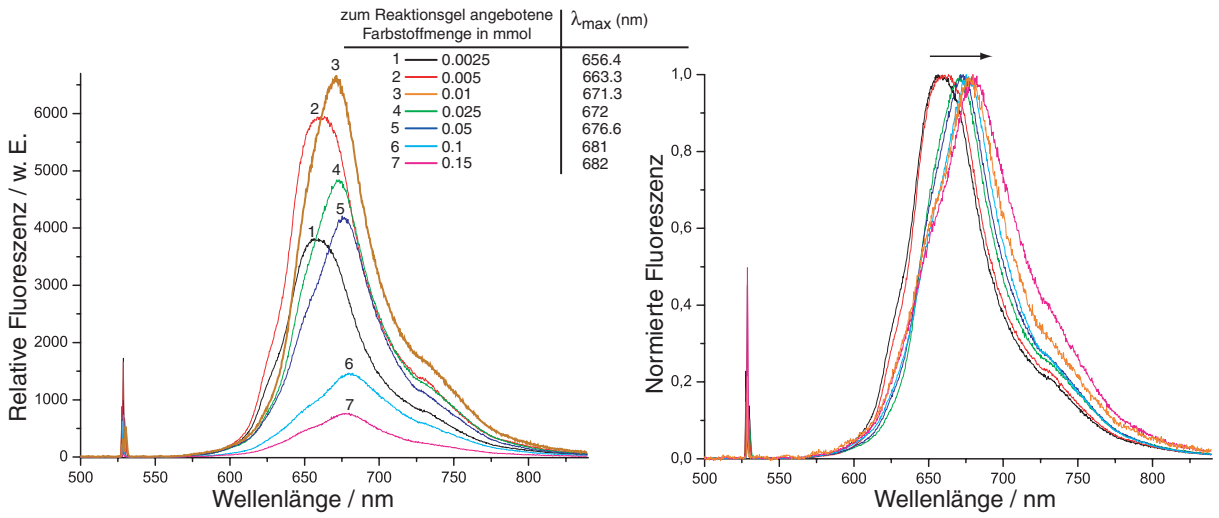


Abb. 4.31.: Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz. Rechts dargestellt sind die normierten Fluoreszenzspektren als Funktion der angebotenen Farbstoffkonzentration. Links die relativen Fluoreszenzintensitäten bei der jeweiligen Konzentration. Angegeben sind die Wellenlängenmaxima bei jeder Konzentration.

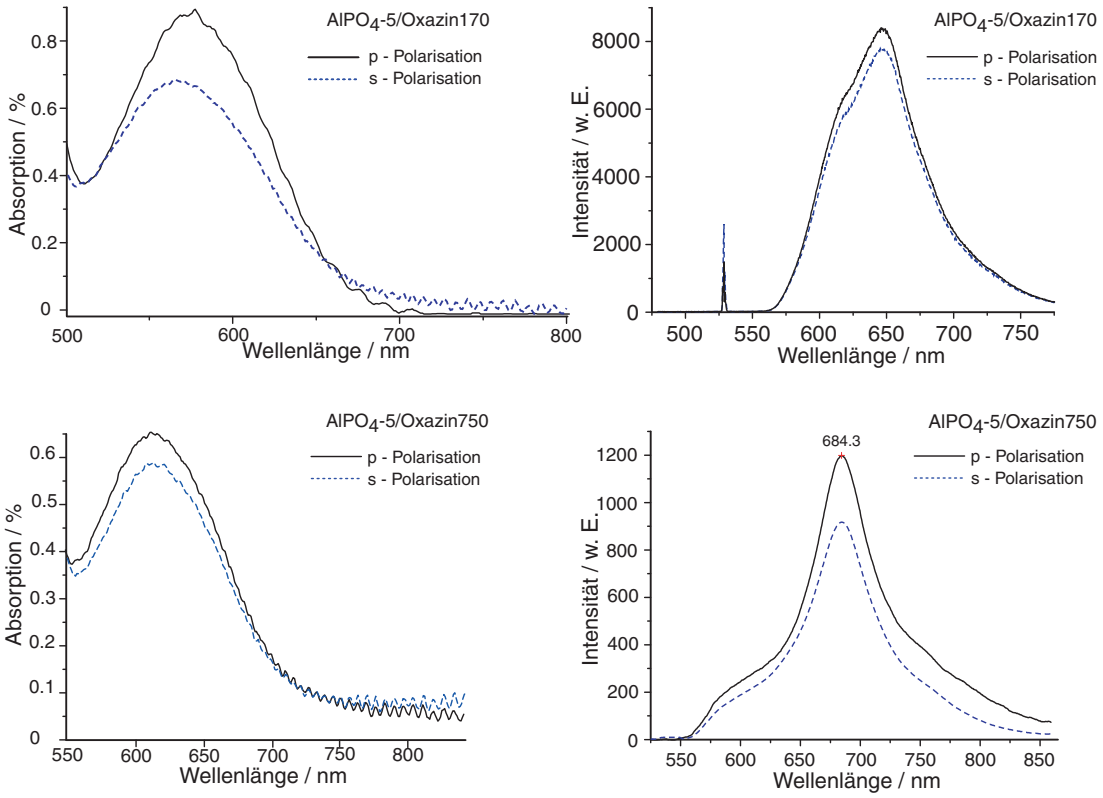


Abb. 4.32.: Polarisationsabhängige Absorptions- und Fluoreszenzspektren von mit Oxazin-170 und Oxazin-750 beladenen $AlPO_4$-5-Kristallen. Gezeigt ist die Polarisation der Lichtebene parallel(p) und senkrecht(s) zu der kristallographischen Längsachse.

- Charakterisierung der $AlPO_4$-5/Pyridin2-Komposite:

Die Charakterisierung der $AlPO_4$5/Pyridin 2-Komposite erfolgte analog zu den vorherigen Untersuchungen. Wie in Abbildung 4.34 zu sehen ist, zeigen die Pyridin 2-Komposite einen sehr starken Dichroismus. Die Kristalle erscheinen bei polarisierter Einstrahlung parallel zur Kristallachse dunkelrot und nahezu transparent bei senkrechter Einstrahlung zur Kristall-Achse. Aus den polarisationsabhängigen Absorptionsspektren kann man schließen, dass die schlanken ionischen Pyridin 2-Moleküle fast perfekt ausgerichtet in den $AlPO_4$-5-Kanälen liegen. Die gemessenen Absorptionsspektren wurden alle im mittleren Bereich des Kristalls durchgeführt und haben unabhängig von den Morphologievarianten den gleichen Verlauf.

Auch hier lässt sich die Wirkung der dipolaren Natur des AFI-Gitters auf die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der eingeschlossenen Farbstoffe feststellen. Bei den REM-Aufnahmen an $AlPO_4$-5/Pyridin 2-Kristallen konnte man beobachten wie sich die Kristalle unter dem Elektronenbeschuss stark bewegten und immer in einer bestimmte Stirnseite zu beobachten waren. Diesen Befund ließ sich nur bei den mit Pyridin 2 beladenen $AlPO_4$-5-Kristallen und besonders bei denjenigen mit sanduhrförmiger Struktur feststellen. Dies deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen den ionischen Pyridin 2-Molekülen und dem Kristallgitter hin.

Die Doppelbrechung äußert sich bei den hantelförmigen Kristallen durch ein starkes Aufhellen im mittleren Bereich, während sie bei den stabförmigen zu einem hellen Leuchten des gesamten Kristalls führt. Für die Anregung der Fluoreszenz war es aufgrund des Absorptionsverhalten der Kristalle möglich, mit der 532 nm-Wellenlänge des frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers anzuregen. Im Gegenteil zu der Anregung senkrecht zur Kristall-Achse fluoreszieren die Kristalle intensiver wenn die Anregungspolarisation parallel zur kristallographischen Achse liegt. Dies bedeutet, dass ein höherer Anteil der Pyridin 2-Molekülen in den AlPO-Kanälen entlang der Kristall-Achse ausgerichtet sein muss. In den Fluoreszenz-Bildern lässt sich die Ausrichtung der Farbstoffmoleküle durch ein intensives Fluoreszieren in der Mitte der Kristalle erkennen.

Abb. 4.33.: Ausrichtung der Pyridin 2-Moleküle in den $AlPO_4$-5-Kanälen. Bei den ausgefransten Kristallen ist nur der mittlere Bereich mit Farbstoff beladen und von Bedeutung bei den Spektroskopie-Untersuchungen.

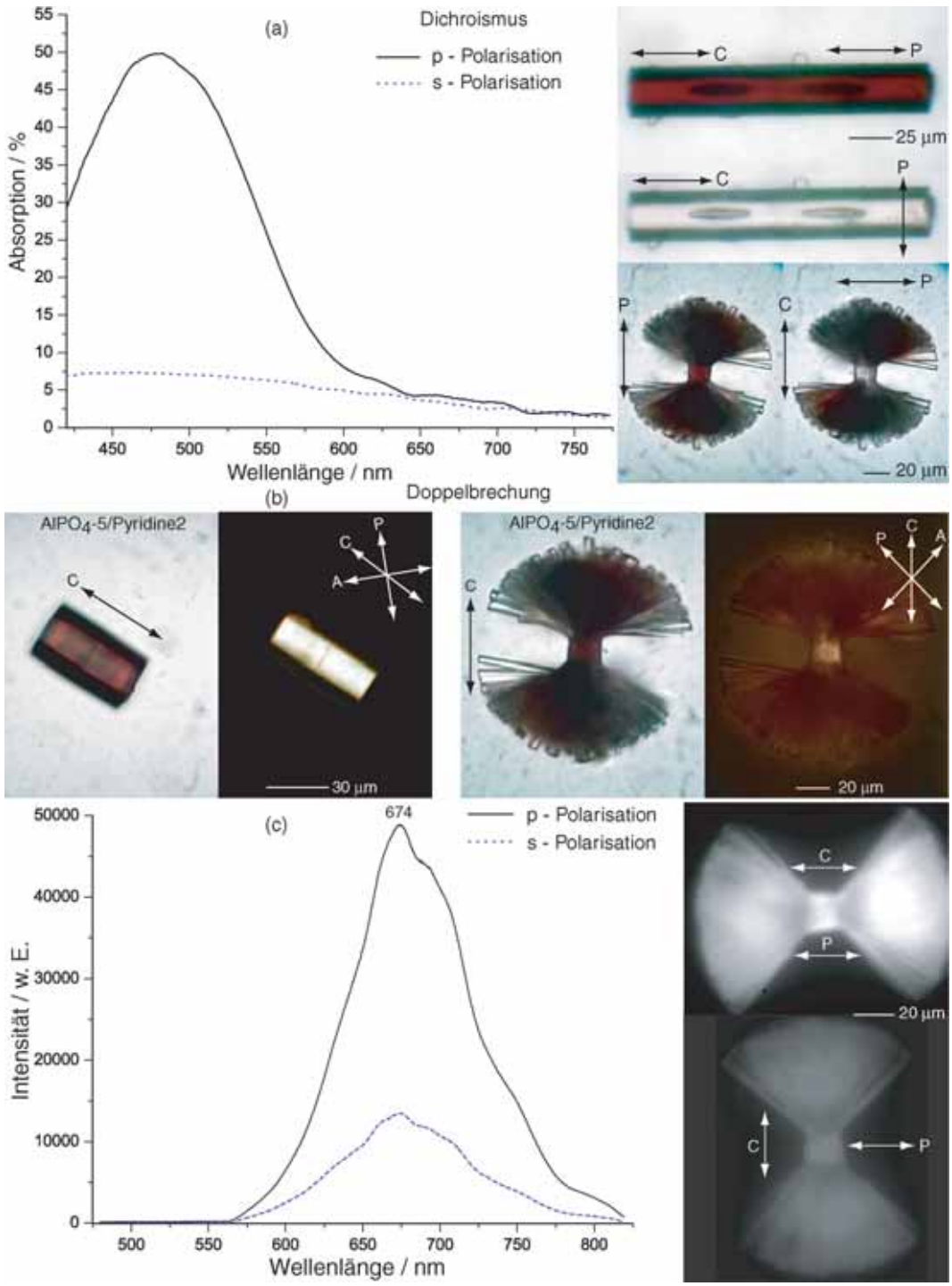


Abb. 4.34.: (a) Polarisationsabhängige Absorptionsspektren eines stabförmigen $AlPO_4$-5/ Pyridin2-Mikrokristalls. Die Durchlichtbilder zeigen einen ausgeprägten Dichroismus, der die Kristalle dunkelrot bei parallel zur c-Achse polarisiertem Durchlicht, bzw. transparent bei senkrecht polarisiertem Durchlicht erscheinen lässt. (b) Doppelbrechung: Mikroskopaufnahmen von ausgesuchten Komposit-Kristallen. Die sichtbare starke Doppelbrechung äußert sich durch ein helles Aufleuchten der Kristalle. Eingezeichnet sind die Orientierungen von Polarisator und Analysator relativ zur Kristallachse c. (c) Polarisationsabhängige Fluoreszenzspektren.

- Charakterisierung der $AlPO_4$-5/Misch-Komposite:

Bei den Misch-Kompositen wurden gleichzeitig drei verschiedene Chromophore (Coumarin 40, Rhodamin BE50, Oxazin 1 oder Oxazin 170) durch mikrowellenunterstützten Kristallisationseinschluss in der $AlPO_4$-5-Matrize eingelagert. Die Ergebnisse der Synthese-Mischungen sowie eine Übersicht der verschiedenen Farbstoffmischungen und Morphologien sind im Anhang A.3 gegeben.
Die Idee für diese Synthese bestand darin, die starke Überlappung der Emissionsspektren von den eingelagerten Rhodamin BE50 und Oxazin 1 bzw. Oxazin 170 mit dem Absorptionsspektren von Coumarin 40 auszunützen, um den Energietransfer via Förster-Mechanismus im Kristall zu ermöglichen. Ein erfolgreicher Energietransfer setzt aber voraus, dass die eingeschlossenen Farbstoffmoleküle gewisse Abstände zueinander haben müssen ($<$ 10 nm), sowie eine anisotrope Ausrichtung ihrer Dipolmomente entlang der $AlPO_4$-5-Kanäle besitzen.
Aus den polarisationsabhängigen Durchlichmikroskopbildern (Abb. 4.35) ist ersichtlich, dass die Komposite dichroitische und doppelbrechende Eigenschaften besitzen. Die Lokalisierung bzw. der Konzentrationsgrad der einzelnen Farbstoffe lässt sich anhand der Kristallfärbung beurteilen. Das die Kristalle bei der Anregungspolarisation parallel zur Kristallachse gelb erscheinen belegt, dass nur die Coumarin 40-Moleküle homogen im Kristall verteilt sind. Da von allen drei Farbstoffen die Coumarin 40-Moleküle über kleinere Abmessungen (0.6 $\times$ 1.5 nm) als der Kanaldurchmesser der $AlPO_4$-5-Wirtsmatrize (0.73 nm) verfügen, werden diese in den $AlPO_4$-5-Kanälen ausgerichtet eingebaut. Die großen Rhodamin BE50- und Oxazin 1- bzw. Oxazin 170-Moleküle sind in den selbstinduzierten Defektporen an den Kristallenden, also wohl erst am Ende der Synthese verteilt. Ein weiterer Beweis für die Verteilung der drei Farbstoffe liefern die in Abb. 4.36 (a) dargestellten Transmissionsspektren.
Alle die in der Mitte der einzelnen Kristallen durchgeführten Transmissionsmessungen, zeigen eine starke polarisationsabhängige Absorption der Komposite bei 443 nm. Das Absorptionsmaximum bei 443 nm entspricht dem von in Äthanol gelöstem Coumarin 40-Farbstoff (siehe Anhang A.1). Dies bestätigt die Homogenität, die Ausrichtung entlang der Kanalachse und die Lokalisierung der Coumarin 40-Moleküle in der Kristallmitte. Eine messbare Absorption an den Kristallenden wurde aufgrund der relativ geringen Konzentration von Rhodamin BE50 und Oxazin 1 in den bleistiftähnlichen Morphologien nicht beobachtet.
Weiterhin zeigen die Emissionsspektren (b) der verschiedenen $AlPO_4$-5/Mixturen bei der Anregung mit der Wellenlänge 430 nm (blau), die nur von Coumarin 40-Molekülen absorbiert wird, zusätzlich zum Coumarin 40-Emissionspeak bei 496 nm (blaugrün), zwei weitere Emissionsschultern bei 580 nm (orange) und 672 nm (rot). Diese sind charakteristische Emissionssignale von Rhodamin BE50 und Oxazin 1 bzw. Oxazin 170 und stellen einen, wenn auch schwachen Beweis für die Energieübertragung von Coumarin 40 via Rhodamin BE50 zu Oxazin 1 dar. Aufgrund der geringen Farbstoffkonzentration[5] in den hier synthetisierten Kristallen, findet die Energieübertragung nicht via Förster-Mechanismus,

[5]Zum Gel gegebene Farbstoffmenge: 3 µmol Coumarin 40, 5 µmol RhBE50 und 0.14 µmol Oxazin 1

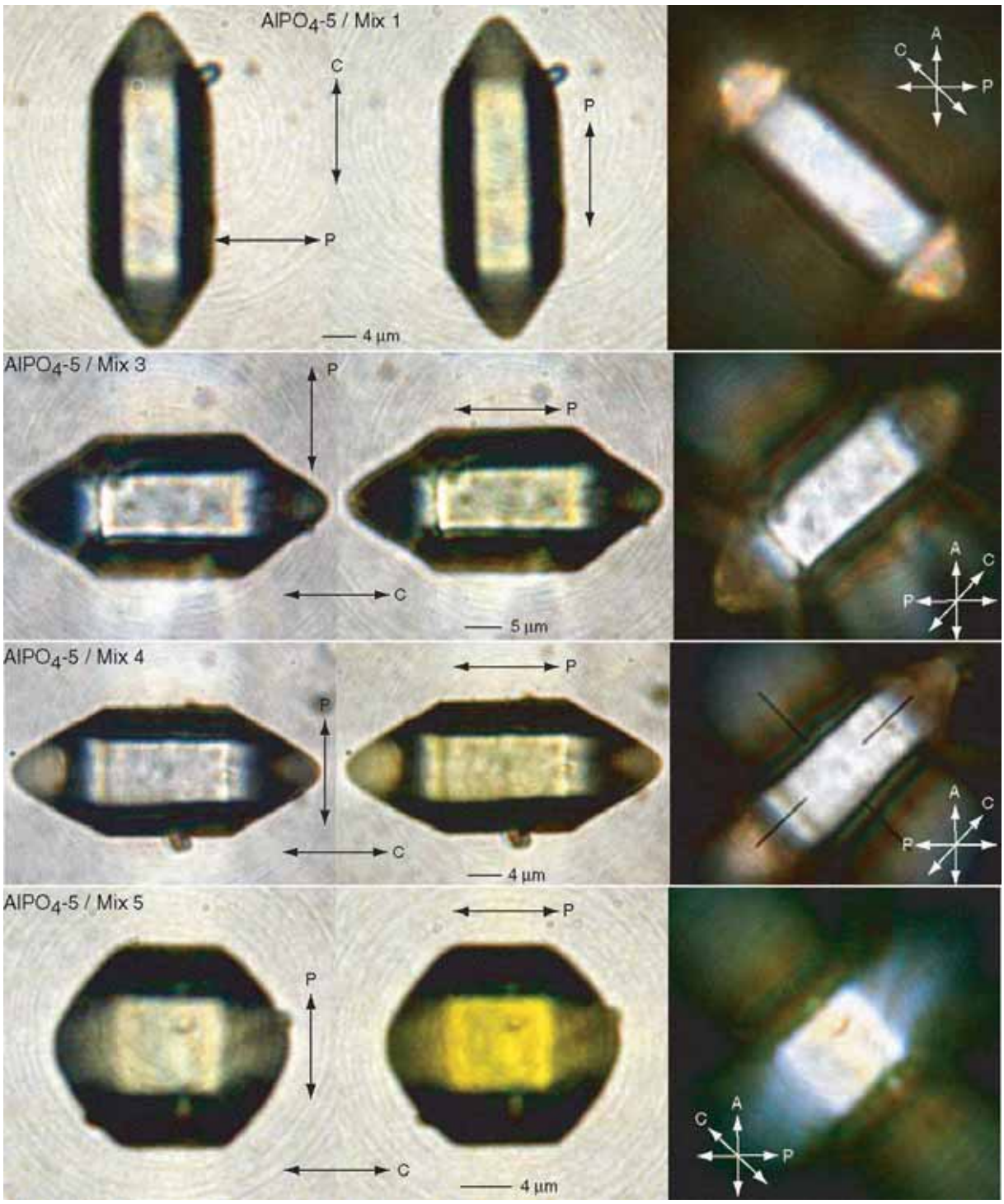


Abb. 4.35.: Dichroismus und Doppelbrechung in den verschiedenen Kristallen, die mit Farbstoffmischungen beladen sind. Der Dichroismus äußert sich durch die gelbe Färbung bei parallel zur c-Achse polarisiertem Durchlicht. Die Doppelbrechungsbilder zeigen ein Aufhellen der Kristalle bei gekreuztem Polarisator und Analysator.

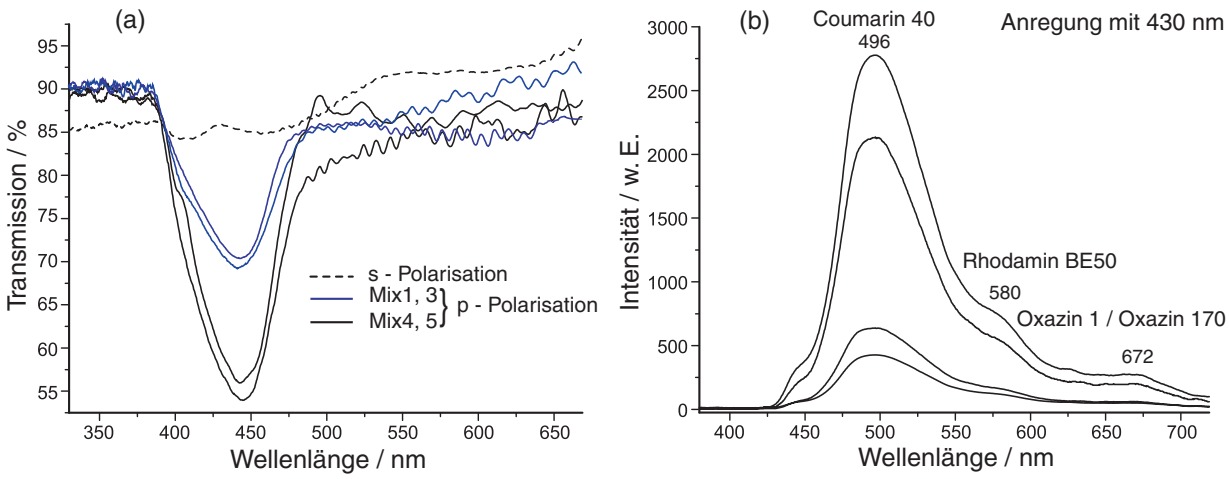


Abb. 4.36.: (a) Polarisationsabhängige Transmissionsspektren der mit drei Farbstoffen beladenen $AlPO_4$-5-Kristalle. (b) Fluoreszenzspektren der verschiedenen „Misch“ -Kristalle bei der Anregung mit 430 nm. Die drei verschiedenen Emissionsschultern bei 496 nm, 580 nm und 672 nm sind charakteristische Fluoreszenzmaxima von Coumarin 40, RhBE50 und Oxazin 1 bzw. Oxazin 170.

sondern über den Weg der Emission und Reabsorption statt. Bei den gegebenen Konzentrationen, lassen sich für Coumarin 40, RhBE50 und Oxazin 1 folgende kritische Försterradien R_0 ermitteln: 6 nm, 8 nm und 8 nm [109]. Diese wurden für den idealen Fall der einzelnen Farbstoffeinlagerung bei homogener Verteilung in den $AlPO_4$-5-Kanälen bestimmt. In den Kristallen mit eingelagerten Farbstoffmischungen ist die eigentliche Farbtoffbeladung unbekannt und kann nicht über die bisherigen Absorptionsmessungen ermittelt werden. Eine Bestimmung der Molekülabstände erfordert genaue Daten über den Molekülenbeladungsgrad sowie der Ermittlung der Volumina in den Defektstellen (z.B. durch Adsorptionsmessungen) und ist nur in zukünftigen Untersuchungen zu klären.
Dass bei der Kristallisation zuerst die in die Kanäle passenden Moleküle und erst anschließend daran die großen Chromophore eingelagert werden, zeigen die Fluoreszenzbilder (a, b) in Abb. 4.37 bei der Anregungswellenlänge von 532 nm. In beiden Bildern erscheinen die Kristallspitzen heller und deuten auf die dortige Lokalisierung der RhBE50-, Oxazin 1- bzw. Oxazin 170-Moleküle an den Kristallrändern hin. Der mittlere Bereich erscheint dunkel, da Coumarin 40 keine Absorption in diesem Anregungsbereich besitzt.
Aus den Fluoreszenzspektren (c, d) in Abb. 4.37, kann man zusätzlich zu den Rhodamin BE50 und Oxazin1-Emissionsmaxima bei 585 nm und 663 nm noch ein weiteres Maximum bei 629 nm sehen. Dieses lässt sich durch die Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren in den Fehlstellen erklären. Basierend auf den Farbstoffdimensionen und vorherigen Überlegungen, lässt sich wie in Abbildung 4.38 dargestellt ein Modell der Farbstoffverteilung und Energieübertragung in den Kristallen entwickeln.

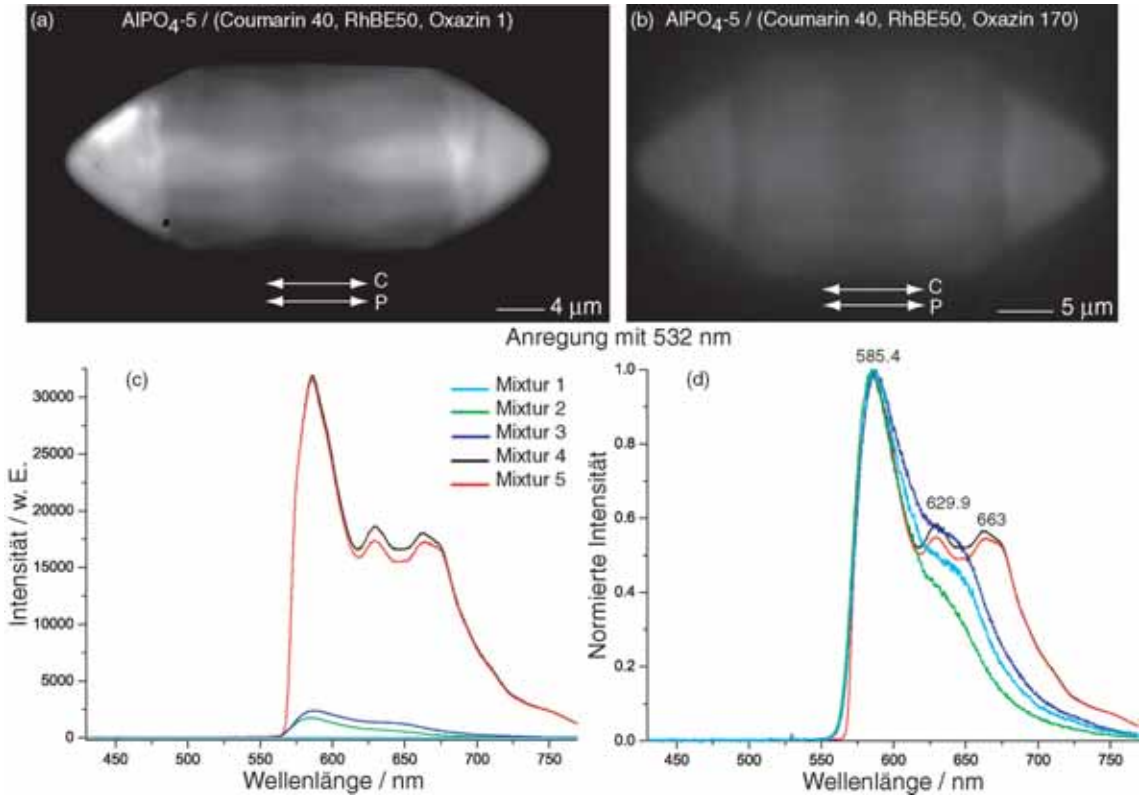


Abb. 4.37.: (a, b) Laserinduzierte Fluoreszenzbilder bei $AlPO_4$-5/Mixtur 4 und $AlPO_4$-5/ Mixtur 1 bei Anregung mit 532 nm. Deutlich ist die Fluoreszenz von RhBE50 und Oxazin 1 an den Kristallenden zu erkennen. (c) Vergleich der Emissionsintensitäten von den mit verschiedenen Farbstoffmischungen beladenen $AlPO_4$-5-Kristalle. (d) Vergleich der normierten Fluoreszenzspektren. Die Schulter bei 629 nm ist auf Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren zurückzuführen.

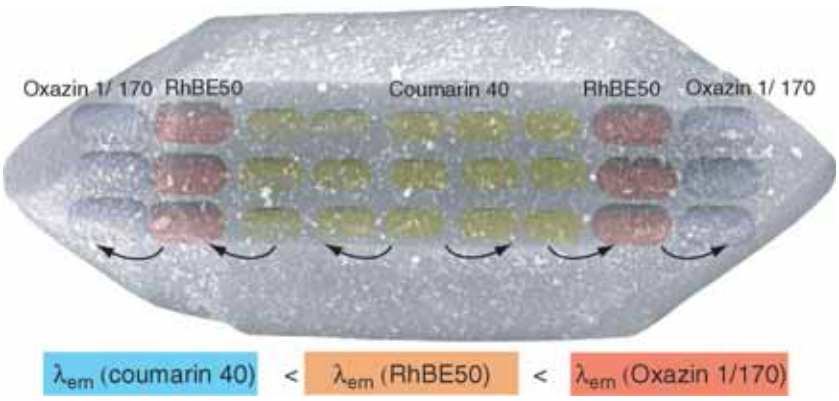


Abb. 4.38.: Modell der Farbstoffverteilung der verschiedenen Mixturen innerhalb der $AlPO_4$-5-Matrize. Dieses Einbauverhalten der Farbstoffe bildet ein Energiekaskaden-System, in dem das in der Kristallmitte eingefangene blaue Licht von Coumarin 40 (λ_{em}= 596 nm) zu den Kristallenden transportiert und dort durch Reabsorption von RhBE50 und Oxazine als langwelligeres Licht abgegeben wird.

4.2.2. Bestimmung der Farbstoffbeladung an Einzelkristallen

Die Bestimmung der Gastkonzentration einzelner Kristalle wurde aus den polarisationsabhängigen Absorptionsspektren unter Einsatz des Lambert-Beerschen Gesetzes durchgeführt. Der Anteil des Anregungslichts, das durch einen fluoreszierenden Stoff (Fluorophor) absorbiert wird, lässt sich mit Hilfe dieses Gesetzes berechnen. Hierbei verhält sich das Absorptionsvermögen proportional zur Konzentration c, wobei die Proportionalitätskonstante, der molare Absorptionskoeffizient, eine wellenlängenabhängige Stoffkonstante ist. Die Intensität des eintretenden Lichtes, in den mit Farbstoff befüllten Quarzglas-Kuvetten der Dicke d, wird mit I_0 bezeichnet und die Intensität des aus diesem Volumen austretenden Lichts mit I. Die differentielle Intensitätsabnahme dI ist proportional zur Intensität $I(x)$ und der durchstrahlten Schichtdicke dx :

$$-dI = \alpha(\lambda) c I dx \tag{4.1}$$

Die Integration über die gesamte Schichtdicke d ergibt:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) dc} \tag{4.2}$$

Die Intensität I nimmt also exponentiell mit der Schichtdicke d ab. In der nachfolgenden Abbildung (4.39) wird dieser Vorgang erläutert. Wie man aus den Extinktionsspektren ersehen kann, ist das Lambert-Beersche Gesetz nicht uneingeschränkt gültig, da bei hohen Konzentrationen der Absorbanzen (ab 1 mmol) die Linearität nicht mehr erfüllt ist. Aus den Abweichungen dieses Gesetzes kann man auf die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen schließen. Deswegen ist es sinnvoll mit geringen Konzentrationen zu arbeiten. Konventionellerweise schreibt man die Glg. 4.2 in dekadischer Form:

$$E(\lambda) = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon(\lambda) dc \tag{4.3}$$

Dabei wird der Logarithmus der reziproken Transmission als Extinktion E (im englischen als absorbance A) oder optische Dichte bezeichnet. Die Intensität des austretenden Lichtes und damit auch die Extinktion, ist weiterhin abhängig von:

- der Schichtdicke d in cm
- der Konzentration c in mol/L
- dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda)$ in L . mol^{-1} . cm^{-1}

Bei bekanntem ϵ und bekannter Schichtdicke d ist die Bestimmung von c möglich:

$$c = \frac{E}{\epsilon\ d} \tag{4.4}$$

Ist der molare Extinktionskoeffizient nicht bekannt, stellt man Lösungen mit bekannten Konzentrationen her und misst deren Extinktion bei einer geeigneten Wellenlänge.

Für die Messung der Extinktion an flüssigen Farbstofflösungen wurden Lösungen verschiedener Konzentration in verschließbaren Quarzküvetten der Dicke d gefüllt. Dies verhindert ein Verdunsten des Lösungsmittels und eine daraus resultierende, unerwünschte Änderung der Konzentration. Zur Bestimmung des Extinktionsspektrums wurde zunächst eine Messung mit der Farbstofflösung in der Küvette und dann eine Messung mit Leerküvette durchgeführt. Bildet man den negativen Logarithmus aus der Quotient der spektralen Intensitäten $I(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ und dividiert anschließend durch die Dicke d der Küvette, so erhält man das Extinktionsspektrum in Form des molaren Extinktionskoeffizient ϵ als Funktion von der Wellenlänge.

Mit Hilfe von Glg. 4.3 ist die Bestimmung von $\epsilon(\lambda)$ möglich. Durch die Annahme, dass sich schwache intermolekulare Wechselwirkungen bei geringerer Gastkonzentration in den Wirt-Gast-Systemen befinden, lässt sich die isotrope Extinktion E_{iso} mit dem so genannten *Oriented Gas Modell* zu folgenden Beziehung vereinfachen [110, 111, 112]:

$$3E_{iso} = E_p + 2E_s \tag{4.5}$$

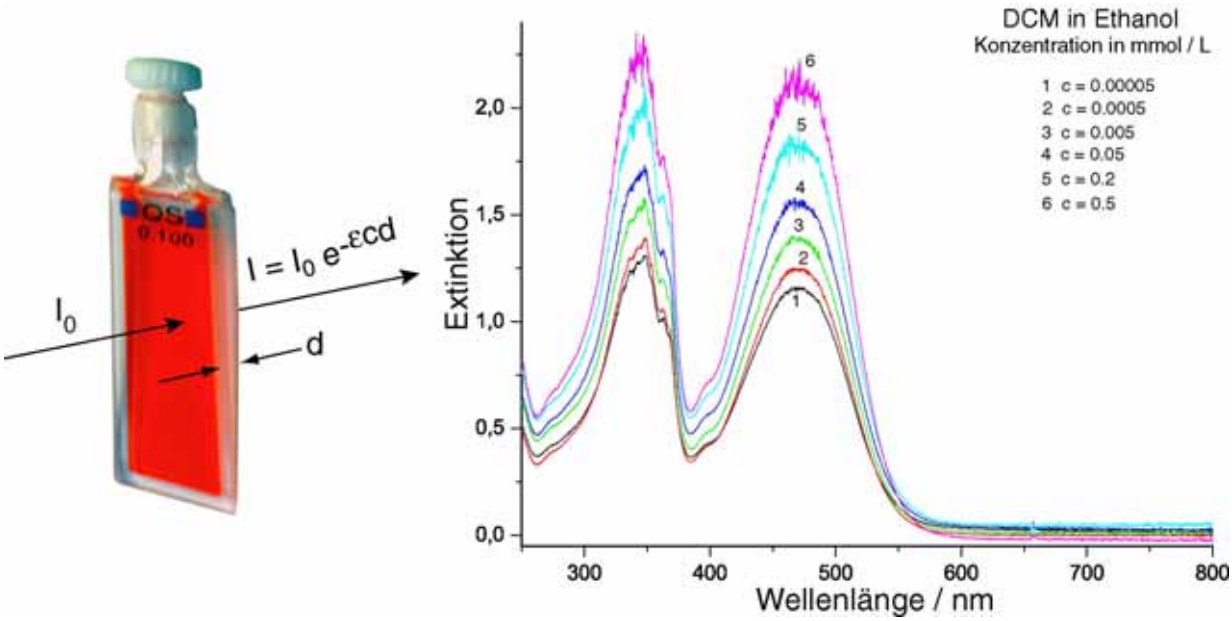
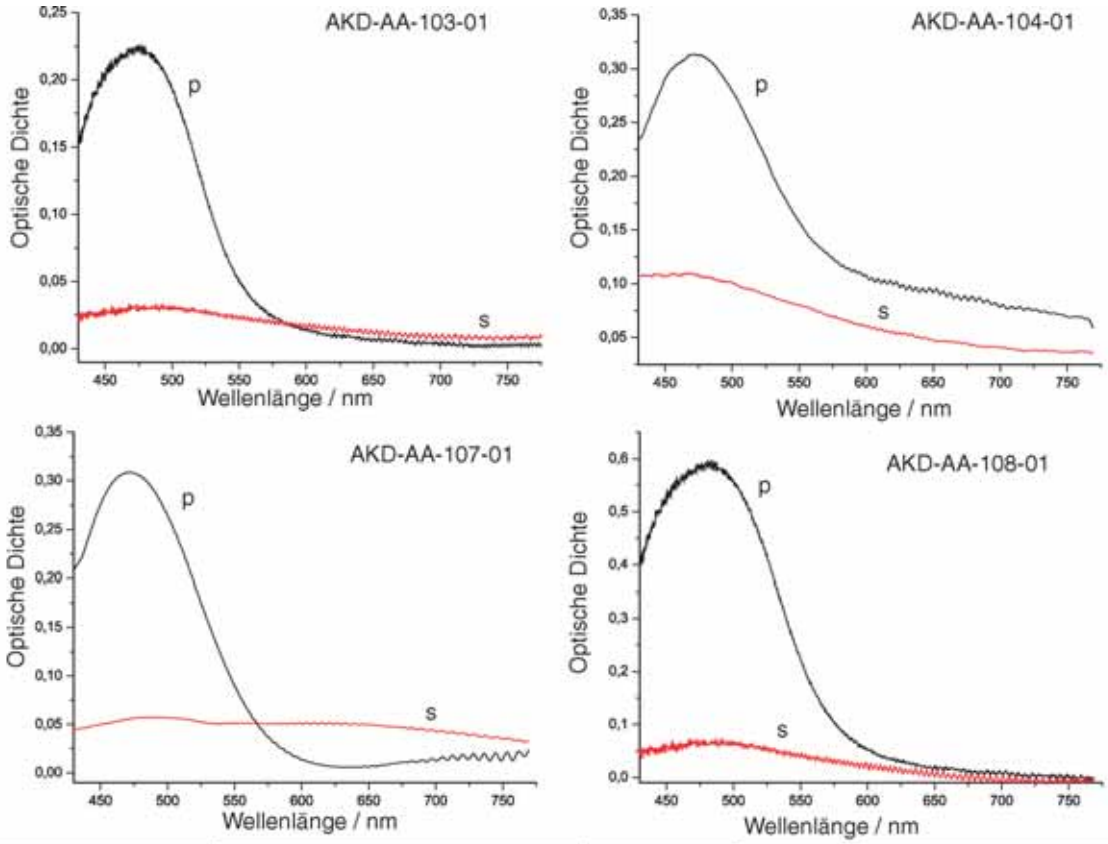


Abb. 4.39.: Nach dem Gesetz von Bouguer-Lambert-Beer: Tritt Licht der Intensität I durch eine Probe der Dicke dx, die absorbierende Moleküle in der Konzentration c enthält, so ist die Abnahme der Intensität proportional zur Schichtdicke dx, zur Konzentration c und zur ursprünglichen Intensität I_0. Rechts: die Extinktionsspektren von DCM/Ethanol-Verdünnungen zeigen eine erhöhte Absorption mit steigender Farbstoffkonzentration. Die Spektren zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich bis 5 $\cdot 10^{-4}$ mol$\cdot$l^{-1} alle die gleiche Form, was mit einer konstanten Lage des Absorptionsmaximums gleichbedeutend ist. Für hohe Konzentrationen konnten aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen keine Spektren mehr aufgenommen werden. Aus den Spektren lässt sich mit Hilfe von Glg. 4.4 der molare Extinktionskoeffizient ermitteln.

Mit dem Einsatz von Glg. 4.3 erhält man den Beladungsgrad C_B:

$$C_B = \frac{E_p + 2E_s}{3\epsilon_{iso} SW} \text{ mit } SW\text{: Schlüsselweite des Kristalls} \tag{4.6}$$

Für die Bestimmung des isotropen molaren Extinktionskoeffizient ϵ_{iso} wurden die Farbstoffe mit verschiedenen Verdünnungsreihen in Ethanol gelöst und anschließend aus den Maxima der Extinktion ein mittlerer Koeffizient $\bar{\epsilon}_{iso}$ ermittelt.



Probe Laborbezeichnung	Zum Gel gegebene Farbstoffmenge in Gramm	Dicke (SW) in µm	Berechnete Konzentration C_B /(mmol.L^{-1}) Kristallrand	Kristallmitte
AKD-AA-103-01	0.012	37.5	0.005	0.046
AKD-AA-104-01	0.0155	37.5	0.003	0.058
AKD-AA-107-01	0.0188	37.5	0.007	0.076
AKD-AA-108-01	0.022	37.5	0.005	0.085

Abb. 4.40.: Polarisationsabhängige Absorptionsspektren von $AlPO_4$-5/DCM bei verschiedenem Farbstoffgehalt. Die Spektren wurden bei gleicher Kristalldicke d (37 μm) aufgenommen. Die Tabelle unten zeigt die berechneten Farbstoffkonzentrationen in der Mitte und nahe am Kristallrand. Die Konzentration skaliert genauso wie die zum Gel gegebene Farbstoffmenge und ist am stärksten in der Kristallmitte.

Insgesamt wurde an vier Kristallen mit unterschiedlichen Gel-Farbstoffgehalt die Konzentration in der Mitte und am Rand bestimmt.
In der Tabelle von Abbildung 4.40 sind die Ergebnisse der Farbstoffkonzentrationen von DCM in stabförmigen $AlPO_4$-5 Kristallen aufgeführt, die man mit Hilfe von Formel 4.6 und den polarisationsabhängigen Absorptionsmessungen ermittelt hat. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurden die Konzentrationsmessungen an Kristallen derselben Größe, mit verschiedenem Farbstoffgehalt durchgeführt. Die Kristalle weisen eine einheitlich hohe Beladung in der Mitte auf, die gegen die Enden hin abnimmt.

4.2.3. Messung der Doppelbrechung an einzelnen Kristallen

Um die starke Doppelbrechung von farbstoffbeladenen Kristallen zu messen, wurde eine Methode entwickelt, um auch an kleinen Kristallen den Betrag der Doppelbrechung $\Delta n = |n_e - n_o|$ zu bestimmen. Der experimentelle Aufbau für die Doppelbrechungs-Charakterisierung der Mikrokristalle ist schematisch in Abbildung 4.41 dargestellt. Die Wellenlänge der monochromatischen Beleuchtung der Mikrokristalle wurde außerhalb des spektralen Absorptionsbereiches der Kristalle gewählt, um deren Fluoreszenz zu vermeiden. Dies geschah mit ausgewählten Interferenzfiltern ($\Delta\lambda = 10$ nm). Die Polarisation des einfallenden Strahls, wurde mit Hilfe eines drehbaren Polarisators so eingestellt, dass die einfallende Welle linear polarisiert und um 45° bezüglich der Kristall-Achse orientiert ist. Mit einem Mikroskop-Objektiv und einer Aufweitungsoptik, wurde das zu untersuchende Kristallvolumen stark vergrößert auf einer gekühlten CCD-Kamera abgebildet. Dabei wurde die Aufweitungsoptik so eingestellt, dass kein Licht außer dem vom Kristall stammende auf den CCD-Sensor fällt. Anschließend wurde mit einem drehbaren Polarisationsanalysator die transmittierte Helligkeit $I(\theta)$ bei verschiedenen Winkeln θ mit der CCD-Kamera registriert.
Die von einem Kristall der Dicke D und Doppelbrechung Δn resultierende Phasenverzögerung ist gegeben durch:

$$\Phi = \frac{2\pi D}{\lambda}\Delta n \tag{4.7}$$

Für einachsig-doppelbrechende Kristalle lässt sich die winkelabhängige Funktion $I(\theta)$ der Helligkeitsintensität mit Hilfe einer Jones-Matrizen-Kalkulation wie folgt herleiten [113]. Vorausgesetzt, dass es für jede Polarisationskomponente verschiedene Koeffizienten gibt, so ergibt sich für die vom Kristall in z-Richtung transmittierte Welle die folgende Jones-Matrix:

$$\mathbf{J_k} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & be^{i\Phi} \end{bmatrix} \tag{4.8}$$

wobei a und b die Amplitudenkoeffizienten in Richtung der x-Achse bzw. y-Achse sind. Das Ausgangsfeld hinter dem Analysator für die horizontale (p) und senkrechte Polarisation (s) zur Kristall-Achse lässt sich somit formulieren als:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{E_{Pout}} \\ \mathbf{E_{Sout}} \end{bmatrix} = \mathbf{J}(\theta) \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & be^{i\Phi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \frac{E_{in}}{\sqrt{2}} \tag{4.9}$$

wobei $\mathbf{J}(\theta)$ die Jones-Matrix des Analysators darstellt, die sich durch eine Transformation der Polarisator-Matrix $\mathbf{J}(0)$ herleiten lässt:

$$\mathbf{J}(\theta) = \mathbf{R}(-\theta)\mathbf{J}(0)\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \tag{4.10}$$

Aus Gleichung 4.9 erhält man die gemessene Intensität am Detektor $I_{out}(\theta)$:

$$I_{out} = \frac{I_{in}}{2}(a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta + ab\sin\theta\cos\Phi) \tag{4.11}$$

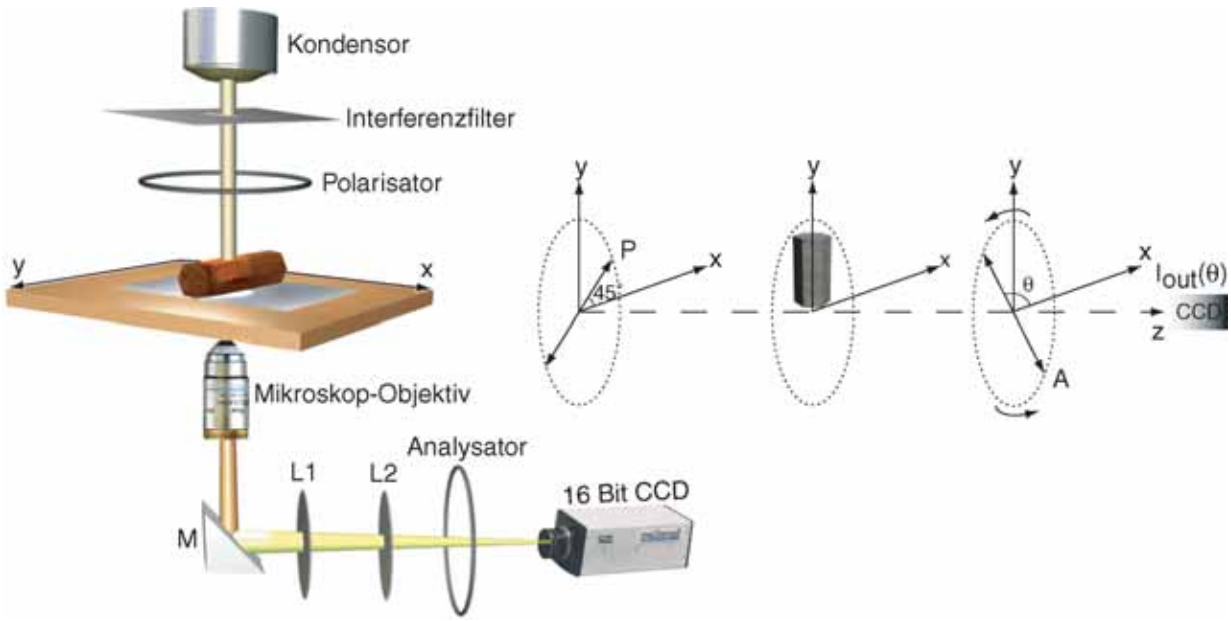


Abb. 4.41.: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Doppelbrechungs-Messungen: Im optischen Polarisationsmikroskop wird bei monochromatischer Beleuchtung die einfallende Polarisation um 45° gegenüber der Hauptachse des Kristalls (c-Achse) orientiert. Danach wird bei verschiedenen Winkeln θ des Analysators die Helligkeit des monochromatischen Bildes mit einer gekühlten Digitalkamera registriert.

Durch einen Fit dieser Modellgleichung an die gemessenen Daten lassen sich die Parameter a, b und ϕ bestimmen. Mit Hilfe von Gleichung 4.9 und der so ermittelten Phasenverzögerung ϕ ergibt sich die Doppelbrechung Δn.
Mit dieser Methode lässt sich die Doppelbrechung von hexagonalen Mikrokristallen bis hinunter zu einer Größe von 8 µm zuverlässig bestimmen. Für die Ermittlung der Intensität $I(\theta)$, wurden die von dem CCD-Detektor aufgenommenen Bilder, offline in Matlab mit Hilfe der *Image Processing Toolbox* ausgewertet. Dabei wurde für jedes einzelne Bild ein Mittelwert der Intensität errechnet und als Funktion des Analysatorwinkels aufgetragen.
Abbildung 4.42 und 4.43 zeigen die gemessenen Intensitäten und deren Verlauf als Funktion des Analysatorwinkels θ vor und nach dem Bleichen am Beispiel eines $AlPO_4$-5/DCM- und $AlPO_4$-5/Oxazin-1 -Kristalls. Zuerst wurde die Doppelbrechung der Kristalle gemessen und danach erfolgte das Bleichen unter intensiver Strahlungsdichte eines Nd:YAG-Lasers, bis die Fluoreszenz verschwunden war. Anschließend wurde die Doppelbrechung erneut gemessen. Zum Vergleich sind die Doppelbrechungsdaten der untersuchten Kristall-Komposite in Tabelle 4.44 ausgeführt. Wie man aus der Tabelle erkennen kann, ist der Einfluss des Bleichprozesses auf den Beitrag der Doppelbrechung nur in geringer Masse signifikant. Der Vergleich der Doppelbrechung zwischen beladenen Kristallen und unbeladenen Wirtkristallen zeigt, dass keine großen Unterschiede bestehen. Das heißt auch wenn die Farbstoffmoleküle beschädigt oder zerstört werden bleibt die Doppelbrechung erhalten.
Verantwortlich für die Doppelbrechung ist zweifellos die anisotrope Ausrichtung der Farb-

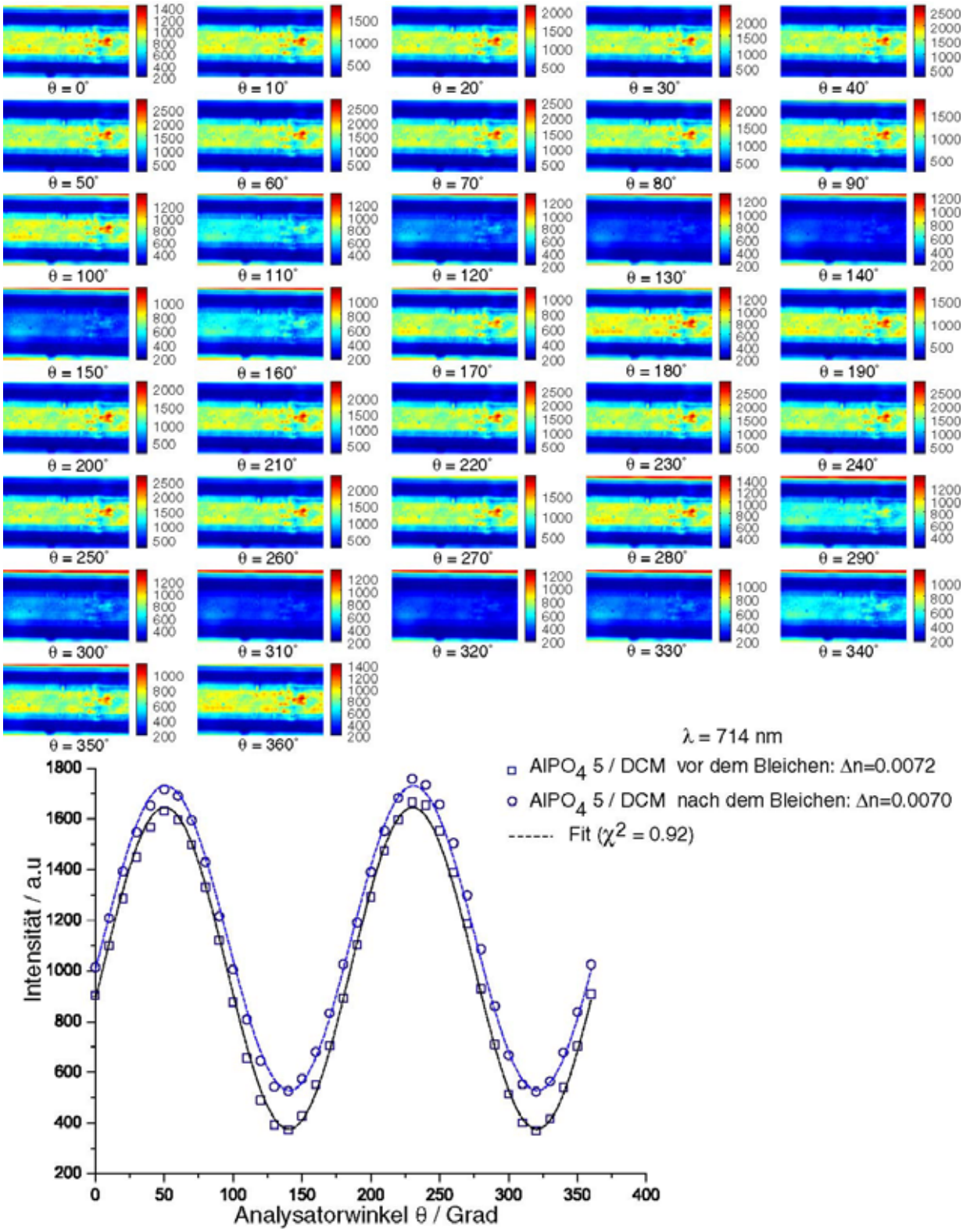


Abb. 4.42.: Bilder der Intensitätsverteilung eines $AlPO_4$/DCM-Kristalls bei 45° einfallender Polarisation und unter verschiedenen Winkeln des Analysators. Unten: Verlauf der transmittierten Intensität als Funktion des Analysatorwinkels θ vor dem Bleichen und nach dem Bleichen. Angegeben sind die Doppelbrechungsbeiträge Δn vor und nach dem Bleichen, die durch einen Fit von Gleichung 4.11 und dem Abstand der Kristallflächen D (hier gleich der Schlüsselweite von 20.8 μm) aus Glg. 4.7 ermittelt worden sind. Die Daten konnten sehr zuverlässig gefittet werden, was durch χ^2-Werte um 1 bestätigt wird.

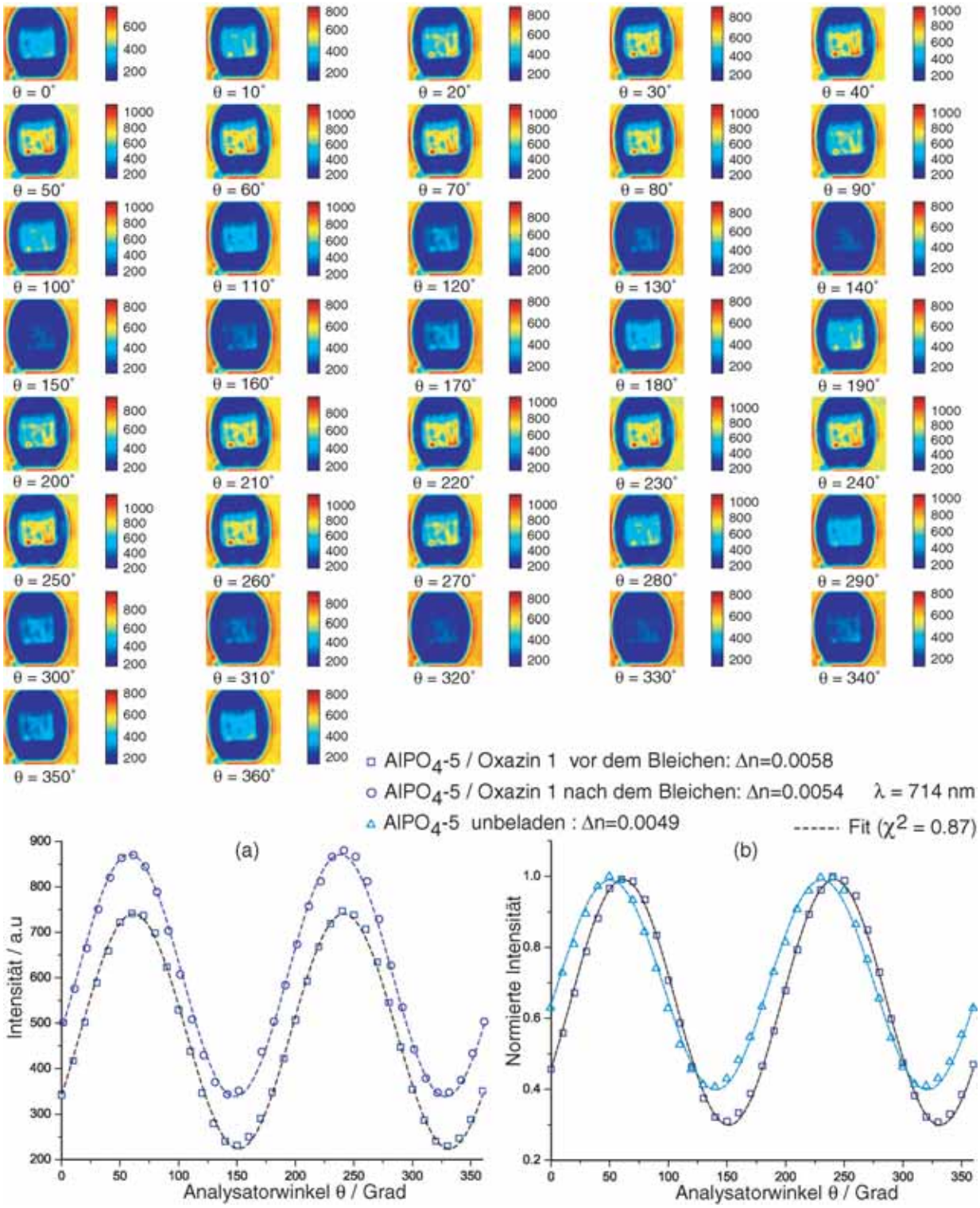


Abb. 4.43.: Bilder der Intensitätsverteilung eines $AlPO_4$/Oxazin-1-Kristalls bei 45° einfallender Polarisation und unter verschiedenen Winkeln des Analysators. Unten: (a) Verlauf der transmittierten Intensität als Funktion des Analysatorwinkels θ vor dem Bleichen und nach dem Bleichen. Angegeben sind die jeweiligen Doppelbrechungsbeiträge Δn vor und nach dem Bleichen, die aus einem Fit von Gleichung 4.11 und dem Abstand D der Kristallflächen (hier 15.2 μm) ermittelt worden sind. (b) Vergleich der Transmissionsintensität zwischen einem unbeladenen, unkalzinierten $AlPO_4$-5-Kristall mit einem mit nominell 0.025 mmol Oxazin-1 beladenen Kristall.

Probe	λ \nm	a	b	$\frac{b}{a}$	Φ(°)	D(µm)	Δn	Δ(Δn)
$AlPO_4$-5 unbeladen, unkalziniert	475	10.2	9.3	0.91	78.6	25	0.0041	9 .E-5
$AlPO_4$-5 unbeladen, unkalziniert	662	3.8	3.7	0.97	38.8	17.5	0.0041	1.9 E-4
$AlPO_4$-5 unbeladen, unkalziniert	714.4	5	4.57	0.92	61.5	25	0.0049	2.8 E-4
$AlPO_4$-5 unbeladen, unkalziniert	835	6.6	6.13	0.93	64	25	0.0059	1.4 E-4
$AlPO_4$-5 unbeladen, unkalziniert	868	6.54	6.25	0.95	81.9	25	0.0079	1.8 E-4
$AlPO_4$-5 unbeladen, kalziniert	714.4	8.58	7.92	0.92	40.8	25	0.0032	8.6 E-5
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, vor dem Bleichen, 0.025 mmol	662	2.88	2.53	0.88	50.5	16.5	0.0056	2.1 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, nach dem Bleichen, 0.025 mmol	662	2.44	2.78	1.14	45.4	16.5	0.0051	2.0 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, vor dem Bleichen, 0.025 mmol	714.4	5.29	5.77	1.10	44.7	15.2	0.0058	2.49 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, nach dem Bleichen, 0.025 mmol	714.4	5.27	5.80	1.10	41.1	15.2	0.0054	2.46 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, vor dem Bleichen, 0.025 mmol	835	8.79	9.38	1.07	66.2	15.2	0.0101	3.58 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, nach dem Bleichen, 0.025 mmol	835	8.64	9.29	1.07	65.4	15.2	0.0099	3.57 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, vor dem Bleichen, 0.025 mmol	868	3.97	4.07	1.02	80.8	15.2	0.0128	4.60 E-4
$AlPO_4$-5 / oxazin 1, nach dem Bleichen, 0.025 mmol	868	3.98	4.05	1.02	81.3	15.2	0.0129	4.89 E-4
$AlPO_4$-5 / DCM, vor dem Bleichen	662	3.65	3.7	1.01	72.6	25	0.0053	1.5 E-4
$AlPO_4$-5 / DCM, nach dem Bleichen	662	3.84	3.8	0.99	65.9	25	0.0048	1.4 E-4
$AlPO_4$-5 / DCM, vor dem Bleichen	714.4	5.11	6.95	1.36	75	20.8	0.0072	2.0 E-4
$AlPO_4$-5 / DCM, nach dem Bleichen	714.4	5.03	6.94	1.38	73.4	20.8	0.0070	2.0 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, vor dem Bleichen , 0.1 mmol	625.6	5.15	6.67	1.29	86.9	12	0.0126	2.6 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, nach dem Bleichen, 0.1 mmol	625.6	5.17	6.65	1.29	86.8	12	0.0126	2.6 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, vor dem Bleichen , 0.1 mmol	649.6	5.22	6.45	1.24	87.4	12	0.0131	2.5 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, nach dem Bleichen, 0.1 mmol	649.6	5.21	6.43	1.23	87.4	12	0.0131	2.5 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, vor dem Bleichen,0.1 mmol	714.4	5.24	6.11	1.17	88.3	12	0.0146	2.8 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, nach dem Bleichen, 0.1 mmol	714.4	5.27	6.12	1.16	88.3	12	0.0146	2.8 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, vor dem Bleichen, 0.001 mmol	714.4	5.21	6.21	1.19	88.5	11	0.0159	2.5 E-4
$AlPO_4$-5 / RhBe 50, nach dem Bleichen, 0.001 mmol	714.4	5.21	6.22	1.19	88.4	11	0.0159	2.5 E-4

Abb. 4.44.: Parameter-Daten der Doppelbrechung ermittelt durch Fitten von Gleichung 4.11 an die gemessene Transmissionsintensität. Angegeben sind die Wellenlängen bei denen die Phasenverzögerung gemessen wurde, die Kristalldicke D, die durch den Fit ermittelten Parameter a, b und Φ, die ermittelte Doppelbrechung Δn sowie der berechnete Doppelbrechungsfehler $\Delta(\Delta n)$.

stoffmoleküle. Die unbeladenen kalzinierten Kristalle zeigen auch eine Doppelbrechung, die wahrscheinlich auf die restlichen Templatmoleküle zurückzuführen ist. Der Einbau von Farbstoffen scheint also die Doppelbrechung nur wesentlich zu erhöhen, so dass der Schluss nahe liegt, dass die Farbstoffe vermutlich das Templat in den Kanälen ersetzen. Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Doppelbrechung Δn gegen das IR zunimmt und zwar auf den beträchtlichen Wert von 0.013 bei den $AlPO_4$-5/Oxazin-1 und 0.016 bei den $AlPO_4$-5/Rhodamin BE50-Kristallen. Zusätzlich zu den Doppelbrechungswerten lässt sich aus den auftretenden Interferenz-Resonanzen[6] in den Transmissionsspektren das Vorzeichen von Δn herleiten. Es konnte herausgefunden werden, dass der Brechungsindex für parallel zur c-Achse polarisiertes Licht größer ist als für s-polarisiertes und somit eine negative Doppelbrechung vorliegt. Das bedeutet, dass alle untersuchten Komposite einachsig negativ doppelbrechend sind.
Vergleicht man die gemessene Doppelbrechung bei unbeladenen $AlPO_4$-5-Kristallen mit dem polarisationsabhängigen Brechungsindex im Anhang A.8, so kann man feststellen, dass diese überall in Übereinstimmung sind.

[6]Bedingt durch die geringe Kristalldicke und die Bandbreite der Beleuchtung bilden sich Interferenz-Resonanzen in den Transmissionsspektren.

4.3. Kathodolumineszenzspektroskopie: Elektrische Anregung der Kristalle

Neben der optischen Anregung der Komposit-Kristalle, wurden die Proben mit Elektronenbeschuss angeregt und die resultierende Luminiszenz analysiert. Der Prozess, bei dem Photonen aus einem Festkörper aufgrund von Elektronenbeschuss emittiert werden, bezeichnet man als *Kathodolumineszenz* (KL). Aus der Auswertung der spektralen Intensitätsverteilung der Kathodolumineszenz-Aufnahmen, kann man nähere Informationen über die Struktur der Wirt/Gast-Materialien erwerben, wie z.B. die Identifizierung von Defekten und Verunreinigungen. Auch Fragen bezüglich des Einbaus und der Orientierung von Farbstoffmolekülen lassen sich aus den Luminiszenzverteilungen beantworten. Zusätzlich findet man mehr über die Korrelation zwischen den strukturellen und optischen Eigenschaften heraus.

Der Aufbau der Kathodolumineszenz-Apparatur wurde von J. Peuser im Rahmen seiner

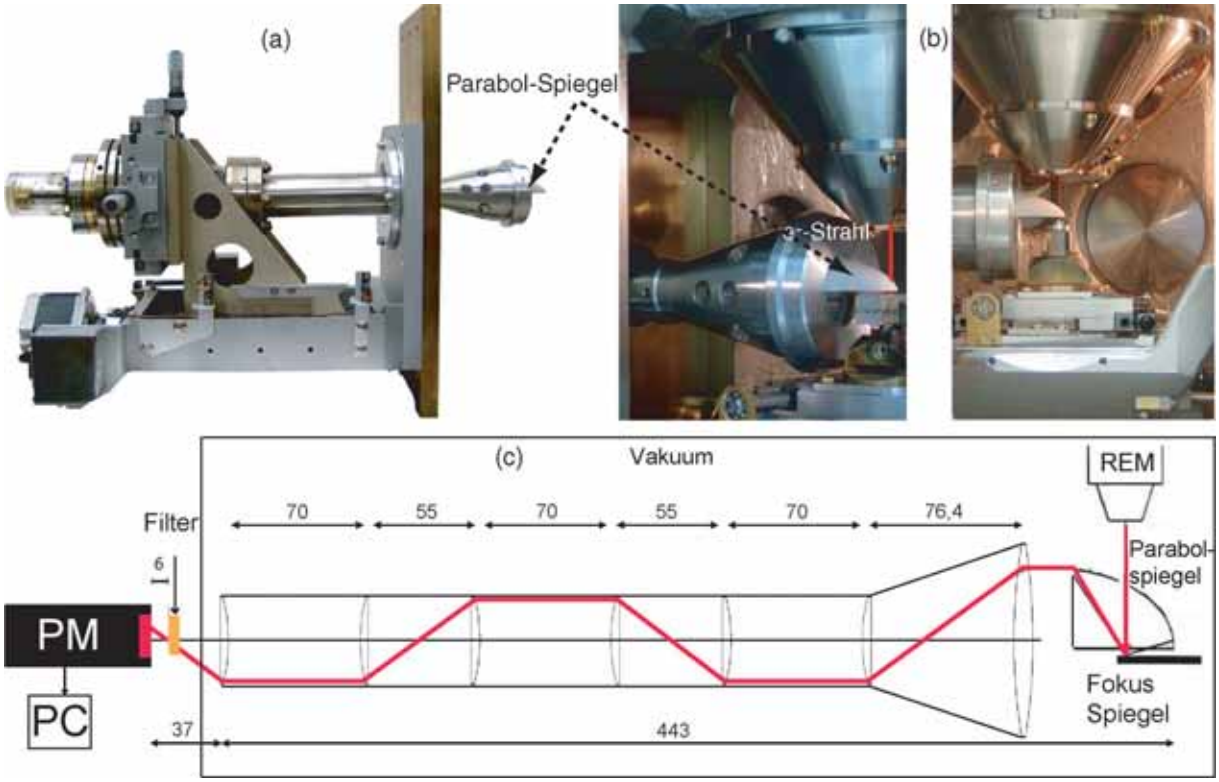


Abb. 4.45.: (a) Zusammenbau des KL-Detektors mit Flansch und Linearführungen. (b) Ansicht der inneren REM-Kammer: Parabol-Spiegel und Probe in Messposition. (c) Schematischer Aufbau des KL-Detektors. Die vom Elektronenstrahl generierte Luminiszenz wird über die Paraboloidhalbschale gesammelt und mit einem endoskopartigen Linsenleiter-System von der Vakuumkammer ins Freie gebracht, wo es von dem Photomultiplier (PM) in ein elektrisches Signal konvertiert wird.

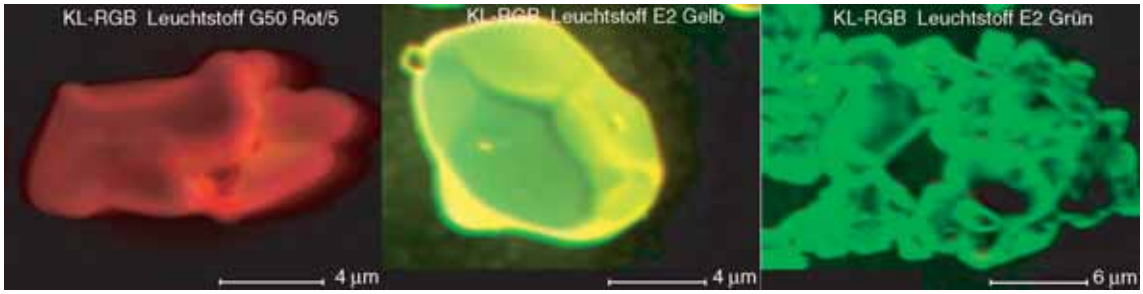


Abb. 4.46.: KL-Bilder von Leuchtstoff Rot, Gelb und Grün.

Diplomarbeit [108] detailliert beschrieben und wird hier nur kurz erläutert. Die Kathodolumineszenz wurde in einem erweiterten Rasterelektronenmikroskop (JEOL: SEM 6400) gemessen. Bei der Anregung der Kristalle wurde der feststehende Elektronenstrahl durch ein ca. 1 mm großes Loch in den Halb-Paraboloid-Spiegel geführt und auf die im Fokus befindliche Probe fokussiert. Die dort entstandene Luminiszenz wurde vom Parabolspiegel (95 % Sammeleffizienz) gesammelt und mit einem endoskopartigen Linsensystem dem Photomultiplier zugeführt (Abb. 4.45). Anschließend wurde die Signalverarbeitung und Bilderzeugung am Steuer-PC des Mikroskops durchgeführt. Der Vorteil bei diesem Aufbau liegt in der Möglichkeit, gleichzeitig Sekundär-Elektronen (SE)- und KL-Bilder aufzunehmen, ohne dabei den Detektor zu verschieben. Im Raum zwischen Endoskop und Photomultiplier, können durch Kombination von RGB-Filtern und geeigneten schmalbandigen Interferenzfiltern (Halbwertsbreite 40 nm), im Strahlengang spektral aufgelöste Bilder aufgenommen werden. Dabei dienen die Interferenzfilter zur genauen Bestimmung des Wellenlängenbereiches der KL-Emission. Abbildung 4.46 zeigt RGB-KL-Bilder von drei ausgewählten Leuchtstoffen (G50 Rot/5, E2 Gelb und E2 Grün der Fa. Leuchtstoffwerk Heidelberg), deren Luminiszenz mit den Interferenzfiltern bestimmt wurde.
Um eine Verfälschung der KL-RGB-Bilder zu vermeiden, die durch die KL-Detektorempfindlichkeit und Farbbalance entstehen kann, wurde der Photomultiplier mit einem Schwarzkörperstrahler geeicht und die Korrekturfaktoren der RGB-Kanäle bestimmt.
Alle in dieser Arbeit untersuchten Komposit-Kristalle wurden systematisch mit der Rasterelektronenmikroskopie und der hochauflösenden Kathodolumineszenzspektroskopie untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kathodolumineszenz Untersuchungen an farbstoffbeladenen Molekularsiebe vorgestellt.
In Abbildung 4.47 ist die Emission von den in Mesoporen des $AlPO_4$-5-Kanals residierenden Rhodamin BE 50 dargestellt. Die Luminiszenz erscheint hier mehr an der Kristall-Peripherie konzentriert zu sein.
Abbildung 4.48 zeigt, dass die Luminiszenz der $AlPO_4$-5/DCM-Kristalle nicht homogen verteilt ist. Dies ist deutlich an den fleckenartigen Luminiszenz-Zentren bei den stabförmigen Kristallen (Bild b) zu erkennen. Über die inhomogene Verteilung der DCM-Farbstoffe in $AlPO_4$-5-Kristallen wurde bereits am Anfang dieses Kapitels berichtet. Eine Bestätigung der ausgerichteten Orientierung der DCM-Moleküle lieferten die KL-Bilder der Kristallfrontflächen. Auf Bild (F) ist ersichtlich, dass die Emission an der Kristall-Frontfläche

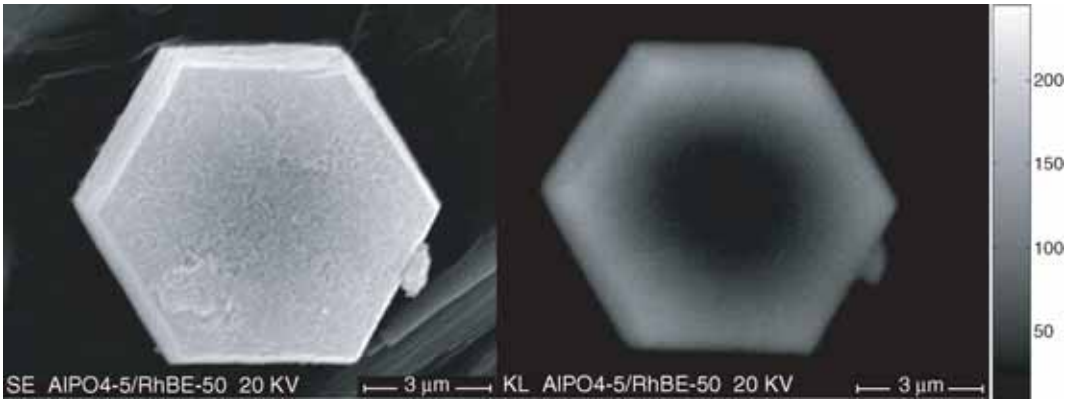


Abb. 4.47.: Sekundarelektronen (SE)- und Kathodolumineszenz (KL)-Bild eines mit Rhodamin BE50 beladenen $AlPO_4$-5-Molekularsiebkristalls. Da die Rhodamin BE50-Moleküle größer sind als die Poren des Molekularsiebes, müssen sie in größeren Defektporen lokalisiert sein. Diese erscheinen im KL-Bild an der Peripherie konzentriert zu sein.

geringer ist als in den Seitenflächen. Dank der passenden Dimensionierung von DCM in den $AlPO_4$-5-Kanälen, sind die optischen Übergangsmomente der DCM-Moleküle parallel zur hexagonalen Kristallachse ausgerichtet und können nur senkrecht zu dieser Achse emittieren. Deshalb erscheinen die Seitenflächen hell und die Frontflächen dunkel.
Bei der Interpretation der Kathodolumineszenz lässt sich festzuhalten, dass die Lichtemission von den Farbstoffen stammt und nicht etwa von dem AlPO-Wirtskristall oder den Sputterprodukten die von der Probe in der Gasphase eventuell stammen könnten. Das geht aus der Abhängigkeit von der An- bzw. Abwesenheit des Farbstoffes in den Kristallen hervor. Wie man aus Abbildung 4.49 Bild Nr. 1 erkennen kann, ist keine Luminiszenz bei unbeladenen $AlPO_4$-5-Kristallen festzustellen. Abbildung 4.49 veranschaulicht, wie sich die Kombination von den mit Interferenzfiltern aufgenommenen KL-Teilbildern und dem SE-Bild (Bilder Nr.2 bis 5) zur Bildung von kontrastreichen RGB-SE-Kathodolumineszenz-Aufnahmen (Bild Nr. 6) führt. Bei allen Komposit-Kristallen mit den Farbstoffen DCM, Pyridin 2 und Rhodamin BE-50, erscheint die Luminiszenz am stärksten im grünen Spektralbereich als sonst. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der eingesetzten Anregungsenergien, die Lichtemission von hohen elektronischen Zuständen stammen kann.
Ähnlich wie bei den $AlPO_4$-5/DCM-Kristallen, erscheint auch bei den Pyridin 2 bzw. Oxazin-1 beladenen Kristallen eine Dominanz der Luminiszenz nur an den Seitenflächen, während die Frontflächen dunkel sind (Abb. 4.50). Diese ausgerichtete Emission ist eine Konsequenz der Ausrichtung der Farbstoff-Moleküle in den $AlPO_4$-5-Kanälen. Bei den gestörten Morphologien kann man keine Rückschlüsse über die Anordnung der Farbstoff-Moleküle machen, da die Luminiszenz über die gesamte Kristalloberfläche verteilt ist und keine Inhomogenitäten aufweist.
Wir haben gezeigt, dass es möglich ist, die Farbstoffe durch Elektronen anzuregen. Ob auch ähnlich wie bei optischen Pumpen mit einem Laser auch hier Lasertätigkeit angeregt werden kann, ist eine Frage der erreichbaren Stromdichte. Um die Laserschwelle zu erreichen, wären im Molekularsiebkristall Stromdichten im Bereiche von 10^7 A/m^2 notwendig.

Diese müssten in einem Isolator erreicht werden, was prinzipiell auszuschließen ist. Ein weiteres Hindernis liegt jedoch an der Labilität der Kristalle gegenüber dem eingesetzten energiereichen Elektronenstrahl, sowie gegenüber dem vorliegenden Hochvakuum. Nicht alle Kristalle sind unter diesen Bedingungen stabil, sondern können auch Zerstört werden.

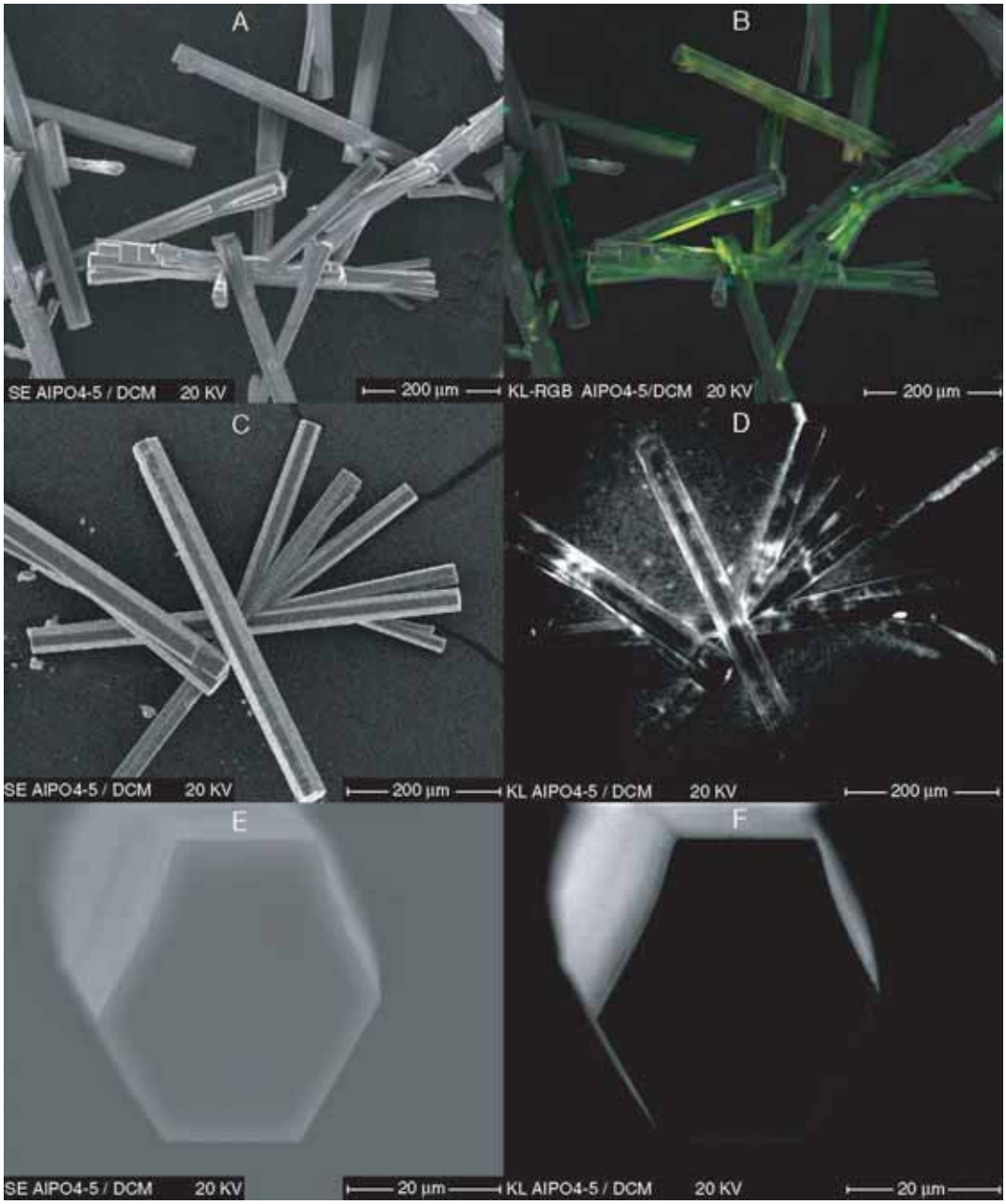


Abb. 4.48.: Kathodolumineszenz-Bilder von $AlPO_4$-5/DCM-Kristallen: (A/B, C/D) Vergleich zwischen SE und KL-Bild. (E/F) SE- und KL-Bild von der Kristallfrontfläche: an den Frontflächen ist keine Luminiszenz sichtbar.

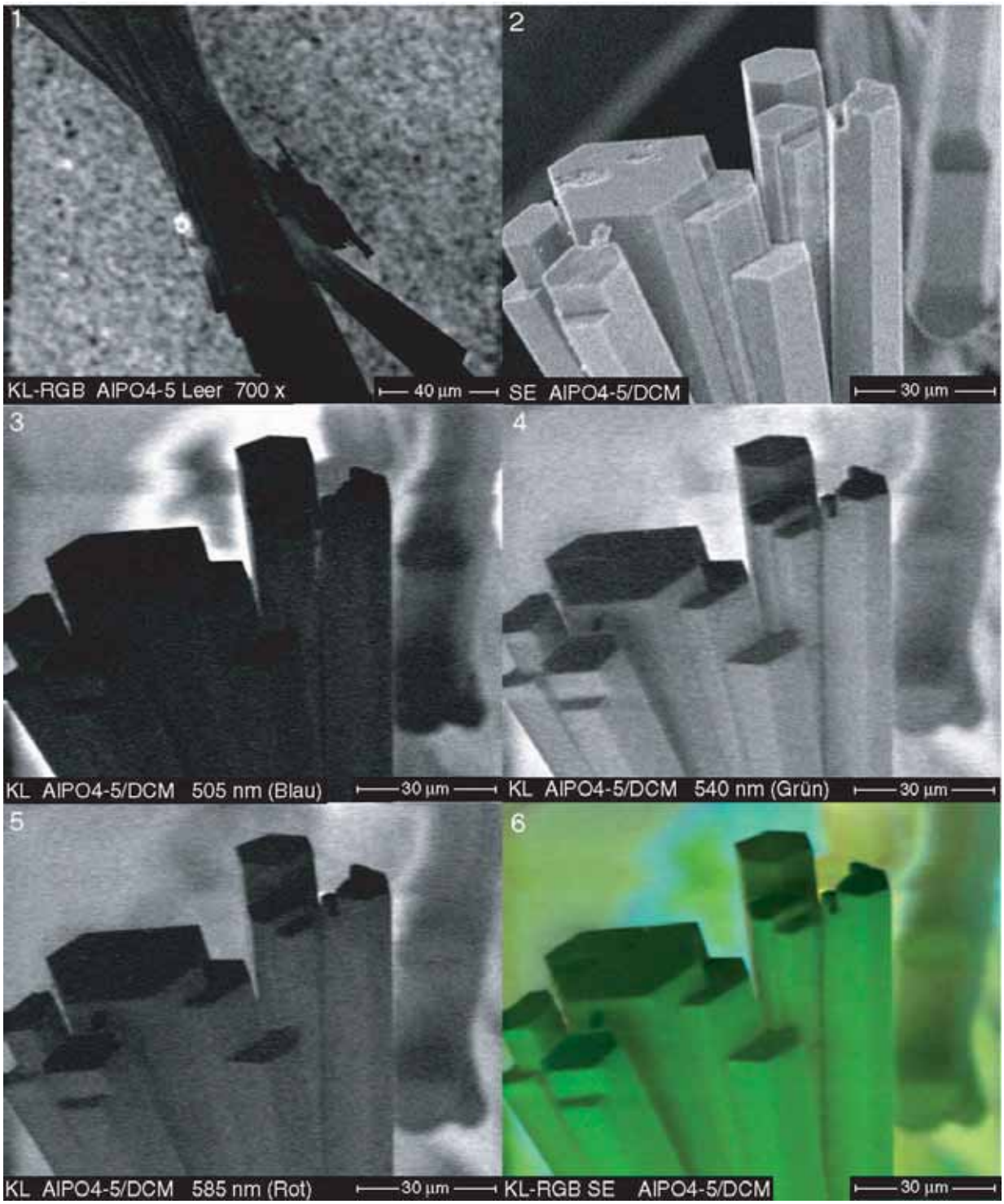


Abb. 4.49.: Kathodolumineszenz-Bilder von $AlPO_4$-5/DCM-Kristallen: (1) KL-Bild eines unbeladenen Kristalls. (2) SE-Bild und KL-Teilbilder (3, 4, 5) der Farbauszüge, deren Kombination zum zusammengesetzten KL-RGB-Bild (6) führt.

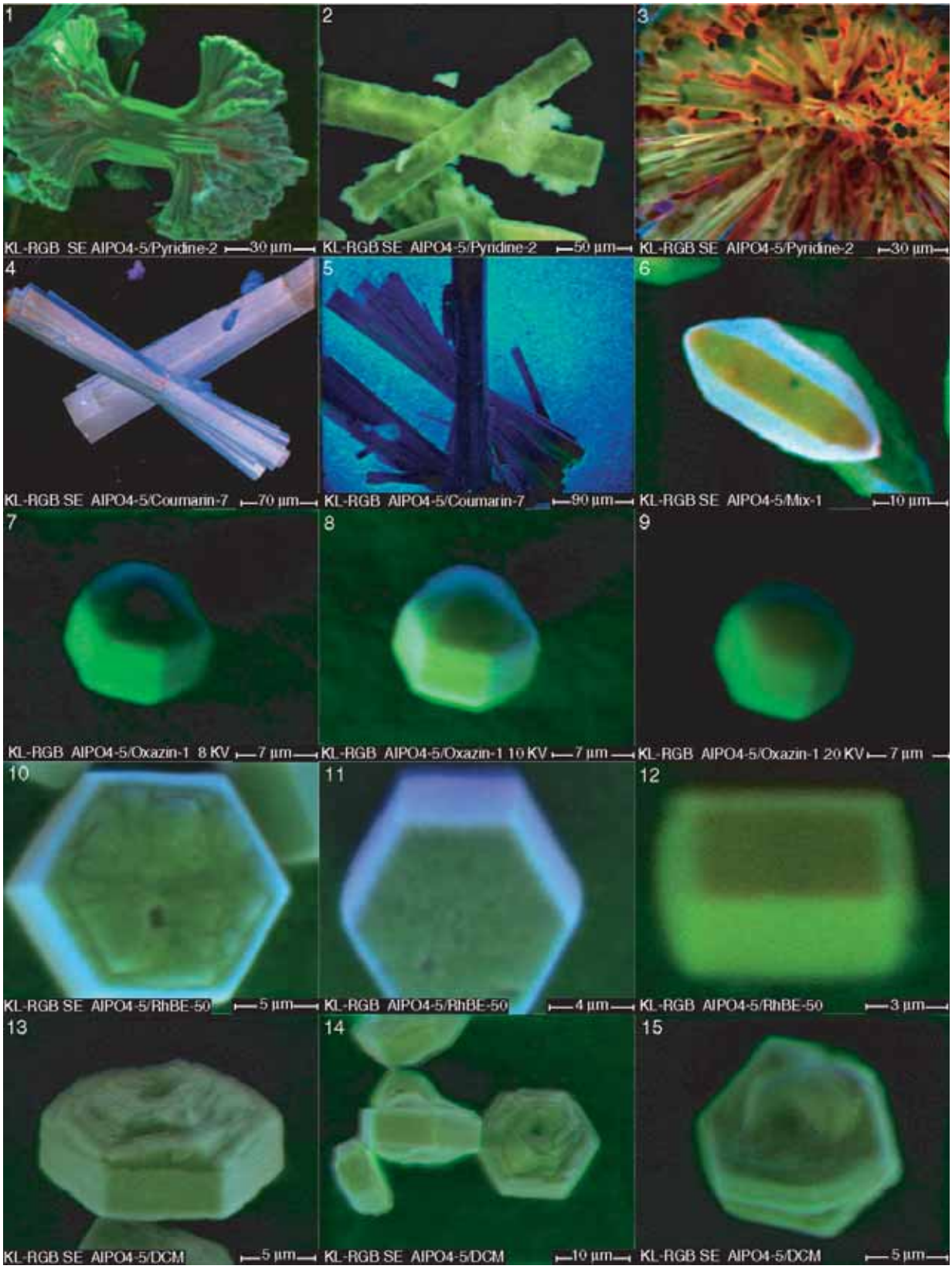


Abb. 4.50.: RGB-Kathodolumineszenz-Bilder von: $AlPO_4$-5/Pyridin-2 (1, 2, 3), $AlPO_4$-5/Coumarin-7 (blaue Luminiszenz) (4, 5), $AlPO_4$-5/Mix-1 (6), $AlPO_4$-5/Oxazin-1 bei verschiedenen Anregungsenergien (7, 8, 9), $AlPO_4$-5/ Rhodamin BE50 (10, 11, 12) und $AlPO_4$-5/DCM mit gestörter Morphologie (13, 14, 15).

4.4. Zeolith L/Oxonine-Komposite

Aufgrund der regulären Porensysteme der nanoporösen Zeolih L-Kristalle, sind die schlanken Oxonin-Gastmoleküle hochgeordnet in den Kanälen eingelagert, während die großen Zapf-Moleküle nur als Verschluss der Kanäle dienen (siehe Kapitel 2.4). Die Erkenntnisse über die Anordnung der Oxonin Moleküle in den Zeolith L-Kanälen wurden in zahlreichen Experimenten der Arbeitsgruppe von Prof. G. Calzaferri bewiesen [114]. Im Folgenden wird nur über die Luminiszenz oder Laseremission dieser Komposite berichtet. Die folgenden Ergebnisse der optischen Untersuchungen beziehen sich auf die in Tabelle A.3 vom Anhang A.3 bezeichneten Zeolith L/Oxonin Proben.

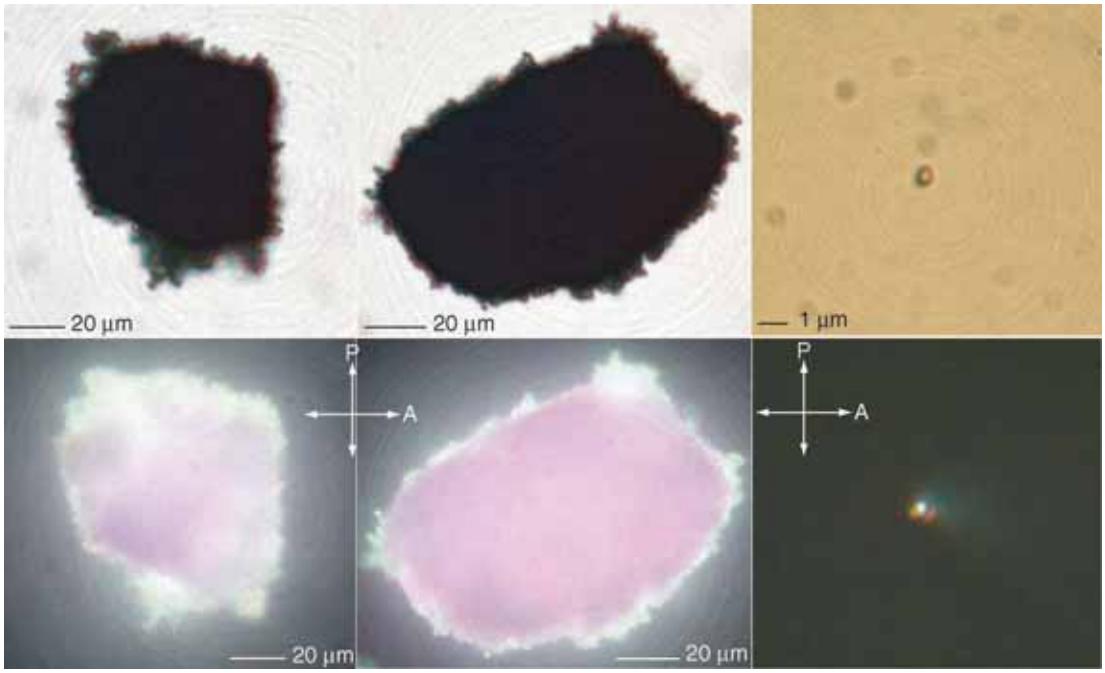


Abb. 4.51.: Durchlicht-Mikroskop-Bilder von Oxonin beladenen Zeolith L-Kristallen bei verschiedenen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Gastmoleküle. Die Kristalle bilden ein Konglomerat und erscheinen hellrot bei gekreuztem Polarisator und Analysator.

Die optische Charakterisierung der Proben erfolgte mit dem Spektroskopie-Aufbau, der in Kapitel 4.1 beschrieben wurde. Da die Kristalle in Form von Konglomeraten vorlagen (Abb. 4.51), konnte die Spektroskopie an einzelnen Kristallen nur schwer durchgeführt werden. Da sich die einzelnen Kristalle unter dem Einfluss des Anregungslichtdrucks bewegen, konnte man nur mit abgeschwächten Anregungsquellen arbeiten. Ebenso erschwerte die kleine Größe der einzelnen Kristalle (< 500 nm) jede Art von Manipulation.
Die Absorption- und Fluoreszenzspektren eines Kristall-Agglomerats sind in Abb. 4.52 dargestellt. Oberhalb einer Wellenlänge von 500 nm, nimmt die Absorption zu. Das heißt, der grüne bzw. blaue Anteil des Spektrums wird absorbiert und die Kristalle erscheinen

im Durchlicht rot gefärbt. Auch hier ist deutlich die Überlappung zwischen der Absorption und Emission der Kristalle zu sehen.

Eine Interpretation mancher Ergebnisse bei den Konglomerat-Kristallen erweist sich als äußerst schwierig, da bisher noch sehr wenig über die Wechselwirkungen zwischen dem Zeolith L-Gitter und den Oxonin-Molekülen bekannt ist. So wird im Folgenden nur ein spekulativer Erklärungsversuch der beobachteten Effekte vorgenommen. Die Anregung der Kristalle mit 532 nm führte zu einer Doppelfluoreszenz-Bande, die im Falle von Konglomerat-Kristallen ein Maximum bei 626 nm und 658 nm aufweist. Hingegen zeigen die einzelnen Kristalle ein Fluoreszenzmaximum bei 607 nm. Diese Verschiebung der Fluoreszenzmaxima könnte an dem Oxonin-Farbstoffsgehalt liegen, der im Falle von Konglomerat-Kristallen sehr viel höher als bei einzelnen Kristallen ist. Es ist wahrscheinlich, dass diese Verschiebung auf die starke Kopplung der Nahfeldwechselwirkung zwischen den einzelnen Kristallen zurückzuführen ist. Es konnte nämlich keine Verschiebung bei einzelnen Kristallen aufgrund der Beladungskonzentration nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Fluoreszenzspektren bei den drei Beladungen, zeigt ein Abnehmen der Fluoreszenz beim Erhöhen der Konzentration. Dieses Quenchen der Fluoreszenz bei der Konzentration von 0.1 (0.1 Molekül pro Einheitszelle), ist auf dem strahlungslosen Energietransfer zwischen den Oxonin-Farbstoffmolekülen zurückzuführen. Da die passenden schlanken Oxonin-Farbstoffmoleküle in den Zeolith L-Kanälen nicht aneinander vorbei gleiten können, bewirkt eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration eine Verringerung der Abstände zwischen den Oxonin-Molekülen, was dazu führt, dass ein Teil der Moleküle durch Energietransfer (FRET) deaktiviert wird.

Hingegen wurde beim Anregen der Konglomerat-Kristall-Proben mit verschiedenen Beladungen eine Verschiebung der Fluoreszenz-Maxima beobachtet. Dieser Shift der Fluoreszenz ist nicht auf den Beladungsgrad zurückzuführen, sondern auf die von den unterschiedlichen Geometrien und Dicken der Konglomerat-Kristalle hervorgerufenen Nahfeld-Wechselwirkungen, die zwischen den berührenden einzelnen Kristallen, zustande kommen. Abbildung 4.53 zeigt einen Vergleich zwischen den Maxima der Fluoreszenz bei verschiedenen Kristall-Geometrien und Beladungen.

In Abbildung 4.53(c,e) ist die Untersuchung der örtlichen Abhängigkeit der Emission eines Konglomerat-Kristalls dargestellt. Dabei wurde die Probe verkleinert und mit Hilfe der Zylinderlinse auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet. Somit lässt sich eine örtliche Auflösung (0.3 nm) der Emission entlang des 256-Pixel höhen CCD-Detektors erzielen. Aus den Imagingspektren von den ausgewählten Kristallbereichen kann man deutlich erkennen, dass die Emission im mittleren bzw. dickeren Bereich höher ist als an den Kristall Flanken. Das heißt, dort wo die Konzentration der einzelnen Kristalle höher ist, lässt sich eine stärkere Emission erwarten als in den abgrenzenden kristallarmen Bereichen des Konglomerat-Kristalls.

Durch den Vergleich der Fluoreszenz-Spektren zwischen einzelnen und Konglomerat-Kristallen wie aus Abbildung 4.54 zu entnehmen ist, ist klar die schmale Emissionslinie ($\Delta\lambda$ = 4 nm) bei den Konglomerat-Kristallen und eine breite Emission ($\Delta\lambda$ = 42 nm) bei den einzelnen Kristallen zu erkennen. In Wirklichkeit ist die spektrale Breite der beobachteten Emissionslinie sehr viel schmaler und nur durch die Auflösung des verwendeten Spektrometers begrenzt.

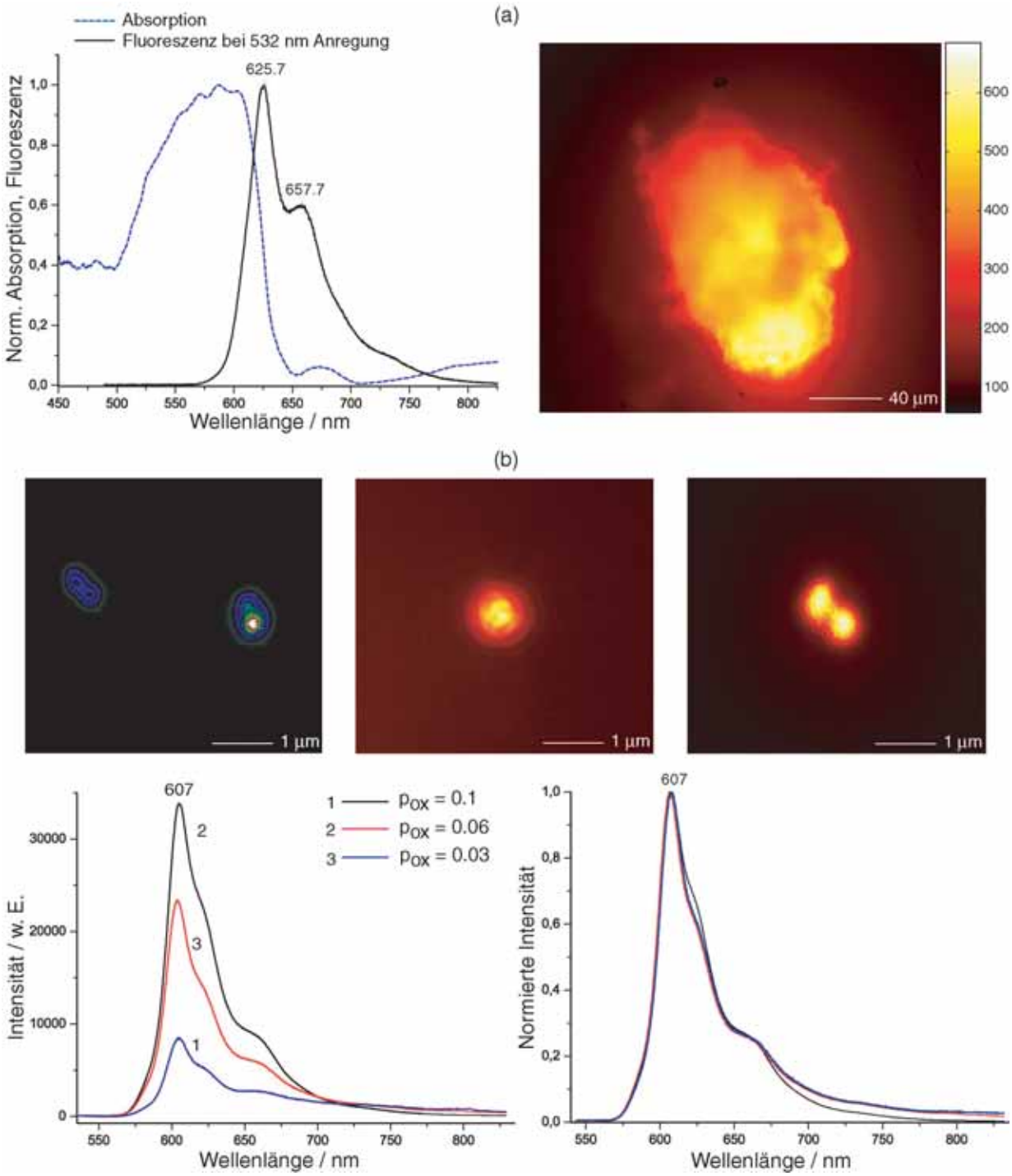


Abb. 4.52.: (a) Links: Normierte Absorption und Fluoreszenzspektren von einem Zeolith L/Oxonin-Konglomerat-Kristall. Rechts: Fluoreszenz-Mikroskop-Bild eines, mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (5 ns, 532 nm) gepumpten Konglomerat-Kristall. Die Farbskala zeigt die örtliche Stärke der Emission. (b) Fluoreszenzspektren und Fluoreszenz-Mikroskop-Bilder von einzelnen Zeolith L/Oxonin-Kristallen bei verschiedenen Beladungen.

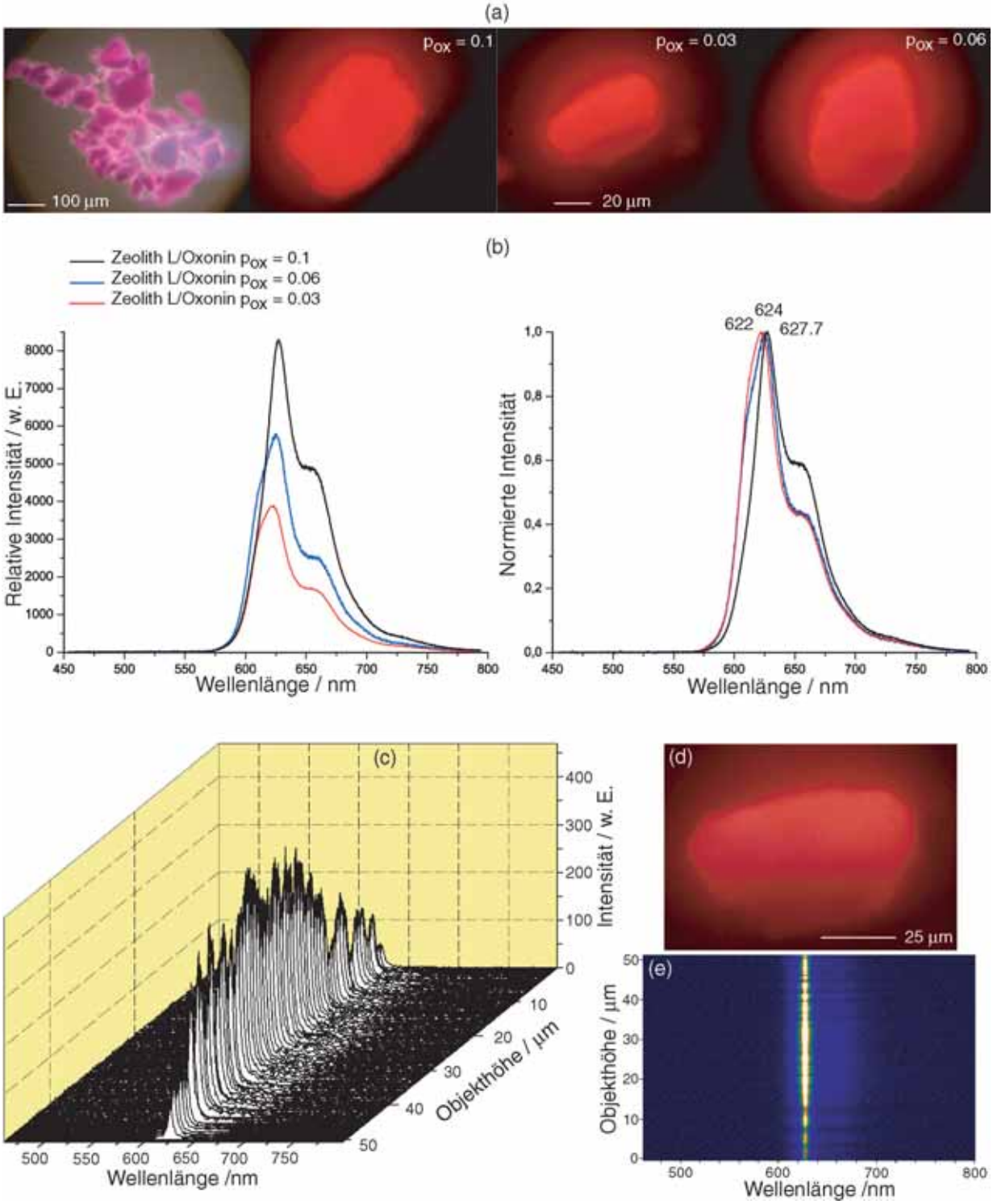


Abb. 4.53.: (a) Durchlicht und Fluoreszenz-Mikroskop-Bilder von Zeolith L/Oxonin-Konglomerat-Kristallen. (b) Vergleich der Fluoreszenzspektren von Konglomerat-Kristallen bei verschiedenen Beladungskonzentrationen. Unten: Ortsaufgelöste Emission eines Konglomeratkristalls. Dargestellt ist die ortsabhängige Emission entlang des Eingangsspaltes des Spektrometers (c, e). (d) Fluoreszenz-Mikroskopbild.

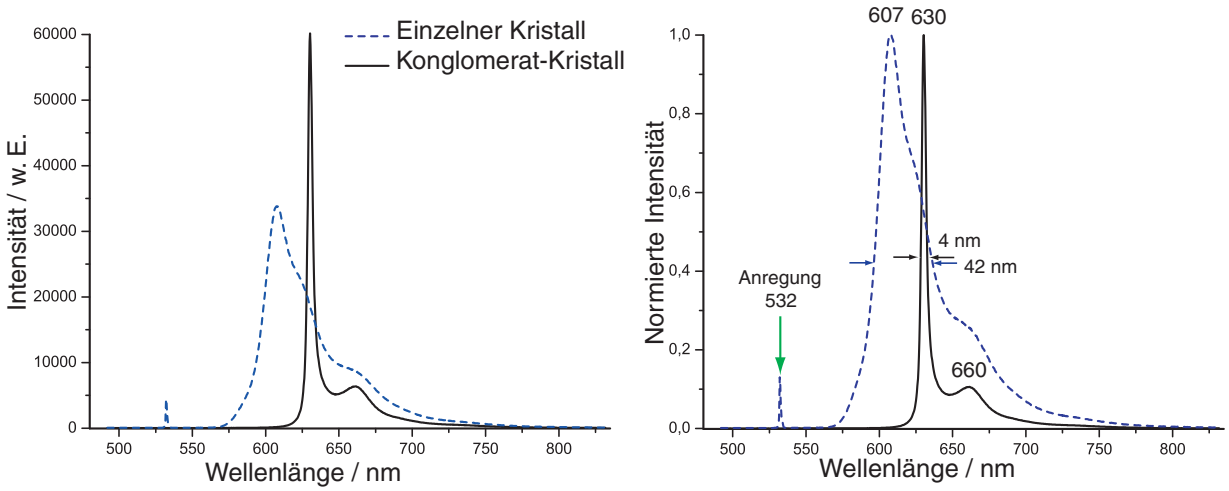


Abb. 4.54.: Vergleich der Emission zwischen einzelnen und Konglomerat-Kristallen bei einer Pumpleistung von 3 MW/cm^2.

4.4.1. Laseremission von Zeolith L/Oxonin-Kompositen

Im Folgenden werden die Laseremissionsspektren der Zeolith/L-Oxonin-Kristalle bei den Oxonin Konzentrationsbeladungen $P_{ox} = 0.03$, 0.06 und 0.1 vorgestellt und diskutiert.

Ähnlich wie bei den $AlPO_4$-5-Kompositen (siehe Kapitel 5) erfolgt die Lasertätigkeit bei den Zeolith L/Oxonin-Molekularsiebkompositen in hexagonalen Ringsresonatoren, in denen das Licht durch totale interne Reflexion an den natürlichen Wachstumsflächen gefangen wird und als Flüstergaleriemode zirkuliert. Hierbei spielen die Farbstoffe die Rolle des Lasermediums und die Wachstumsflächen der Zeolith L die Begrenzung des Laser-

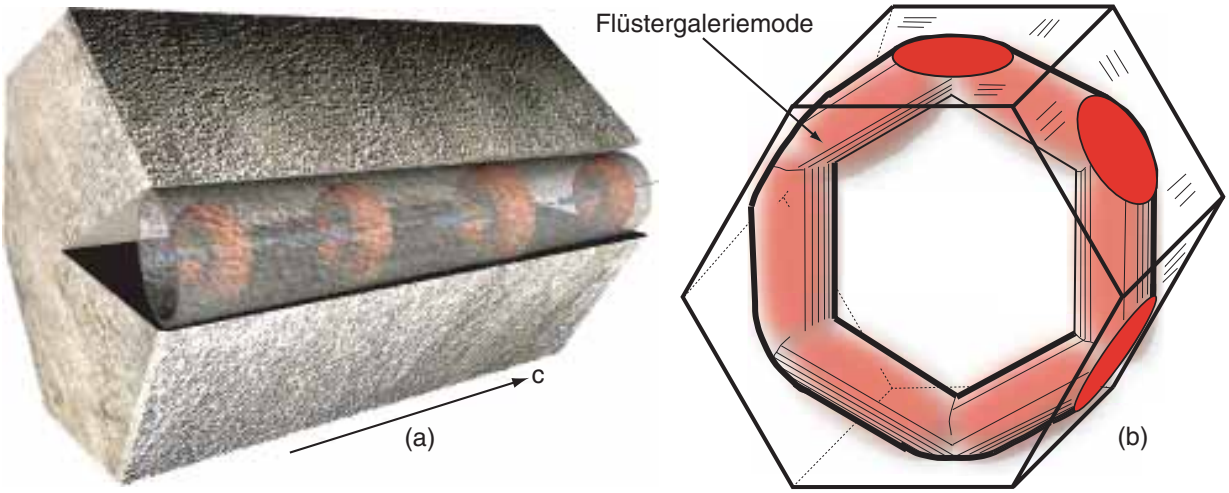


Abb. 4.55.: (a) Typische Gestalt eines Molekularsiebmikrolaserkristalls mit der graphischen Darstellung der ausgerichteten Oxonin-Farbstoffmoleküle als Dipole entlang des Zeolith L-Kanals. (b) Flüstergaleriemode Darstellung der Molekularsieb-Mikrolaser.

resonatorraums. Durch die Störstellen an den Kanten des hexagonalen Resonators, verlässt das verstärkte Licht den Kristall in Form eines sehr energiereichen, kohärenten, Lichtblitzes. Wie bei den konventionellen Resonatoren wird die stimulierte Emission beim Flüstergaleriemode-Laser durch die Bildung von stehenden Wellen erreicht.
Abbildung 4.55 zeigt eine typische graphische Darstellung des Strahlenverlaufs beim Flüstergaleriemode in einem hexagonalen Ringsresonator.
Durch die ausgerichtete Einlagerung der Oxonin-Moleküle entlang der Kristallachse, können die entstehenden Dipole nur senkrecht zur Achse c des Molekularsiebs emittieren. Aufgrund der geringen Dimensionen der Kristalle wurden nur einzelne schmale intensive Emissionslinien beobachtet ($\Delta\lambda < 4$ nm). Bei den meisten Proben war die Emission so stark, dass die verwendeten Detektoren übersteuert waren und nur mit dem Einsatz von Neutral-Filtern und sehr kurzen Belichtungszeiten aufgelöst werden konnten. Den Anstieg der induzierten (stimulierten) Emission konnten wir nur bei der Anregung mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser bei 532 nm feststellen. Hingegen zeigte die Dauerstrichanregung bei 532 nm kein Auftreten von Laseremission (Abb. 4.56 a).
Da viele der Kristalle Defekte aufwiesen (siehe REM-Bilder Abb. A.22) und nur wenige von ihnen eine perfekte Morphologie zeigten, ist die Emission nur in wenigen Bereichen der Konglomerat-Kristalle sichtbar. Diese Streuung der Emissionsgebiete ist in den Mikroskopaufnahme-Bildern durch die Verteilung der starken hellen Punkte identifizierbar. Es ist aber anzunehmen, dass Verluste, die aus dem Kontakt der Mikroresonatoren resultieren, die Emission reduzieren.
In Abbildung 4.56 (c) ist die Untersuchung der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Pumpstärke dargestellt. Wie man erkennen kann, wächst die Emission ab einer Schwelle von 3.5 MW / cm^2 mit steigender Pumpleistung. Dieses Vorhandensein einer Laserschwelle, gefolgt mit der Intensitätserhöhung, ist ein Merkmal von stimulierten Emissionsprozessen. Die zeitliche Verfolgung der Emission bei Dauerbestrahlung mit konstanter Pumpintensität (5 MW / cm^2), zeigt ein schnelles Abklingen der Intensität schon nach einigen Sekunden. In Abbildung 4.57 ist der zeitliche Verlauf der Emission bei einer Oxonin-Beladungskonzentration von 0.03 dargestellt. In den ersten 50 Sekunden der Messreihe fällt die Laseremission stark ab, so dass nur noch Fluoreszenz zu sehen ist. Nach 250 Sekunden kontinuierlicher Belichtungsdauer, sind die Kristalle völlig ausgebleicht. Bei allen untersuchten Kristallen konnte selbst nach monatelangen Belichtungspausen keine Erholung der Emission festgestellt werden. Dies bedeutet, dass der Photobleich-Prozess irreversibel ist. Im Kapitel 6 wird genauer auf die Ursachen der Photodegradation der Farbstoffe eingegangen.
Analog zu den vorherigen Messungen bei einer Oxonin-Beladungskonzentration von 0.03, wurden Zeolith L/Oxonin-Kristalle mit den Beladungen 0.06 und 0.1 untersucht. Wie man aus Abbildungen 4.58 und 4.59 entnehmen kann, lässt sich ein ähnliches Verhalten feststellen. Bei der Oxonin Beladung $P_{ox} = 0.06$, kann man sogar die nahe liegenden schmalen Peaks der Emission sehr gut erkennen. Auch hier ist die Degeneration der Emission sehr rasch und irreversibel.

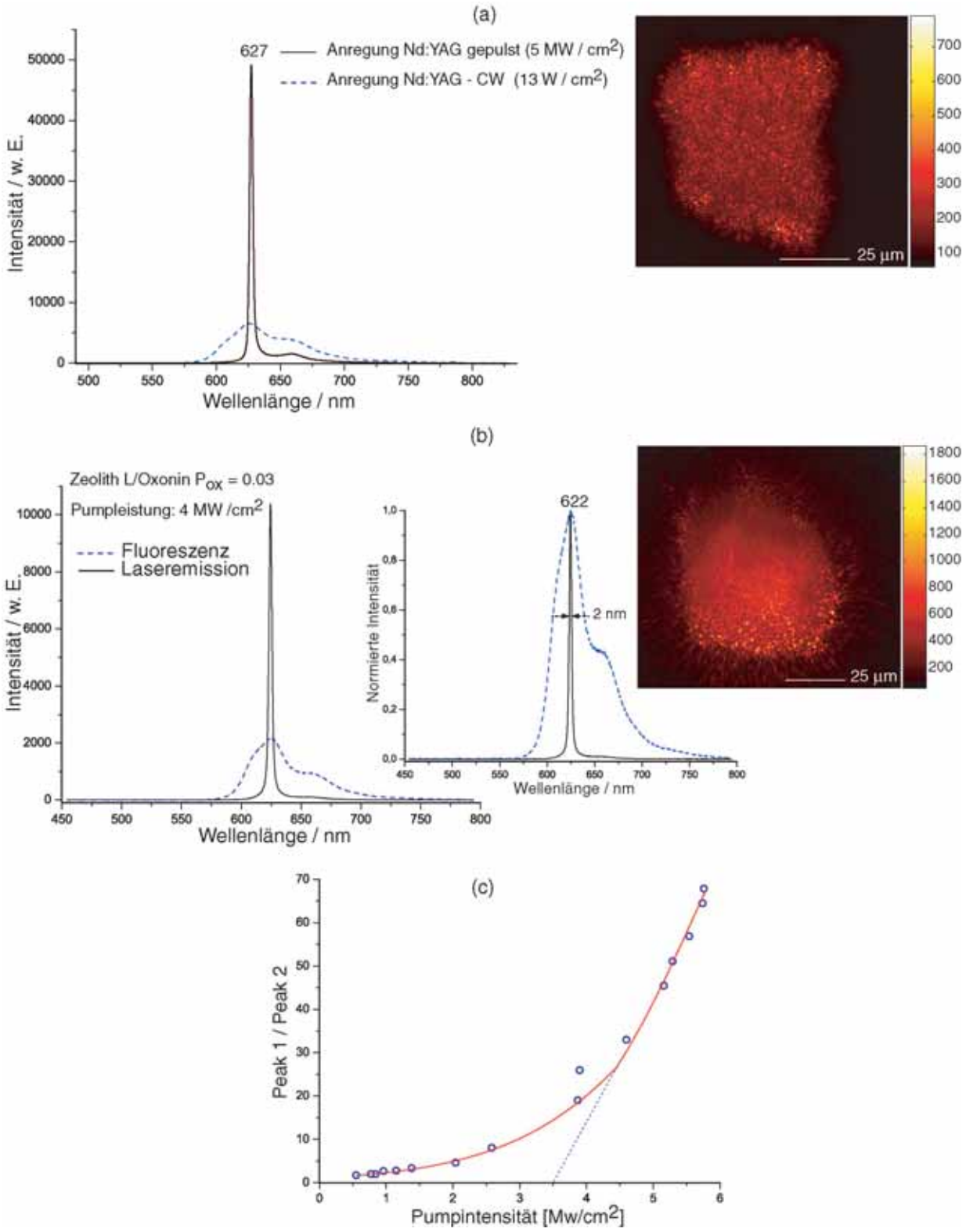


Abb. 4.56.: (a) Vergleich der Spektren bei der Anregung mit der Wellenlänge 532 nm eines Nd:YAG-Lasers im Pulsbetrieb (FWHM: 5 ns) und im cw-Betrieb. (b) Vergleich zwischen Fluoreszenz und Laseremission. (c) Laserschwelle: Dargestellt ist der Peak der Laseremission, normiert auf den darunter liegenden Peak bei 660 nm, in Abhängigkeit von der Pumpintensität.

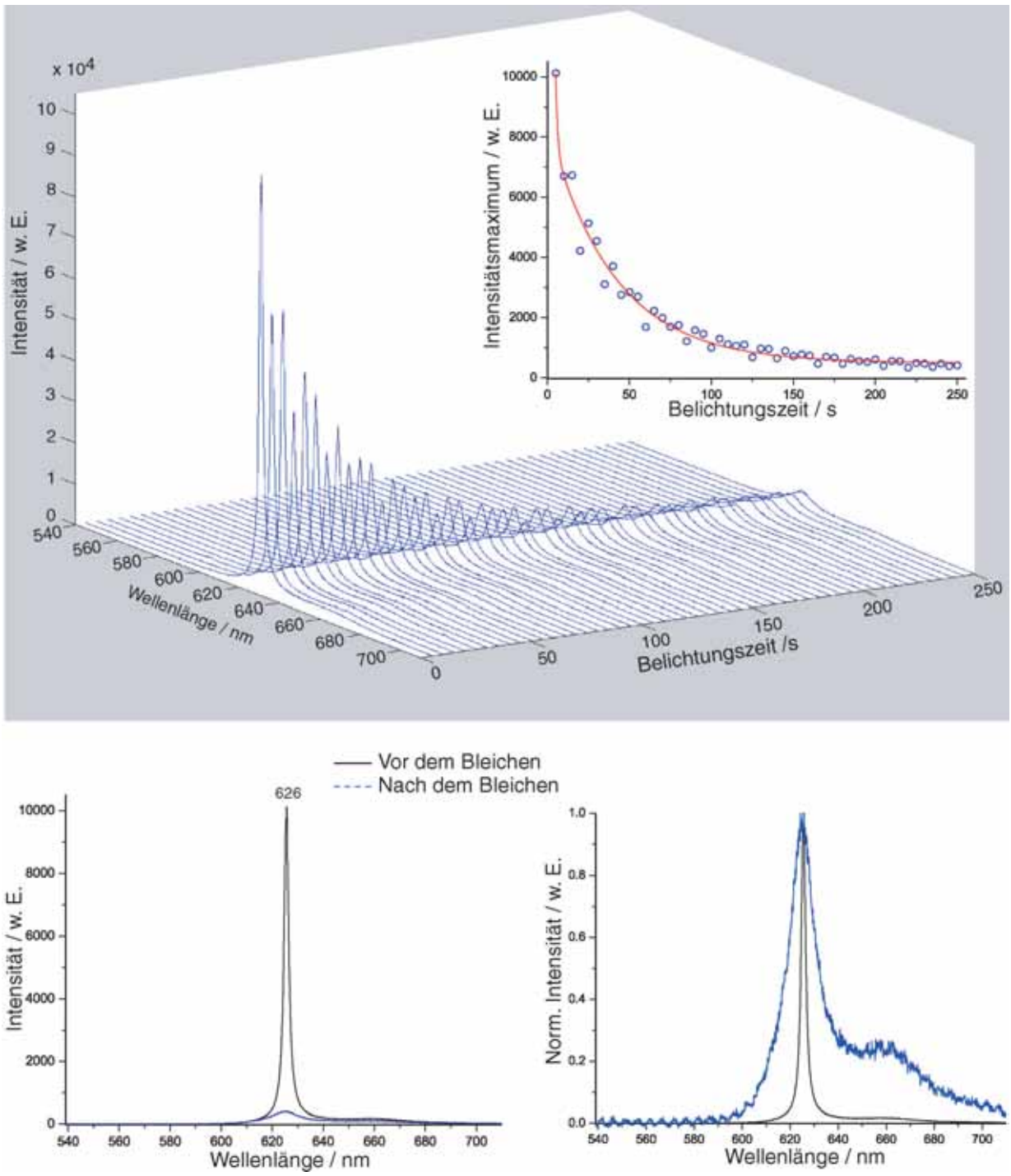


Abb. 4.57.: Oben: Zeitlicher Verlauf der Emission von Zeolith L/Oxonin bei einer Oxonin-Konzentration $P_{ox} = 0.03$ und Pumpleistung von 5 MW / cm^2. Dargestellt ist eine Messreihe von 50 Spektren im Abstand von 10 Sekunden. Das kleine Diagramm zeigt die Intensitätsmaxima der Emission als Funktion der Belichtungsdauer. Unten: Vergleich der Spektren vor und nach dem Bleichen.

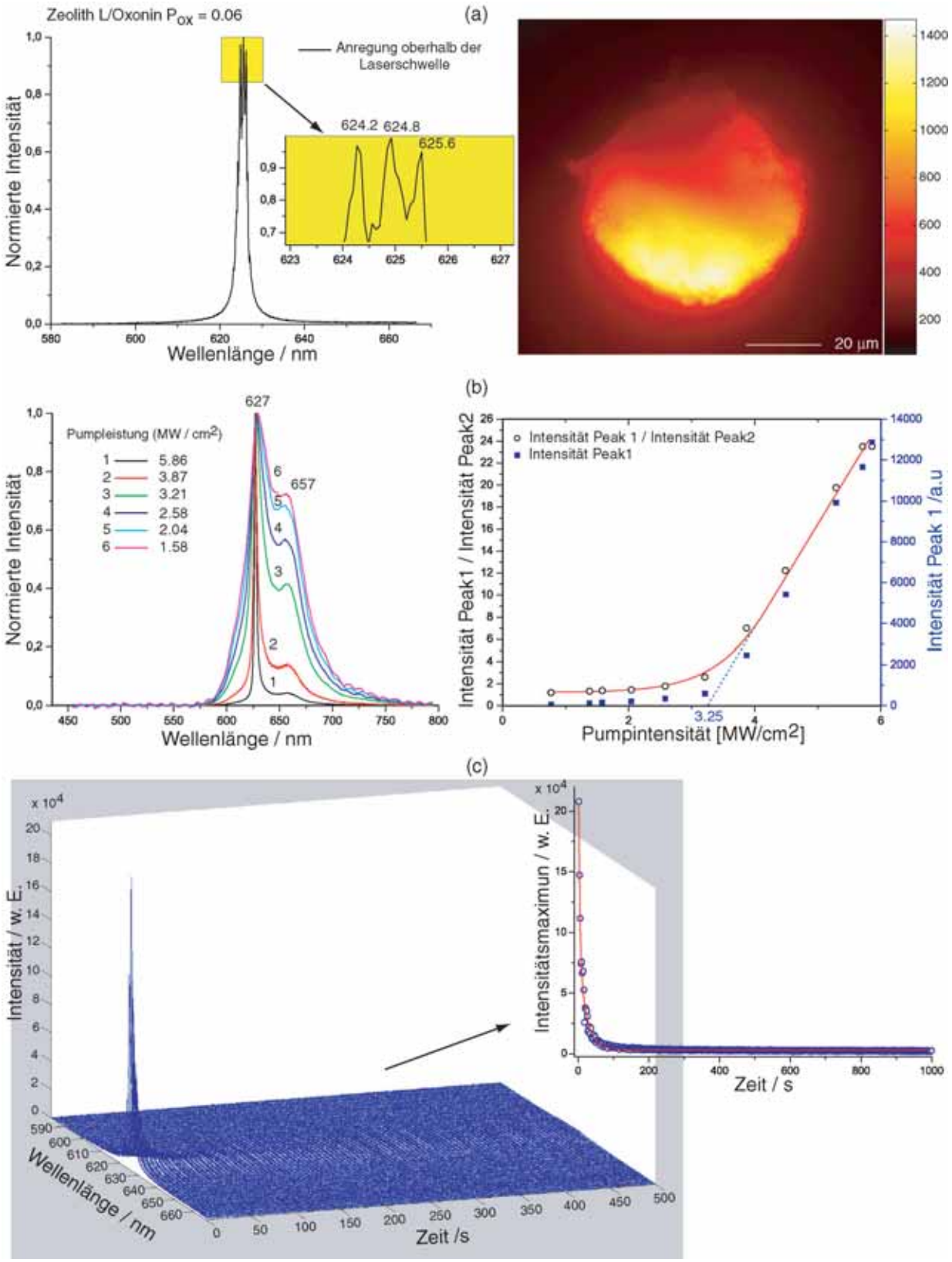


Abb. 4.58.: (a) Emissionsspektrum eines mit Oxonin beladenen ($P_{ox} = 0.06$) Zeolith L-Kristalls bei einer Pumpleistung oberhalb der Laserschwelle (3.25 MW / cm^2). Der kleine Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung der verschiedenen Emissionspeaks. (b) Links: Vergleich der Emission bei verschiedenen Pumpintensitäten. Deutlich erkennbar ist die Verschmälung der Linienbreite bei steigender Leistungsdichte der Anregung. Rechts: Bestimmung der Laserschwelle. (c) Zeitlicher Verlauf der Emission.

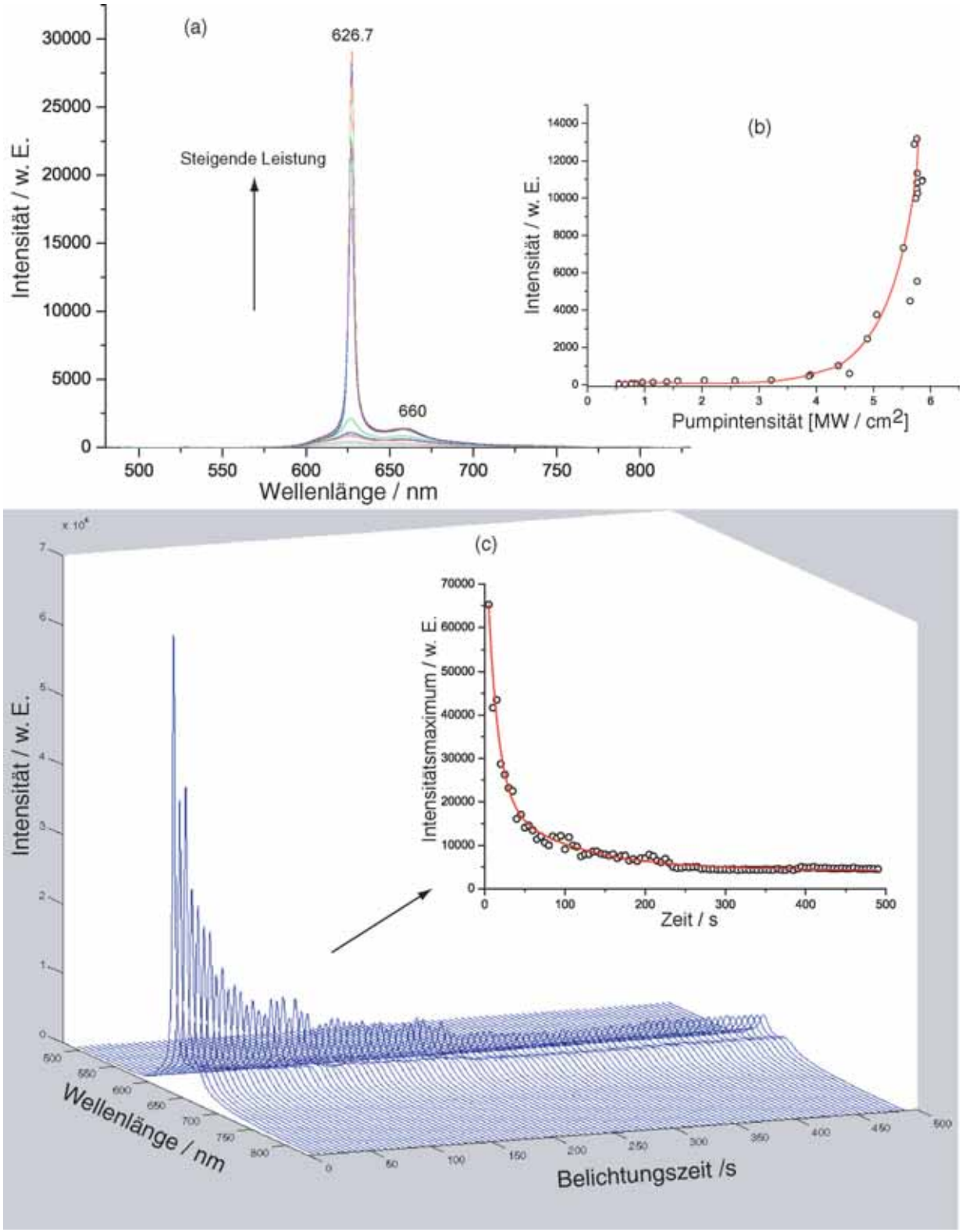


Abb. 4.59.: (a) Emissionsspektren eines mit Oxonin beladenen (P_{ox} = 0.1) Zeolith L-Kristalls bei verschiedenen Pumpintensitäten. (b) Die Laserschwelle der Linie bei 626.7 nm liegt bei etwa 4.5 MW / cm^2. (c) Zeitliche Degeneration der Emission bei einer Pumpleistung von 5 MW / cm^2. Gezeigt ist eine Messreihe von 500 Spektren im Abstand von einer Sekunde bei kontinuierlicher Bestrahlung. Das kleine Diagramm stellt die Entwicklung des Emissionsmaximums als Funktion der Bestrahlungsdauer dar.

4.4.2. Energietransfer zwischen zwei verschiedenen Chromophoren

In diesem Abschnitt wird der Energietransfer zwischen zwei aufeinander abgestimmten in den Kanälen des Zeolith L-Kristalls eingebrachten Farbstoffmoleküls (Oxonin und MC^+) untersucht. Die in der Mitte mit dem roten fluoreszierenden, Akzeptoren, Oxonin-Moleküle gefüllten Kanälen des Zeolith L wurden an den Enden mit einzelnen grün fluoreszierenden Donatoren MC^+-Farbstoffmolekülen[7] abgeschlossen. Solche Moleküle besitzen einen schlanken Kopfteil, das in die Kanäle des Zeolith L-Kristalls eindringen kann und einem Kopf, der dafür zu groß ist [115]. Auf diese Weise lassen sich die Kanaleingänge ähnlich wie mit einem Champagnerkorken verschließen. In dieser Anordnung wird elektronische Anregungsenergie von beiden Enden in den mittleren Bereich transportiert. Um den Prozess des Energietransfers zu verifizieren, wurde die Probe mit der Bezeichnung (Zeolith L + Oxonin + MC^+), die im Abschnitt 2.4.2 beschrieben wurde, mit unterschiedlichen schmalen Anregungswellenlängen angeregt und die Fluoreszenz analysiert (Abb. 4.60 (a)).

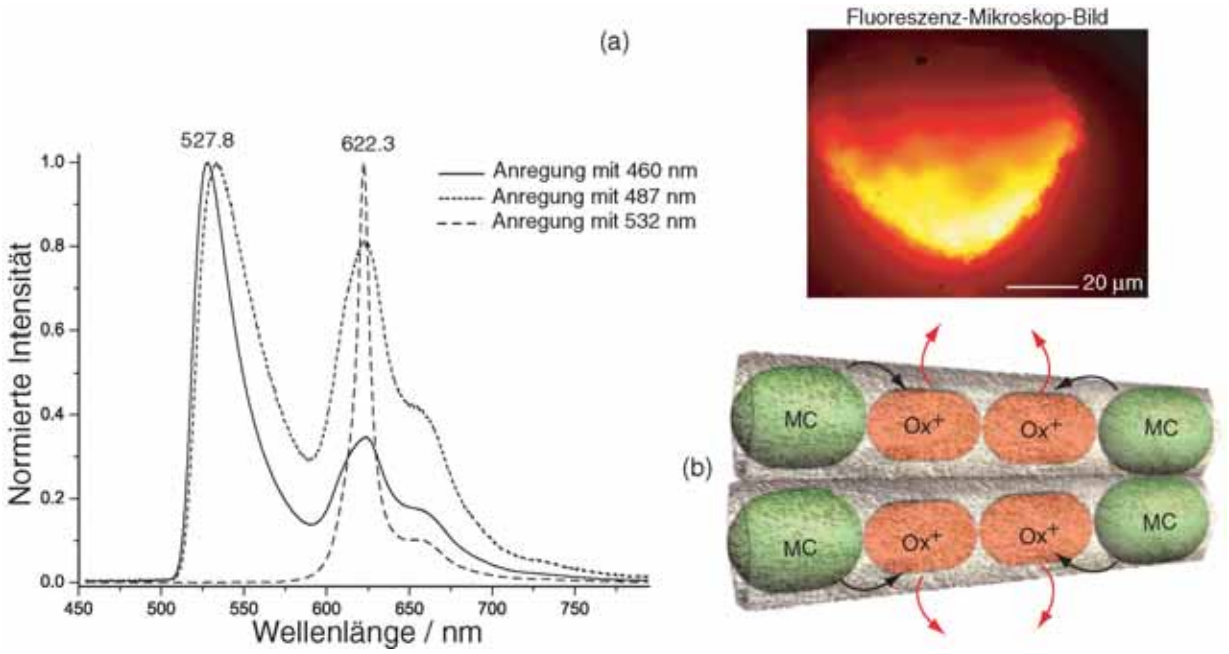


Abb. 4.60.: (a) Normierte Fluoreszenzspektren von Zeolith L/(Oxonin + MC^+) bei der Anregung mit 532 nm , 459.4 nm und 487.4 nm. Bei der Anregung mit 532 nm emittieren die Oxonin-Moleküle in Rot, während die MC^+ keine Emission zeigen. Die Anregung der Kristalle mit 460 nm bzw. 487 nm zeigt hingegen eine Emission im Roten und Grünen. Damit ist offensichtlich, dass die Emission bei $\lambda >$ 600 nm durch Energieübertragung von angeregtem MC^+ auf die Oxanine zustande kommt. (b) Modell der Einlagerung von Oxonin und MC^+-Farbstoffmolekülen in den zylindrischen Kanalröhren der Zeolith L-Kristalle.

[7] MC^+ stellt den Kürzelname des Zapfenmoleküls dar (siehe Strukturformel im Anhang).

Die Anregung der Kristalle mit dem Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm zeigt eine Fluoreszenz die charakteristisch für die Oxonin-Farbstoffe ist. Regt man hingegen die Kristalle mit einer schmalbandigen Lichtquelle bei der Wellenlänge 460 oder 487 nm, so kann man feststellen, dass beide Farbstoffe fluoreszieren. Dies bedeutet, dass ein Teil der von den MC^+-Molekülen emittierten Strahlung auf die Oxonin übertragen wurde. Diese von den Oxonin-Molekülen aufgenommene Energie, kann aufgrund der gut abgetrennten Absorptionsspektren der beiden Farbstoffe, nicht an die MC^+-Moleküle zurückgegeben werden, sondern wird nach außen an die Deckflächen der Kristalle in Form von roter Fluoreszenz abgegeben. Die Energiemigration in diesem System erfolgt ähnlich wie bei den von Prof. Calzaferri untersuchten photonischen Zeolith-Antennen, nach dem Dipol-Dipol-Mechanismus, der als Förster-Energietransfer-Mechanismus bekannt ist.

4.5. Charakterisierung der Nd-haltigen Wolframat-Sodalithe

Basierend auf den Erkenntnissen der letzten Jahre über die Luminiszenz in nanoporösen Materialien und Flüstergaleriemode-Mikrolasern auf Zeolith-Basis [59, 70, 116, 117], sollte es möglich sein durch die Kombination geeigneter Wirtskristallen mit anorganischen laseraktiven Gästen, wie Seltenerd-Ionen, neue effiziente Mikrolaser-Materialien mit verbesserten optischen Eigenschaften zu realisieren. In den ersten Untersuchungen erwies sich die Herstellung eines SAPO-5/Neodymionen-Molekularsiebs, in dem Neodym durch Ionenaustausch eingebaut wurde, jedoch als nicht funktionsfähig. Es konnte nämlich bei mit Neodymionen beladenen SAPO-5-Kristallen (NdAPSO-5) keine Fluoreszenz beim Laserübergang bei 1.06 μm angeregt werden [42]. Die Ursachen hierfür waren Quenchprozesse durch Hydroxylgruppen, die vom Hydrophil-Charakter der SAPO-5-Kristalle hervorgerufen sind. Ein neuer, viel versprechender Weg auf Wolframat-Sodalith-Basis wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Kynast eingeschlagen. Dabei erhofft man durch den Einbau der Nd^{3+}-Ionen als Bestandteil eines Komplexes (NdGdLa) und durch stöchiometrische, schrittweise Substitution der Neodymionen mit unterschiedlicher Seltenerd-Ionen in der Wolframat-Sodalith-Wirtsmatrize, eine Aktivierung der Neodym-Lumineszenzniveaus.
Für die Realisierung von kompakten Grün-Violett-Lasern, werden heutzutage verschiedene Techniken benutzt. Eine der meist versprechenden Methoden, die auf die Nichtlinearität der Materialien verzichtet, basiert auf der Upconversion von IR-Anregungslicht ins sichtbare Licht durch Energietransfer-Mechanismen [118, 119]. Mit den folgenden Untersuchungen, die eine Basis für die Weiterentwicklung von *Upconversion*-Lasermaterial dienen können, werden hier die erstmalig erfolgten Messungen an Neodym-beladenen Wolframat-Sodalithen dokumentiert.
Wie man aus den REM-Untersuchungen (Abbildung 2.24) erkennen kann, eignet sich die Morphologie der Kristalle noch nicht für den Einsatz als optisches Lasermaterial. Gefordert sind glatte Flächen und regelmäßige, getrennte polyedrische Volumina ohne interne optische Inhomogenitäten.
Aufgrund der Absorptionscharakteristik der Nd-haltigen Wolframat-Sodalith-Kristalle (siehe Anhang Abb. A.23), wurde die Anregung mit einem gepulsten Diodenlaser (Pulslänge: 15 μs, f = 50 Hz) bei der Wellenlänge 803 nm durchgeführt. Die spektroskopischen Untersuchungen der Kristalle wurden mit dem schon am Anfang dieses Kapitels beschriebenen optischen Aufbau durchgeführt. Der spektrale Verlauf der Detektions-Empfindlichkeits-Funktion wurde bestimmt, indem anstelle der Probe eine Schwarzkörperstrahler-Eichlampe (T = 1930 K) mit zertifiziertem Emissionsspektrum plaziert wurde. Dann wurden für alle verwendeten Gitter Spektren für den Wellenlängenbereich 300 nm bis 1200 nm aufgenommen. Die Division des zertifizierten Eichspektrums durch die auf diese Weise erhaltenen Empfindlichkeitskurven ergab den spektralen Verlauf der Korrekturfunktion, mit der im weiteren alle stationären Spektren multipliziert wurden. Die solcherart bearbeiteten Emissionsspektren sind also Detektor-korrigiert und damit unabhängig von Anlagen.
Durch die Anwesenheit von Neodymionen in den Komposit-Materialien, sollten ihre spek-

troskopischen Eigenschaften vergleichbar mit denen von neodymdotierten Gläsern und von Nd:YAG sein. Aus diesem Grund wurden Spektren an pulverisiertem neodymdotiertem Glas Nd:Glas (3 % Nd) und Nd:YAG (1 % Nd) gemessen (Abb. 4.61). Der wichtigste Laserübergang im Nd^{3+}-Ion mit einer Wellenlänge von 1064 nm findet zwischen den Niveaus $^4F_{3/2} \xrightarrow{1064} {}^4I_{11/2}$ statt, wobei Lasertätigkeit auch bei 900 nm ($^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{9/2}$) möglich ist [100, 101]. Im Vergleich zum YAG ist beim Glas die Umgebung der Nd^{3+}-Ionen uneinheitlich und wenig geometrisch geordnet, so dass eine inhomogene Verbreitung der Niveaus und Linien beobachtet wird.

Vergleicht man die Fluoreszenzspektren von $Nd_4Al_8Si_4O_{24}(WO_4)_2$ (Abbildung 4.61) mit denen von Nd:YAG bzw. Nd:Glas, so kann man feststellen dass die Sodalith-Umgebung sowohl Eigenschaften von YAG, als auch von Glas besitzt. Da die Fluoreszenzspektren mit demselben Parameter (Gitter, Integrationszeit) aufgenommen wurden, ist das Verhältnis

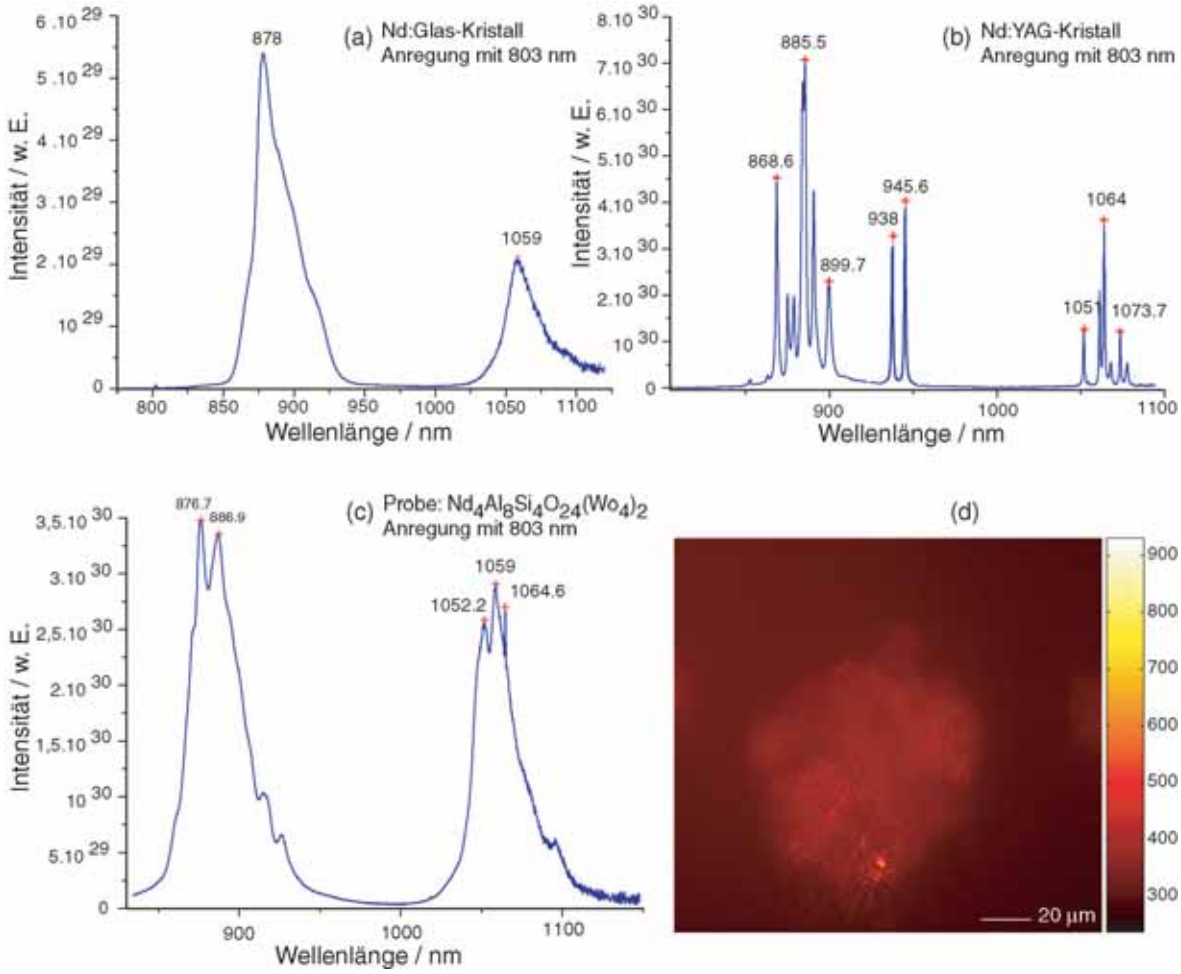


Abb. 4.61.: Fluoreszenzspektren von mit Nd^{3+} dotierten (a) YAG (Yttrium-Aluminium-Granat: $Y_2Al_5O_{12}$), (b) Glas und (c) WO_4-Sodalith bei der Anregung mit 803 nm. (d) Fluoreszenz-Mikroskopbild.

zwischen den Peakhöhen (fast) vergleichbar. Aus Abbildung 4.62 kann man erkennen, dass die Emission bei 1064 nm nur bei der Anwesenheit von Nd^{3+}-Ionen auftritt.

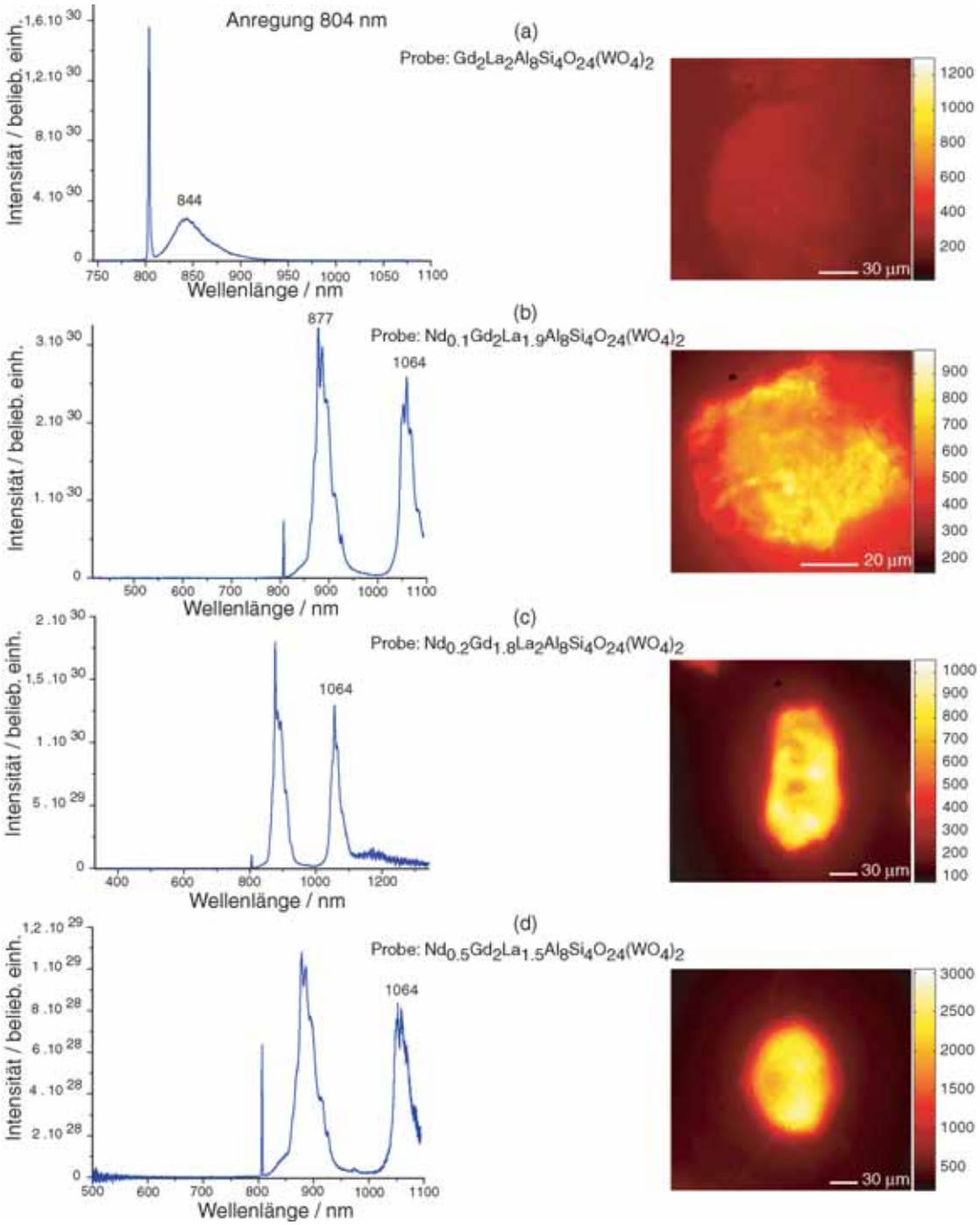


Abb. 4.62.: IR-Fluoreszenzemissionsspektren und dazugehörigen Fluoreszenzbilder von Nd^{3+} in WO_4-Sodalith-Umgebung bei der Anregung mit 803 nm.

Die Tatsache, dass die Nd-Wolframat-Sodalith-Kristalle NIR-Luminiszenz zeigen (1064 nm), weist darauf hin, dass die Nd^{3+}-ionen im Kristallgitter gut abgeschirmt gegen die Sodalith Umgebung, bzw. eingelagertes Wasser (OH-Gruppen) sind und somit weniger empfindlich gegen die Gitterphononen-Löschung sind.
Ein Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen (Nd, Gd, La)-WO_4-Sodalith Dotierungen zeigt Abbildung 4.63. Bei der Anregung der Kristalle mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (FWHM: 5 ns) bei der Wellenlänge 532 nm, tritt neben der Emission bei 1064 nm ein zusätzlicher schwacher Peak bei 694 nm auf.
Das Verhalten der Luminiszenz bei verschiedenen Konzentrationen der Nd-, Gd- und La-Ionen in WO_4-Sodalith-Umgebung bei der Anregung mit einem Elektronenstrahl, zeigt Abbildung 4.64. Die RGB-Kathodolumineszenz-Bilder zeigen dass die Kristalle bei einer hohen Konzentration von Neodymionen im grünen Spektralbereich leuchten und hellblau bei einer geringeren Nd-Konzentration bzw. Abwesenheit von Neodymionen. Die Anregung mit Elektronen scheint andere Niveau-Übergänge bei den Kristallen zu bewirken als bei Anregung mit 803 nm oder 532 nm. Die Unregelmäßigkeit der Lumineszenz-Verteilung deutet darauf hin, dass der Einbau der Ionen inhomogen ist.

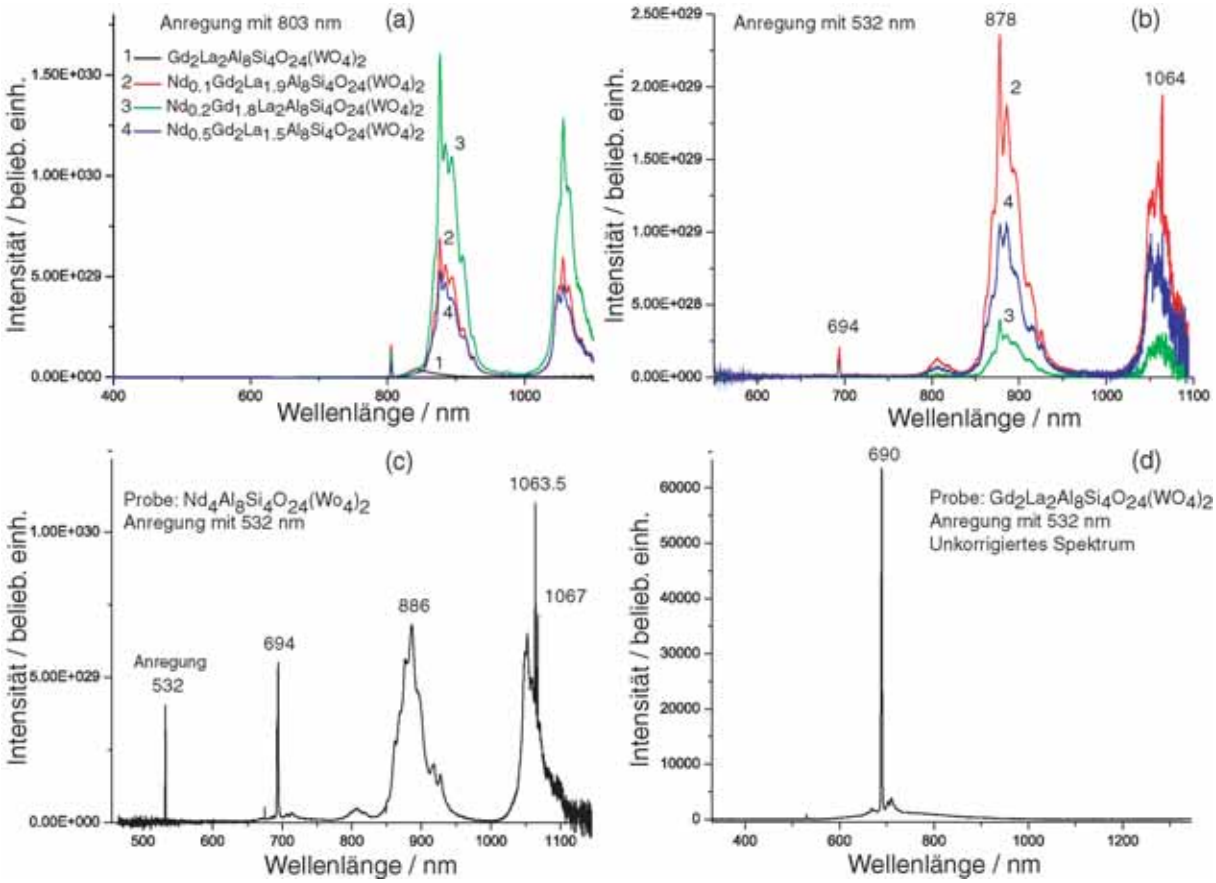


Abb. 4.63.: Vergleich der Fluoreszenzemission bei der Anregung mit 803 nm (a). Bei der Abwesenheit von Nd tritt keine Emission bei 1064 nm auf. Bei der Anregung mit 532 nm (b, c, d) tritt neben der Emission bei 1064 nm ein zusätzlicher Peak bei 694 nm auf.

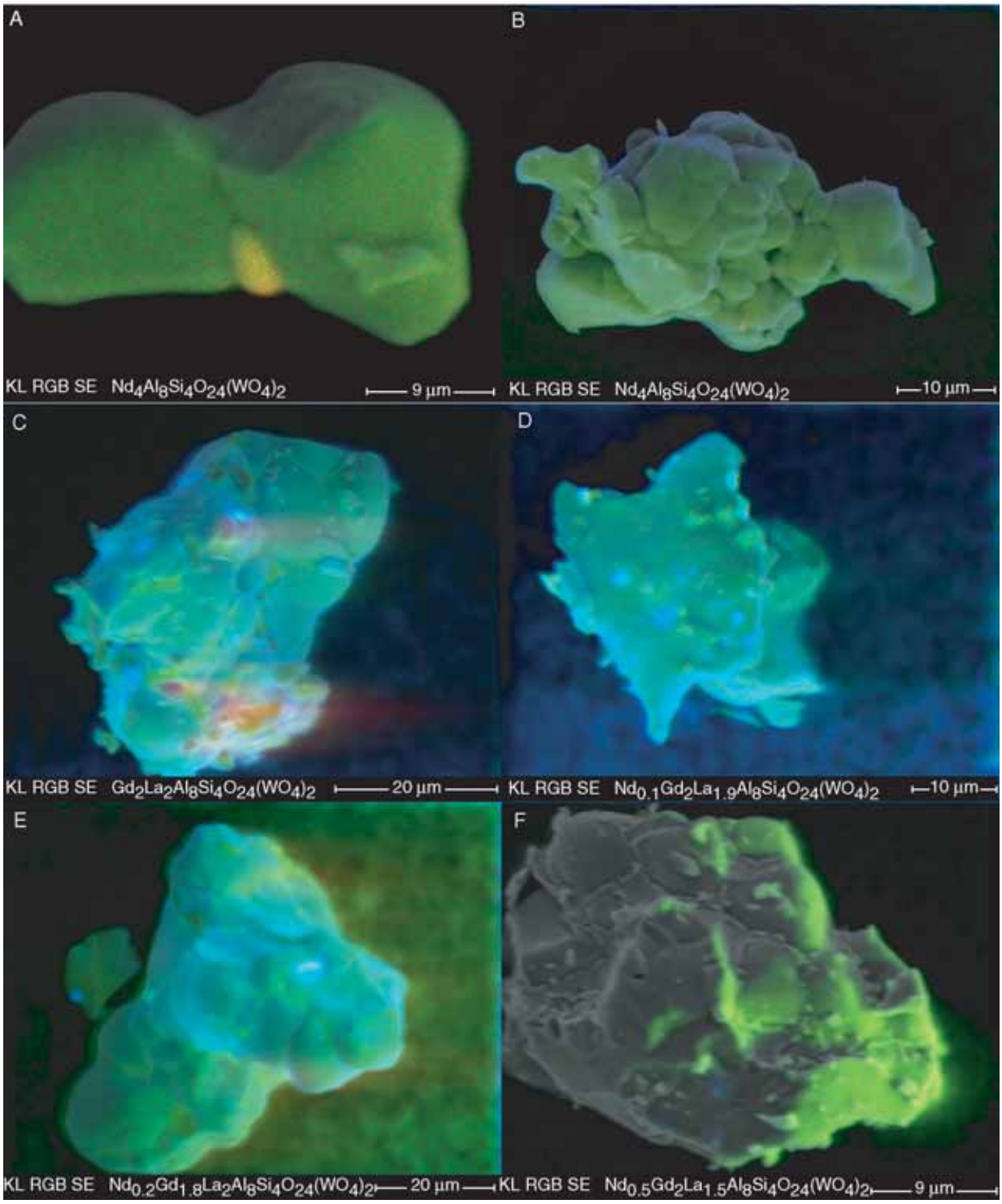


Abb. 4.64.: RGB-Kathodolumineszenz-Bilder von Nd-haltigen Wolframat-Sodalithe. (A,B): $Nd_4Al_8Si_4O_{24}(WO_4)_2$. (C): $Gd_2La_2Al_8Si_4O_{24}(WO_4)_2$. (D): $Nd_{0.1}Gd_2La_{1.9}Al_8Si_4O_{24}(WO_4)_2$. (E): $Nd_{0.2}Gd_{1.8}La_2Al_8Si_4O_{24}(WO_4)_2$. (F): $Nd_{0.5}Gd_2La_{1.5}Al_8Si_4O_{24}(WO_4)_2$.

4.6. Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Die Bestimmung der Lebensdauer von angeregten Zuständen der eingekapselten Farbstoffmoleküle ist meist von besonderen Interesse, um die Dynamik der Fluoreszenz zu charakterisieren. Es wurde bereits erwähnt, dass Farbstoffmoleküle, die in Molekularsiebe eingebaut werden, eine bevorzugte räumliche Ausrichtung aufweisen können. Zudem sind die gegenseitigen Abstände dieser Moleküle gewissen Regeln unterworfen. In der Summe führen diese Symmetrien zu einer Fluoreszenz-Abklingdynamik, die signifikant vom Abklingen der gleichen Moleküle in Lösung abweicht. Durch die Kapselung ist natürlich die Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle bzw. der Rotationsfreiheitsgrad der emittierenden Dipole eingeschränkt. Die Demonstration der Rotationsdiffusion des optischen Dipolmoments der Moleküle, lässt sich aus den Messungen des Anisotropie-Zerfalls ableiten.
Die Fluoreszenzzerfallszeiten der individuellen Probensysteme wurden durch das Prinzip des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (TCSPC, Time Correlated Single Photon Counting) ermittelt. Die Einzelphotonenmessung beruht auf der Tatsache, dass die Fluoreszenzemission ein statistischer Prozess ist, ähnlich dem radioaktiven Zerfall. Die Ankunftszeiten einzelner Fluoreszenzphotonen nach der Anregung durch einen Laserpuls werden dabei in ein Histogramm aufgetragen. Das Histogramm über alle Ankunftszeiten hat die Form eines exponentiellen Zerfalls. Durch eine Entfaltung der gemessenen Fluoreszenz-Zerfallskurven mit der Systemantwort-Funktion und gut angepasste Fit-Modelle, können die Zerfallszeiten des angeregten Zustandes ermittelt werden. Um die Zeit zwischen Anregungszeitnullpunkt und dem Eintreffen des Fluoreszenzphotons bestimmen zu können, benötigt man zwei Signale. Diese Art der Signalfolge ist auch als Start-Stop-Experiment bekannt [120].

4.6.1. Das Prinzip der TCSPC

Der detaillierte schematische Aufbau, der im Rahmen einer Diplomarbeit [121] konzipiert wurde und mit dem bisher die Ergebnisse erzielt wurden, ist in Abbildung 4.65 dargestellt. Die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer erfordert eine hohe Zeitauflösung, mit der die Zeitdifferenz zwischen der Anregung und Emission eines Kristalls gemessen werden kann. Für die Anregung der Fluoreszenz diente eine IR-Laserdiode (902 nm), die durch einen Frequenzverdoppler-Kristall ($KNbO_3$) und mit Hilfe einer von Dr. Laeri konzipierten elektronischen Schaltung, Laserpulse der Wellenlänge 451 nm und Halbwertsbreite von 200 ps erzeugte. Details zum Aufbau und Funktion des Lasersystems kann man aus der Referenz [122] entnehmen.
Als Steuerungseinheit des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählexperimentes diente eine PC-Karte (Time Harp 100), die im wesentlichen aus einem Diskriminator (Constant Fraction Discriminator) für den Start- und Stoppuls, aus einer Zeit-Amplituden-Umwandlungseinheit (TAC), einem Multi-Kanal-Analysator sowie der Software für die Datenaquisition und -verarbeitung besteht. Der Startpuls erfolgt über Detektion eines Teils des Anregungslichtes (Photodiode in Abb. 4.65) und der Stoppuls wird durch die mit dem Photomultiplier nachgewiesenen Fluoreszenz ausgelöst. Die Messroutine erfolgt im Umkehrmodus (reverse

modus), d. h. erst wird der Stoppuls durch die Detektion der Fluoreszenz und dann relativ dazu der Startpuls gesetzt.
Die Zeit-Genauigkeit wird hier durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bestimmt und kann durch längeres Akkumulieren verbessert werden, denn die hier untersuchten seltenen diskreten Ereignisse unterliegen der Poissonstatistik, für die die Streuung nur mit der Wurzel aus der Zahl der registrierten Ereignisse zunimmt.
Die messbare zeitabhängige Fluoreszenzintensität $I(t)$ ist mit der zeitlichen Intensitäts-

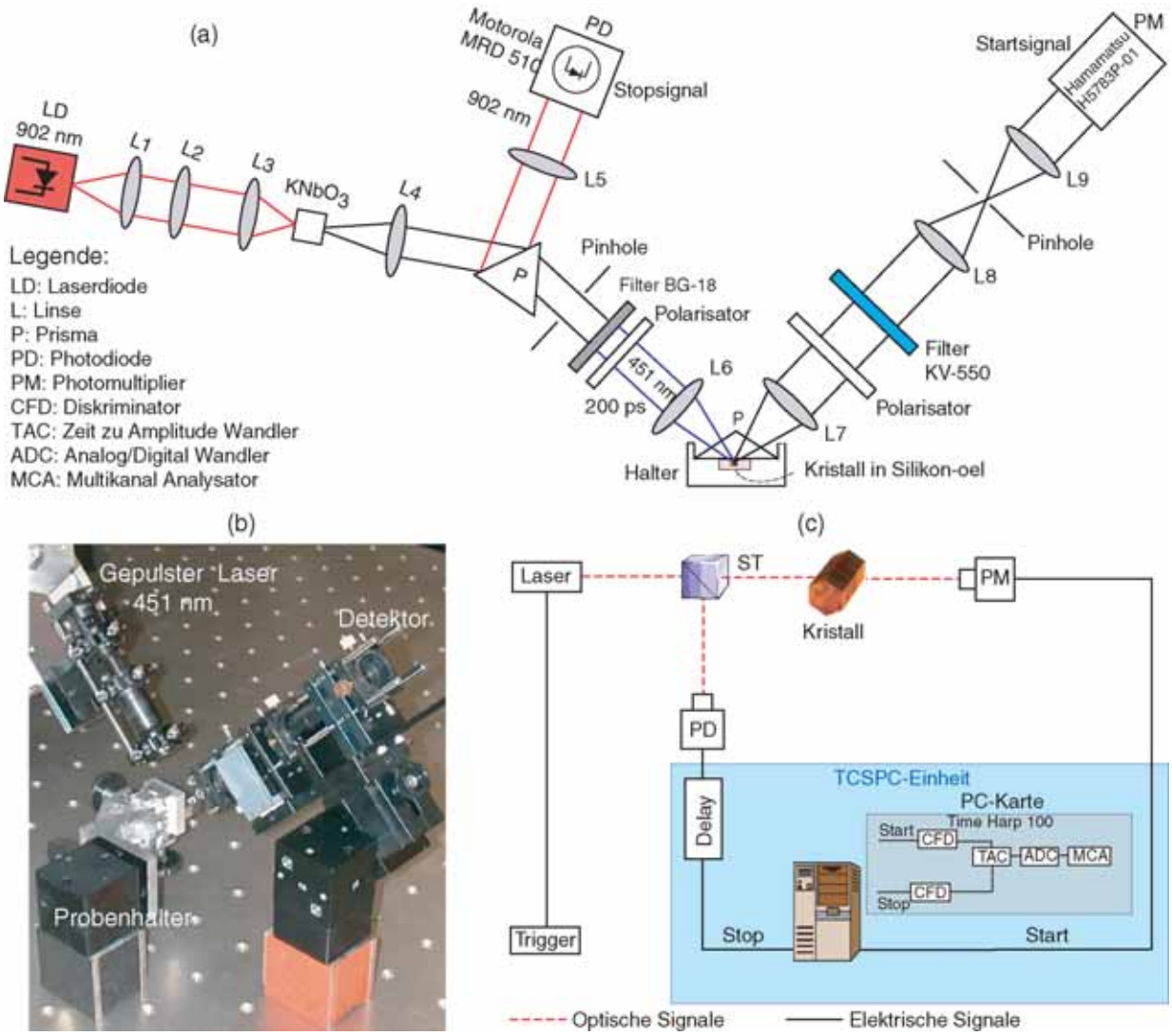


Abb. 4.65.: (a) Prinzipskizze für die Strahlengänge des TCSPC-Versuchsaufbaus bei der Anregung mit 451 nm. (b) Bildaufnahme des Aufbaus. (c) Schematische Darstellung der Steuereinheit des Einzelphotonenzählexperimentes.

verteilung der Instrument-Antwortfunktion gefaltet [123]:

$$I(t) = \int_0^t IRF(t')F(t-t')dt' \tag{4.12}$$

Darin ist $F(t)$ die interessierende Fluoreszenzantwort und $IRF(t)$ die Geräte-Antwortfunktion der Anregung. Um F(t) zu bekommen, entfaltet man in der Regel $I(t)$ mit dem zeitlichen Profil der Anregungsquelle oder mittels Referenzproben. Entspricht die Antwortfunktion $F(t)$ einer Summe aus Exponentialfunktionen, so kann man Gleichung 4.12 folgendermaßen schreiben:

$$I(t) = \int_0^t \mathrm{IRF}(t') \left[\sum_i A_i \exp^{-\frac{(t-t')}{\tau_i}} \right] dt' \tag{4.13}$$

Mittels Minimisierungsroutinen basierend auf *Least Square Analyse* (Marcquardt-Levenberg-Methode) [124] erhält man ein errechnetes Faltungssignal I_E(t), das mit dem eigentlichen experimentell gemessenen Faltungssignal $I(t)$ verglichen wird. Dabei wurden die Parameter A_i und τ_i so lang verändert, bis die gewichtete und normierte Summe der Fehlerquadrate χ^2 einen festgelegten Wert unterschritt.

$$\chi^2 = \sum_i^n \omega_i \left[\mathrm{I}(t_i) - \mathrm{I}_E(t_i) \right]^2 \tag{4.14}$$

Darin ist ω_i der Gewichtungsfaktor im Kanal i mit $\omega_i = 1/\sqrt{I(t_i)}$, $I(t_i)$ die gemessene Intensität im Kanal i und $I_E(t_i)$ die berechnete Intensität im Kanal i von insgesamt n angepassten Kanälen. Da trotz guter χ^2-Werte systematische Abweichungen zwischen Mess- und Fitkurve auftreten können, wurden als weitere Kriterien für die Qualität der Anpassung, die gewichteten Residuen und die Autokorrelation der Parameter herangezogen.
Die in dieser Arbeit implementierten Methoden zur Bestimmung der Instrument-Antwortfunktion $IRF(t)$ basieren auf der Verwendung von schnell zerfallenden Referenzproben und sind ausführlich in den Referenzen [121, 122, 125, 126, 127, 128] beschrieben.
Die Analyse der Depolarisation bzw. der Rotationsdiffusionskoeffizienten des optischen Dipolmoments der Farbstoffmoleküle in der Molekularsieb-Umgebung, wurde durch Messen der zur Pumppolarisation parallelen und senkrechten zeitaufgelösten Signalkomponenten und aus der Berechnung der Anisotropie $A(t)$ nach Gleichung 4.15 bestimmt.

$$A(t) = \frac{\mathrm{I}(t)_{||} - \mathrm{I}(t)_{\perp}}{\mathrm{I}(t)_{||} + 2\mathrm{I}(t)_{\perp}} \tag{4.15}$$

$I(t)_{||}$ und $I(t)_{\perp}$ stellen die gemessenen Intensitäten parallel bzw. senkrecht zur Polarisation der Anregung dar.

4.6.2. Dynamik der spontanen Emission

Das Fluoreszenzabklingen der eingesetzten Farbstoffe (Pyridin 2, Rhodamin BE50, DCM und Oxazin 1) gelöst in den vom Hersteller empfohlenen Lösungsmitteln [129], wird vollkommen durch ein monoexponentielles Zerfallgesetz beschrieben. Aus dem Vergleich des Fluoreszenzzerfalls zwischen dem Farbstoff in Lösung und in Molekularsieb-Umgebung (Abb. 4.66), kann man leicht die Ausdehnung der Farbstoff-Lebensdauer in den Kristallen erkennen. Das zeigt, dass die Farbstoffe in der Festkörpermatrizen-Umgebung gegenüber denen in der Lösung gegen Kollisionsquenchings-Effekte[8] geschützt sind.

Sobald aber diese Farbstoffe in das Molekularsieb $AlPO_4$-5 eingebaut werden, ist die Ab-

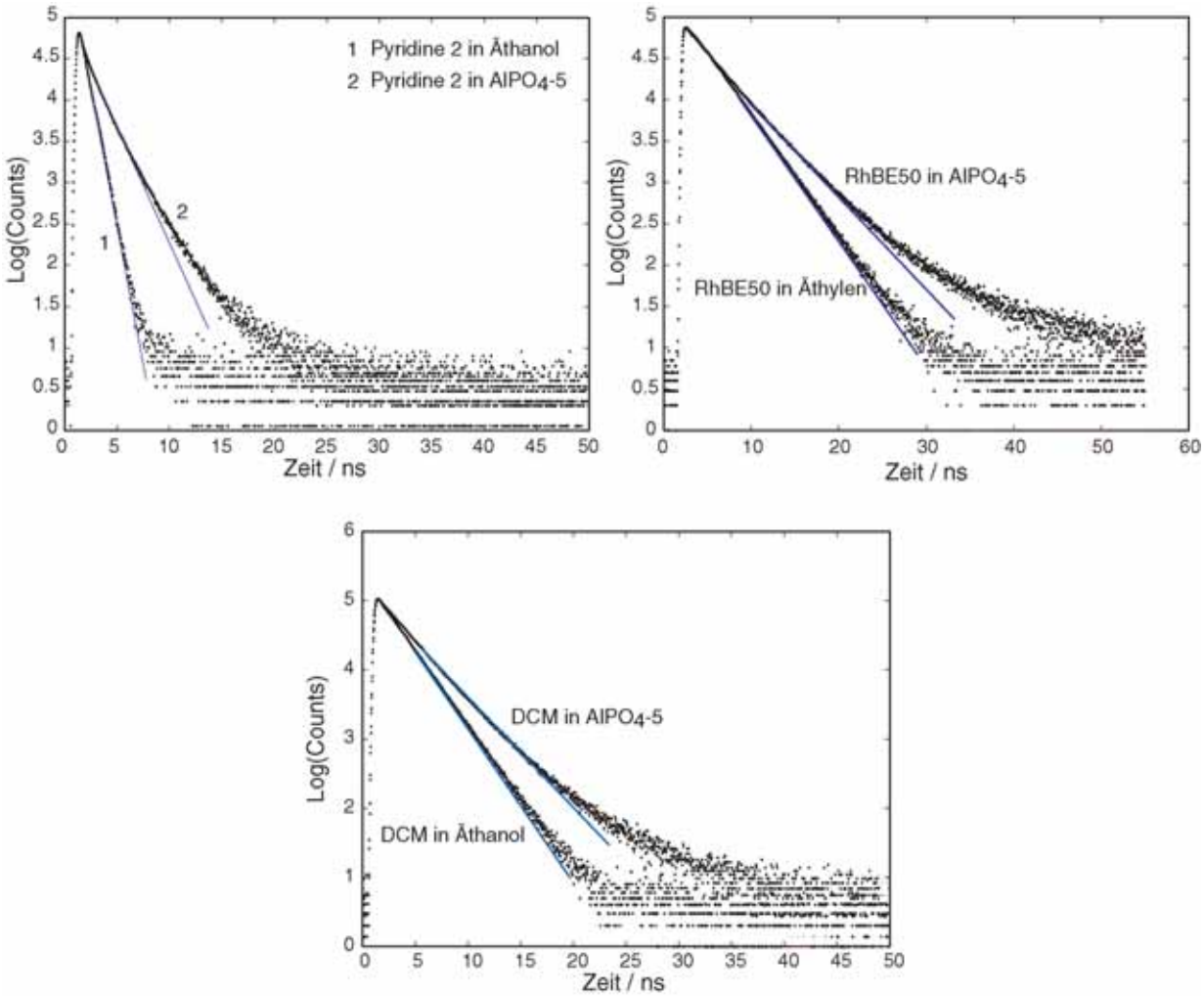


Abb. 4.66.: Vergleich zwischen den Fluoreszenz-Abklingkurven von den Farbstoffen (Pyridin 2, Rhodamin BE50 und DCM) in der Lösung und in der $AlPO_4$-5-Festkörpermatrize.

[8]Dieser Effekt wird in englischen unter dem Begriff „Line Broadening“ oder „Pressure Broadening“ benannt.

klingdynamik der Fluoreszenz komplexer. Formal lassen sich die Messungen durch eine Summe von Exponentialfunktionen modellieren:

$$\mathrm{I}(t) = \sum_{i=1}^{N} A_i \cdot \exp(-\frac{t}{\tau_i}) \tag{4.16}$$

Allein die Beschreibung der Abklingdynamik durch eine Summe aus Exponentialfunktionen, liefert jedoch nicht automatisch die in den Daten versteckte physikalische Information. Diese muss gemäß der Systemkenntnissen in Form von Hypothesen den Daten gegenübergestellt werden.
Wie Abbildung 4.67 zeigt, wird die Fluoreszenz-Dynamik von den in $AlPO_4$-5-Kanäle passenden Farbstoffen Pyridin 2 und DCM durch eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen (N=2) gut beschrieben. Im Falle von Rhodamin BE50, das in Defektporen des $AlPO_4$-5 sitzt, benötigt man vier Exponentialfunktionen (N=4) und für die Oxazin 1-Dynamik drei Terme (N=3).
Aus den Messergebnissen der Rotationsdiffusion der Farbstoffe [116], konnte gezeigt werden, dass im Gegenteil zu Rhodamin BE50 die Pyridin 2 und DCM-Moleküle keine Rotation in den Kanalporen ausführen. Dies ist auf den Einfluss der Kristall-Umgebung zurückzuführen. Bei den Rhodamin BE50 scheint die Mesoporen-Umgebung den Molekülen genug Freiheitsgrade zu erlauben, so dass diese verschiedene Konfigurationen in kurzen Zeiten (400 ps) einnehmen können. Von diesem Standpunkt aus kann man dem gefitteten Zweiexponential-Modell bei den Pyridin 2 und DCM als ein Zeichen für die Existenz von zwei Sorten von Molekül-Umgebungen in den Kanalporen interpretieren. Die eine führt zu einer starken Wechselwirkung mit der Molekularsieb-Wand (kleine τ) und die andere zu einer schwachen Wechselwirkung. Diese Interpretation passt vor allem gut zu den Ergebnissen der Photostabilität von DCM-Molekülen, die in Kapitel 6 diskutiert wird. Im Fall von Rhodamin BE50 bedeutet das, dass vier quasistabile Positionen vorliegen müssen, was nicht kompatibel mit der Rotationsmobilität ist. Es ist aber denkbar, dass es in den Mesoporen zu gegenseitigen Wechselwirkungen der Rhodamin BE 50-Moleküle kommen kann, die zum Quenchen der angeregten Moleküle führen. Wir fanden heraus, dass die Abklingdynamik des Rhodamin BE50 in guter Übereinstimmung mit dem Modell einer 3-dimensionalen Diffusion des Excitons auf ortsfesten Quenchingzentren ist. Dieser Energietransfer in Austausch-Wechselwirkungen, kann durch:

$$I(t) \propto \left\{\exp -A_1 \cdot [\ln(\frac{t}{A_2})]^{A_3}]\right\} \tag{4.17}$$

beschrieben werden [130].
Die Situation weist eine gewisse Ähnlichkeit mit porösen Gläsern auf, so ist es möglich theoretische Konzepte dieses Gebietes auf die hier vorliegende Situation zu übertragen. Die Ergebnisse des Fits mit Gleichung 4.17 ist in Abbildung 4.68 (b) gezeigt.
Ein mit unseren Daten gut verträgliches Modell ist das des verallgemeinerten Förster-Quenchings (Vergleich mit Gleichung 2.14 aus Referenz [130])

$$I(t) \propto \exp\left[-\left(\frac{t}{A_1}\right)^{A_2}\right] \tag{4.18}$$

Wie in Abbildung 4.68 dokumentiert, sind die Fitqualitäten für DCM und Pyridin 2 gut verträglich mit den Messdaten. Im Falle von Oxazin 1 (Graph e) und Rhodamin BE50 (Graph d) lässt der hohe Wert von χ^2 auf Unstimmigkeiten mit dem Modell schließen. Die Diskrepanz der Fitdaten liegt vermutlich daran, dass ein erheblicher Anteil der Oxazin 1-Moleküle nicht in den regulären Poren sitzt und folglich andere Freiheitsgrade aufweist, die nicht zu diesem Modell passen.
Der Wert des Exponenten kann im Rahmen des Modells mit der Geometrie des Raumes in Zusammenhang gebracht werden, in dem Förster-Energietransfers stattfinden. So lässt sich im Rahmen dieses Modells der Koeffizient A_2 mit der Hausdorff-Dimension $\overline{d}$ des fraktalen Raumes verknüpfen: $\overline{d} = 6\times\ A_2$. Für die eingesetzten Farbstoffe ergeben sich die folgenden fraktale Dimensionen:

- $AlPO_4$-5/Pyridin 2 $\longrightarrow \overline{d} = 4{,}788$
- $AlPO_4$-5/DCM $\longrightarrow \overline{d} = 5{,}466$
- $AlPO_4$-5/Oxazin 1 $\longrightarrow \overline{d} = 4{,}956$

Auf den ersten Blick ist diese Interpretation hier wohl etwas erstaunlich, da die fraktale Dimension nicht größer sein kann, als die Dimension des Einbettungsraumes. Aber hier ist zu bedenken, dass bei der Nahfeld-Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht nur die Ortskoordinaten von Energiedonator- und Akzeptormolekül eine Rolle spielen, sondern auch die gegenseitige Orientierung der Dipole. Man muss also von einem Einbettungsraum der Dimension 6 ausgehen, d. h. 3 Raumfreiheitsgrade plus die Orientierungsfreiheitsgrade, die durch die 3 Eulerschen Winkel definiert werden können. Für die eingelagerten Farbstoff-Moleküle scheint nur eine beschränkte, diskrete Anzahl Möglichkeiten von gegenseitigen Positionen und Orientierungen zu existieren, die in der Summe die fraktale Dimension $\overline{d}$ ergeben.
Die nahezu ähnlichen fraktalen Dimensionen der Komposit-Kristalle scheinen ein Hinweis dafür zu sein, dass die eingebetteten Fabstoffmoleküle vergleichbaren geometrischen Einschränkungen unterworfen sind.

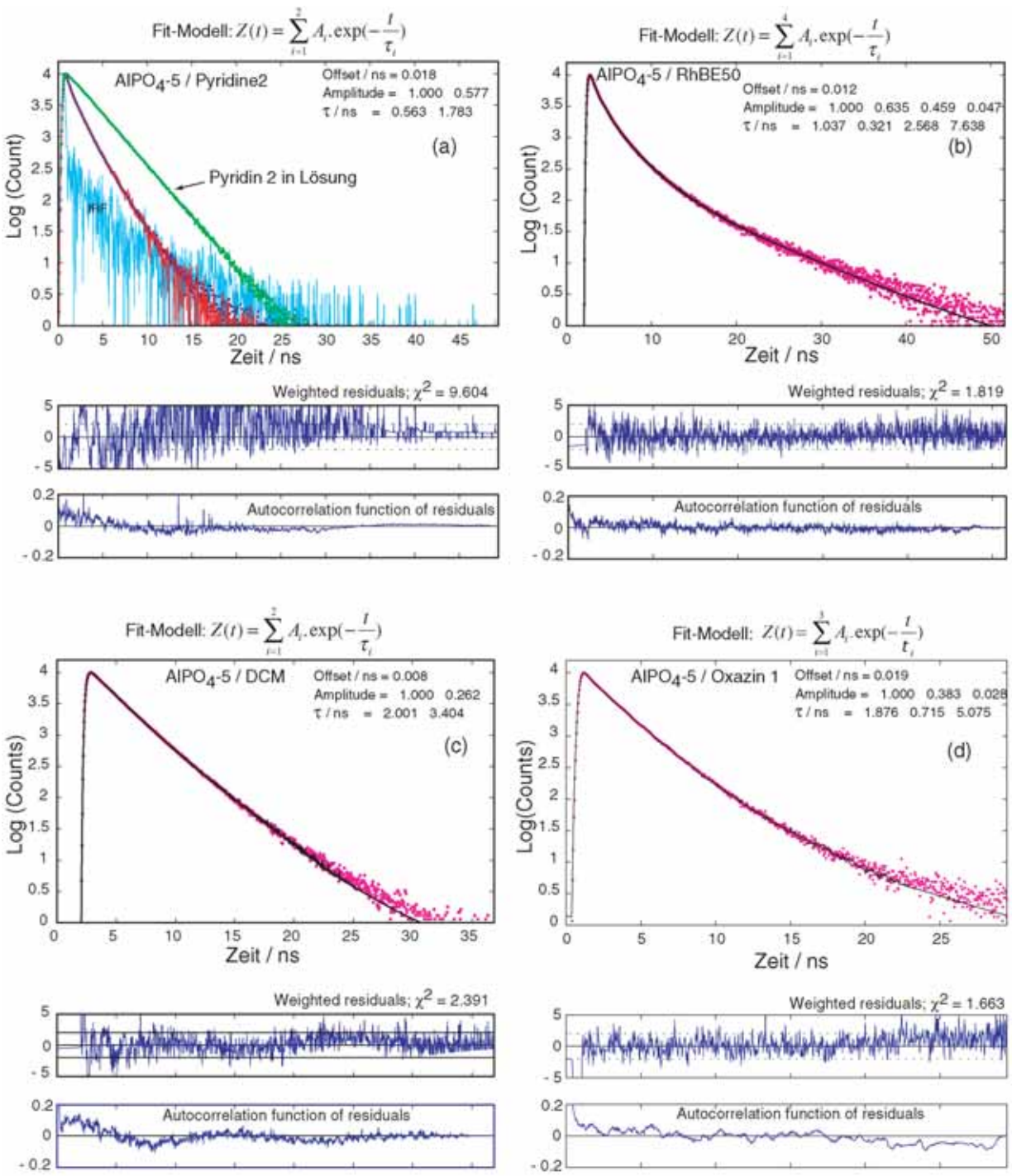


Abb. 4.67.: TCSPC-Messungen des Fluoreszenzzerfalls der im Molekularsieb $AlPO_4$-5 gekapselten Farbstoffe. (a) $AlP0_4$-5/Pyridin 2, (b) $AlP0_4$-5/Rhodamin BE50, (c) $AlP0_4$-5/DCM und (d)$AlP0_4$-5/Oxazin 1. Dargestellt sind die jeweiligen gemessenen Signale, die Fit-Anpassung mit dem Multiexponential-Zerfallmodell(Glg. 4.16) sowie die Residuen im unteren Teil der Abbildungen. Die Amplituden und Zerfallszeiten der Fit-Modelle sind in der Abbildung angegeben. Die Residuen von (a) und (c) zeigen eine Unstimmigkeit zwischen den Zweiterm-Exponential-Modell und den gemessenen Daten. Anderseits lassen sich die Zerfall-Messdaten von Oxazin 1 und Rhodamin BE50 mit jeweils drei bzw. vier Exponentialtermen gut beschreiben.

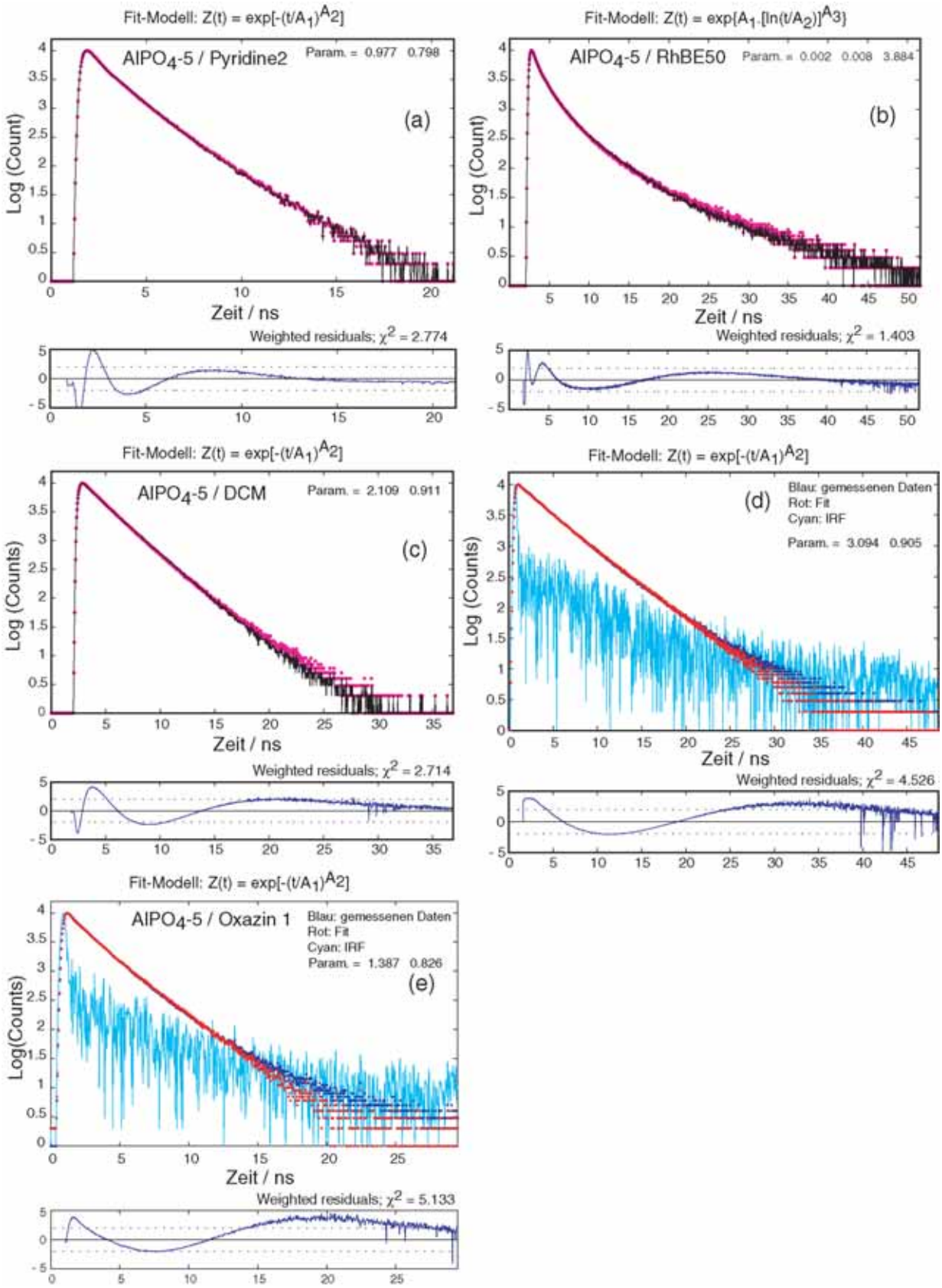


Abb. 4.68.: Fit der gemessenen Fluoreszenzzerfall-Daten mit dem verallgemeinerten Förster-Quenchingsmodell (Glg. 4.18).