

VERSUCHE ZUR HERSTELLUNG EINFACHER ORGANISIERTER SYSTEME VON MOLEKÜLEN

H. KUHN

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, Marburg/Lahn,
Deutschland*

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche gehen von der Zielsetzung aus, einfachste organisierte Systeme von Molekülen zu bauen, das heißt Anordnungen einzelner Moleküle, welche Eigenschaften haben, die durch die Besonderheit dieser Anordnung bedingt sind. Während die Moleküle schon in den einfachsten biologischen Strukturen in hoch organisierter Weise assoziiert sind, fehlt es dem Chemiker an Methoden, um Moleküle in vorausgeplanter Weise aneinanderzufügen. Er kann sehr komplizierte Moleküle synthetisieren, aber er kann nicht wie die Natur Aggregate von verschiedenen Molekülen in geplanter Ordnung bauen.

Man kann das ferne Ziel der Herstellung größerer organisierter Assoziate von Molekülen in zwei Aspekten sehen. Einerseits wird man bestrebt sein, einfache biologische Strukturen nachzuahmen; anderseits wird man sich bemühen, ganz unabhängig vom Vorbild der Natur irgendwelche der Phantasie entspringende Anordnungen von Molekülen herzustellen, die nützliche, von der genauen Anordnung der Moleküle im Aggregat abhängige Eigenschaften haben und die somit Werkzeuge mit molekulardimensionalen Bauelementen darstellen.

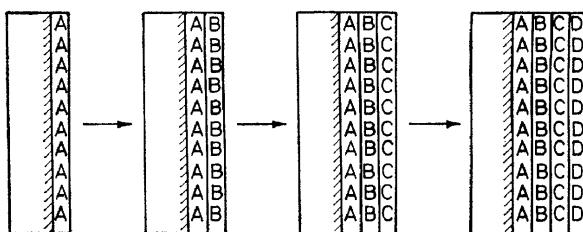


Abb. 1.

Verschiedene Wege sind denkbar, dem betrachteten Ziel zuzustreben. Dem Vorbild der Natur entsprechend, könnte man ein kettenförmiges Molekül als Matrix verwenden, um daran Moleküle in einer vorgeplanten Ordnung aneinanderzufügen. Da es schwierig erscheint, auf diesem Wege komplexere Systeme von Moleküle zu erhalten, wurde eine andere Möglichkeit in Betracht gezogen (Abb. 1). Man bringt eine monomolekulare Schicht der Moleküle *A* auf einen Träger, überdeckt sie mit einer monomolekularen Schicht der Moleküle *B* und diese wiederum mit einer monomolekularen Schicht der Moleküle *C usw.* In dieser Weise müßte es möglich sein, durch die Wahl in der Reihenfolge der Schichten einfache organisierte Systeme

ORGANISIERTE SYSTEME VON MOLEKÜLEN

von Molekülen zu erhalten, Anordnungen, die in der Richtung senkrecht zur Schichtebene eine geplante Ordnung im molekularen Bereich haben.

Monomolekulare Vielfachschichten von *einer* Molekülsorte sind mit Salzen von Fettsäuren bereits von Blodgett und Langmuir¹⁻³ auf einer Trägeroberfläche aufgebaut worden, indem sie auf einer Wasseroberfläche eine monomolekulare Fettsäureschicht erzeugten und die Schicht durch Ein- und Austauchen einer Glasplatte auf die Oberfläche dieses Trägers brachten. Wurde die Platte ein zweites Mal eingetaucht, so legte sich eine weitere monomolekulare Schicht auf die erste und durch Wiederholen des Ein- und Austauchprozesses konnten praktisch beliebig viele Schichten auf dem Träger übereinandergelegt werden. Nach Singer⁴ und Ries el al.^{5,6} (siehe jedoch⁷) besitzen solche Schichten Löcher wie Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop gezeigt haben, und nach Sobotka⁸ diffundieren die Fettsäuremoleküle durch viele Schichten, wie Untersuchungen mit radioaktiven Tracern ergaben. Nach Langmuir⁹ und Blodgett¹⁰ treten beim Herausnehmen der Träger aus dem Wasser Umlagerungen in der Schicht auf. Es erscheint also zunächst recht hoffnungslos, durch Übereinanderlegen von monomolekularen Schichten zu einer Methode zur Herstellung einfacher organisierter Systeme von Molekülen zu gelangen.

Es ist der Zweck der Untersuchungen, über die hier berichtet wird, zu zeigen, daß durch geeignete Abänderung der Blodgett-Langmuir-Technik Schichten hergestellt werden können, in denen Störungen durch Löcher, Diffusion und Umlagerungseffekte keine merkliche Rolle spielen und die daher für die Herstellung einfacher organisierter Systeme von Molekülen geeignet sind.

Wir haben Farbstoffe, z.B., die Körper (I), (II), (III) synthetisiert, die einen ionischen Chromophor haben, an dem lange Kohlenwasserstoffketten als Substituenten hängen, die also wie Fettsäuren aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen. Sie können wie diese auf Wasser gespreitet und auf Trägeroberflächen aufgezogen werden.

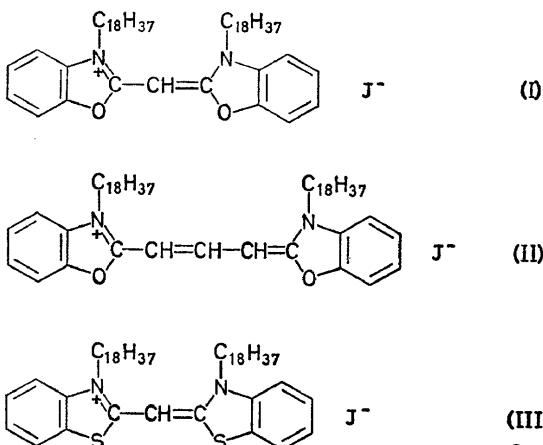


Abb. 2 zeigt einige Möglichkeiten, wie man zwei Farbstoffe dieses Typs zu Doppelschichten zusammenfügen kann, bei denen die Schichtebenen der

Chromophore der beiden Farbstoffe einmal im Abstand von 60 Å sind, das andere Mal im Abstand von 30 Å, und schließlich im direkten Kontakt stehen.

Die erste Anordnung (*Abb. 2a*) wird dadurch erreicht, daß man einen Träger mit hydrophiler Oberfläche in Wasser eintaucht, auf dessen Oberfläche eine monomolekulare Schicht des ersten Farbstoffs sitzt. Erst beim Herausziehen zieht die Farbstoffschicht auf (Schritt 1). Wird nun der hydrophobe Träger in Wasser getaucht, auf dessen Oberfläche eine monomolekulare Schicht des anderen Farbstoffs liegt, so zieht er beim Eintauchen auf (Schritt 2), indem die Paraffinketten beider Farbstoffe aneinander kleben. Die Wasseroberfläche wird vom Farbstofffilm befreit, und das Plättchen wird dann ausgetaucht (Schritt 3).

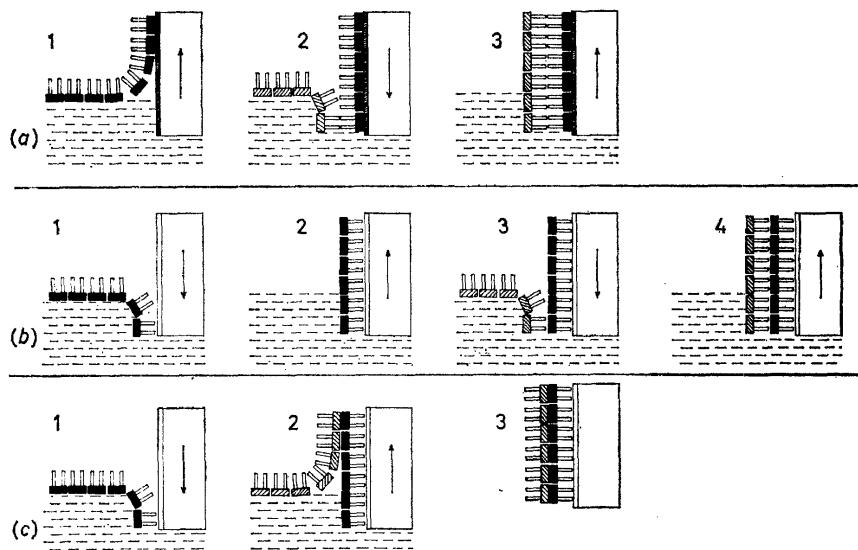


Abb. 2. Herstellung von drei verschiedenen Anordnungen einer Schicht von Farbstoff S (Chromophor: ausgefülltes Rechteck) und einer Schicht von Farbstoff A (Chromophor: schraffierte Rechtecke). (a) bzw. (b) bzw. (c) Schichten der Chromophoren im Abstand von 60 Å bzw. 30 Å bzw. in direktem Kontakt. Schematisch; in Wirklichkeit wurden Farbstoff-Arachidat-Mischschichten anstelle reiner Farbstoffschichten verwendet

Die zweite Anordnung (*Abb. 2b*) läßt sich so herstellen, daß man einen Träger mit hydrophober Oberfläche (Glasplatte mit Arachidatdeckschicht) in Wasser eintaucht, das einen monomolekularen Film des ersten Farbstoffs trägt. Der Film zieht auf (Schritt 1), wobei die Chromophore gegen das Wasser zu stehen. Die Wasseroberfläche wird nun vom Film befreit und der Träger wird herausgezogen (Schritt 2). Interessanterweise beginnt sich dieser nun hydrophob, denn beim Eintauchen (Schritt 3) in Wasser, dessen Oberfläche einen Film des zweiten Farbstoffs trägt, zieht eine Schicht dieses Farbstoffs auf. Nach dem Eintauchen des Trägers wird der Film von der Wasseroberfläche entfernt und danach wird der Träger herausgezogen (Schritt 4).

Die dritte Anordnung (*Abb. 2c*) ergibt sich so, daß man einen hydrophoben Träger in Wasser taucht, das einen Film des ersten Farbstoffs trägt; er

ORGANISIERTE SYSTEME VON MOLEKÜLEN

zieht beim Eintauchen auf (Schritt 1); nun entfernt man den Film von der Wasseroberfläche, ersetzt ihn durch einen Film des zweiten Farbstoffs und zieht den Träger aus dem Wasser, wobei dieser Film aufzieht (Schritt 2 und 3).

Überträgt man die eingangs erwähnten Vorstellungen über die Beweglichkeit der Moleküle in den auf Glasplättchen aufgezogenen Fettsäureschichten auf diese Farbstoffschichten, so muß man erwarten, daß die betrachteten Anordnungen sofort durch Diffusions- und Umlagerungsprozesse ineinander übergehen und daß dann zwischen den drei Fällen nicht mehr zu unterscheiden ist; beispielsweise ist zu erwarten, daß sich die Anordnung in der Mitte sofort zur Anordnung unten umordnet.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß dies nicht der Fall ist, daß also Abb. 2 die tatsächlichen Verhältnisse, wie sich die Schichten monate- und wahrscheinlich jahrelang halten, realistisch wiedergibt¹¹. Dazu benötigt man einen Maßstab, um in den drei Fällen den Abstand zwischen den Schichtebenen der Chromophoren messen zu können. Durch den Effekt des Übergangs der Anregungsenergie von einem Sensibilisator-Molekül S zu

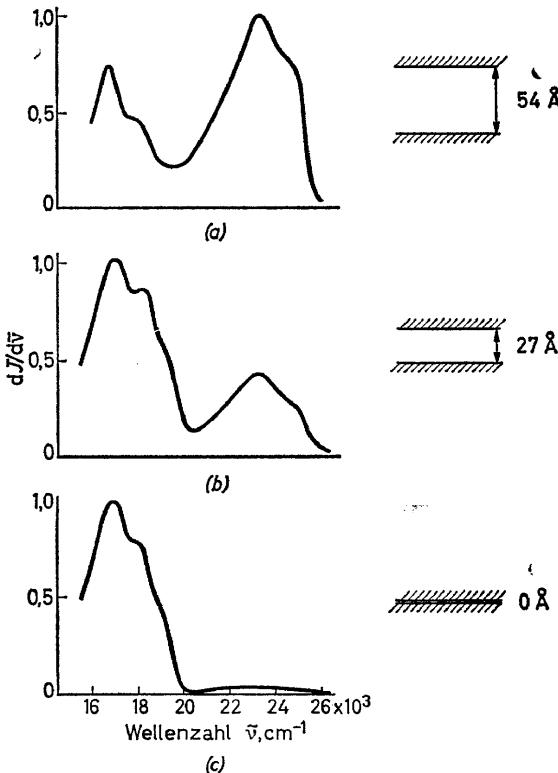


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von Glasplättchen mit Schichten von Sensibilisator S (Farbstoff I) und Akzeptor A (Farbstoff II) bei Erregen von S durch Bestrahlung mit U.V.—Licht (366 mμ) [$dJ/d\tilde{v}$ (dJ Fluoreszenzleistung im Wellenzahlintervall $d\tilde{v}$) gegen \tilde{v}]. Die Schichten in Abb. 3 (a), (b), (c) wurden gemäß Abb. 2 (a), (b), (c) erhalten. Mit abnehmendem Abstand der Schichten [Übergang von (a) nach (b) und (c)] nimmt die Fluoreszenzbande von S ab, die von A zu.

einem Akzeptor-Molekül A ist ein solcher Maßstab gegeben†). S soll beispielsweise im Ultraviolet absorbieren und im Blau fluoreszieren, A soll im Blau absorbieren und im Gelb fluoreszieren, und es werde mit U.V.-Licht bestrahlt. Bei großem Abstand der Moleküle S und A erscheint die blaue Fluoreszenz von S, da A im U.V. nicht absorbiert; bei genügend kleinem Abstand geht die Anregungsenergie von S nach A und man beobachtet dann die gelbe Fluoreszenz von A anstelle der blauen Fluoreszenz von S.

Die drei gemäß Abb. 2 erhaltenen Schichtanordnungen seien mit den Farbstoffen I und II hergestellt; I absorbiert im U.V. und fluoresziert im Blau, II absorbiert im Blau und fluoresziert gelb, und diese Farbstoffe können daher die Stelle von S und A einnehmen. Es ist nun zu erwarten, daß bei Erregung im U.V. im Fall von Abb. 2a vorwiegend die blaue Fluoreszenz von S (schwacher Energieübergang nach A) und im Fall von Abb. 2c die gelbe Fluoreszenz von A (100-prozentiger Energieübergang) auftritt. Im

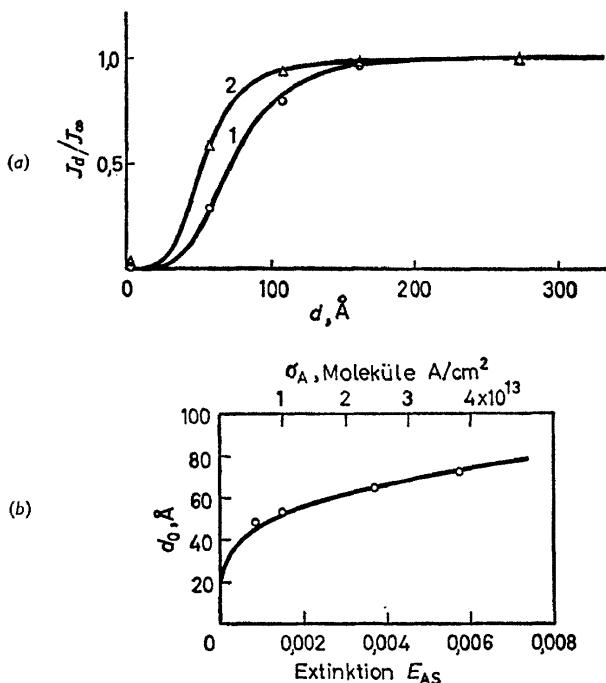


Abb. 4. Anordnungen von S (Farbstoff I und Cadmiumarachidat im Molverhältnis $r_S = 1/20$) und A (Farbstoff III und Cadmiumarachidat im Molverhältnis r_A) im Abstand d . (a) J_d/J_∞ (relative Fluoreszenzintensität von S) gegen d . Kurve 1 (Kreise) $r_A = 1/10$; Kurve 2 (Dreiecke) $r_A = 1/50$. (b) d_0 (Abstand d bei $J_d/J_\infty = 1/2$) gegen E_{AS} bzw σ_A . Die Kurven ergeben sich aus Gl. (1) (2) für Quantenausbeute $q_S = 0,3$

Fall von Abb. 2b erwartet man einen in beschränktem Maß auftretenden Energieübergang, also eine blau + gelb = grüne Fluoreszenz. Das erwartete Verhalten wird tatsächlich festgestellt.

† In den in Cit. 12–20 genannten Arbeiten ist der Energieübergang in Lösung untersucht worden. In Cit. 11 und 21–23 wurde der Energieübergang durch monomolekulare Schichten untersucht.

ORGANISIERTE SYSTEME VON MOLEKÜLEN

Abb. 3 zeigt die Fluoreszenzspektren (Fluoreszenzintensität gegen Wellenzahl) für die drei Anordnungen. Bei dem größten Abstand der Schichten der Chromophore von S und A (*Abb. 3a*) tritt vorwiegend die Fluoreszenzbande von S auf; beim mittleren Abstand (*Abb. 3b*) ist sie kleiner und die Fluoreszenzbande von A größer, bei direktem Kontakt der Schichten (*Abb. 3c*) ist praktisch nur die Bande von A vorhanden. Diese Methode stellt einen so empfindlichen Maßstab für den Abstand der Chromophore von S und A dar, daß sich sogar die Verlängerung der Paraffinketten um eine CH_2 -Gruppe in der Fluoreszenzfarbe bemerkbar macht.

Abb. 4a zeigt für das Beispiel S = Farbstoff I, A = Farbstoff III die Intensität J_d der Fluoreszenz des Sensibilisators S gegen den Abstand d von Sensibilisator- und Akzeptor-Schicht (Messpunkte). In den Präparaten mit größeren Abständen der Schichten von S und A dient eine entsprechende Zahl Cadmiumarachidatschichten als Abstandshalter zwischen S und A, die wie Farbstoffschichten schrittweise auf den Träger aufgezogen werden. Die Kurve in *Abb. 4a* ergibt sich auf Grund der einfachen klassischen Vorstellung, daß das Sensibilisatormolekül als Hertz'scher Dipolstrahler aufzufassen sei und die Akzeptormoleküle als absorbierende Substanz, die sich im Nahfeld dieses Dipols befindet. Sie folgt der Beziehung:

$$\frac{J_d}{J_\infty} = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1} \quad (1)$$

$$d_0 = \alpha \lambda_S^* q_S^{1/4} E_{AS}^{1/4} \quad (2)$$

Darin ist $\lambda_S^* = \lambda_S/n$ die Wellenlänge im Maximum der Fluoreszenzbande von S im umgebenden Medium (Brechzahl n), q_S die Quantenausbeute der Fluoreszenz von S bei Fehlen des Akzeptors, E_{AS} die Extinktion der Akzeptorschicht bei der Wellenlänge λ_S . α ist ein Zahlenfaktor; es ist $\alpha = 0,12$, falls S und A in der Schichtebene polarisiert sind, und A unpolarisiert ist. Dieses Modell führt zu derselben Beziehung für die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität J_d vom Abstand d wie die bekannte von der Konzeption der Resonanz von S und A ausgehende Förster'sche Theorie²⁴ des strahlungslosen Energietransfers.

Gl.(2) gilt für den Fall einer schmalen Fluoreszenzbande. Ist dieser Fall nicht gegeben, so ist E_{AS} nach Förster durch

$$\int_0^\infty f_S(\nu) E_A(\nu) \left(\frac{\nu_S}{\nu} \right)^4 d\nu$$

zu ersetzen, wo ν_S die Frequenz des Maximums der Fluoreszenzbande von S und f_S die Verteilungsfunktion des Quantenspektrums der Fluoreszenz von S, normiert gemäß

$$\int_0^\infty f_S d\nu = 1$$

darstellt. $E_A(\nu)$ ist die Extinktion von A bei der Frequenz ν . Die dadurch gegebene Verfeinerung bringt in den praktisch interessierenden Fällen nur eine Korrektur von einigen Prozenten am d_0 -Wert mit sich.

Die Größe d_0 in Gl. (2) ist der Abstand von Sensibilisator und Akzeptor-Schicht, für welchen die Fluoreszenzintensität von S gerade halb so groß ist wie bei großem Abstand, bei dem also $J_d/J_\infty = 1/2$ ist (im Fall von Abb. 4a, Kurve 1 ist $d_0 = 70 \text{ \AA}$). Beim Schichtabstand $d = d_0$ gibt also im Mittel jedes zweite angeregte Sensibilisatormolekül seine Anregungsenergie an ein Akzeptormolekül ab. Nach Gl. (2) nimmt d_0 mit zunehmender Extinktion E_{AS} und damit zunehmender Zahl σ_A der Akzeptorfarbstoffmoleküle pro cm^2 der Schicht zu. Farbstoffsichten mit verschiedenen Belegungsdichten lassen sich leicht herstellen, indem man der Farbstofflösung beim Spreiten auf Wasser den erforderlichen Überschuß an Fettsäure zugibt. Für den betrachteten Fall ist in Abb. 4b d_0 gegen σ_A oder E_{AS} aufgetragen. Die experimentellen Punkte liegen ungefähr auf der Kurve, die den Verlauf nach Gl. (2) darstellt.

Es sei erwähnt, daß Gl. (1) nur gilt, solange der mittlere Abstand a_A zwischen benachbarten Akzeptormolekülen kleiner ist als der Abstand d . Ist a_A groß gegen d , so erwartet man, daß die Wahrscheinlichkeit für den Energieübergang unabhängig von d ist und daß auch im Fall $d = 0$ praktisch kein Energieübergang erfolgt, solange $a_A \gg r_0$ ist, wo r_0 der Abstand zwischen einem S- und einem A-Molekül ist, bei dem der Energieübergang mit 50 Prozentiger Wahrscheinlichkeit erfolgt. Ist $a_A/3 = r_0$, so sollte im Fall $d = 0$ der Energieübergang mit etwa 50 Prozentiger Wahrscheinlichkeit stattfinden, d.h. im Fall $a_A/3 = r_0$ müßte $J_0/J_\infty \approx 1/2$ sein; $a_A/3$ ist (für $d = 0$) der ungefähre mittlere Abstand eines S-Moleküls von seinem nächsten A-Molekül. Es ist $(a_A/2)^2 \pi \sigma_A \approx 1$ und somit $a_A \approx 2(\pi \sigma_A)^{-\frac{1}{2}}$. Im betrachteten Beispiel ist $r_0 = 50 \text{ \AA}$ [†] und somit müsste für

$$\sigma_A = \frac{1}{\pi(a_A/2)^2} = \frac{1}{\pi(3r_0/2)^2} = \frac{1}{\pi(75 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

die Größe $J_0/J_\infty \approx 1/2$ sein. Tatsächlich nimmt bei der Belegungsdichte $\sigma_A = 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ die Größe J_d/J_∞ mit abnehmendem d viel schwächer ab als nach Gl. (1) und geht für $d = 0$ in den Wert $J_0/J_\infty = 0,55$ über.

Die Anordnung eines Sensibilisator-Farbstoffmoleküls S und eines Akzeptormoleküls A im bestimmten kleinen Abstand stellt ein Beispiel eines einfachsten organisierten Aggregats von Molekülen dar. Die Moleküle S und A haben als Ganzes, wenn sie auf dem geringen Abstand festgehalten werden, eine Eigenschaft, die bei keinem der Einzelmoleküle angetroffen wird, nämlich die Eigenschaft, bei Anregung mit U.V.-Licht gelb zu fluoreszieren. Die Einheit, bestehend aus den zusammenwirkenden Molekülen S und A, ist eine einfache molekulare Funktionseinheit, denn sie kann eine Funktion ausüben, die keiner ihrer Teile für sich ausüben kann, ähnlich wie eine Schere mehr ist als die Summe ihrer beiden Hälften.

Als Funktionseinheit hat ein solches System Eigenschaften eines Schaltelements von molekularer Dimension. Die makroskopischen Schaltelemente, die in einem Computer zur Informationsverarbeitung verwendet werden,

[†] Sind die Übergangsmomente von S und A statistisch in der Molekülebene verteilt, so ist

$$r_0^6 = \frac{20}{3\pi} \frac{d_0^4}{\sigma_A}$$

Im betrachteten Fall ergibt sich nach Abb. 4b für das Beispiel $\sigma_A = 4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ der Wert $d_0 = 70 \text{ \AA}$ und somit folgt der Wert $r_0 = 50 \text{ \AA}$.

ORGANISIERTE SYSTEME VON MOLEKÜLEN

haben eine Eigenschaft, die sie zur Selektion bestimmter Fälle befähigt. So ist ein und-Element dadurch charakterisiert, daß es ein Signal im Ausgang nur abgibt, wenn zwei Eingangssignale S *und* A da sind, nicht aber, falls S oder A allein da ist. In der hier betrachteten Funktionseinheit der Farbstoffmoleküle S und A ist ein und-Element dadurch verwirklicht, daß bei U.V.-Bestrahlung die gelbe Fluoreszenz nur auftritt, wenn S *und* A da ist. Das System kann daher im Prinzip zur Informationsverarbeitung verwendet werden. Die Größe eines solchen Schaltelements ist dadurch praktisch begrenzt, daß die auf ein Element entfallende Farbstoffschicht mindestens die Fläche eines Quadrats haben sollte, dessen Seitenlänge durch die Wellenlänge des Lichts gegeben ist. In dieser Grenze würden 10^{14} Schalter nur einen Kubikzentimeter beanspruchen. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Zahl der Schaltelemente in einem Computer mit bis 10^6 , die Zahl der Neuronen im menschlichen Gehirn mit 10^{10} angegeben wird.

Anstelle des gelb fluoreszierenden Akzeptorfarbstoffs A kann eine Metallaufdampfschicht (*z.B.* eine Goldschicht) als Akzeptor verwendet werden, die eine Dicke von nur einigen Å haben kann. Die nähere Untersuchung eines solchen Systems zeigt, daß Gl. (1) und (2) quantitativ bestätigt werden kann, sowohl bezüglich der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Abstand d des Farbstoffs von der Goldschicht, als auch bezüglich der Abhängigkeit von der Dicke der Goldschicht. Die Goldschicht muß also fast molekulare Gleichmäßigkeit haben, da das Vorhandensein von Körnern, die eine mit dem Schichtabstand d vergleichbare Abmessung haben, das Ergebnis empfindlich beeinflussen würde.

Tabelle I

$d(\text{\AA})$	$d'(\text{\AA})$	$J_{dd'}/J_\infty$	
		<i>Exp.</i>	<i>Theor.</i>
27	54	0,02	0,02
135	54	0,18	0,21
135	108	0,42	0,43
189	162	0,67	0,70

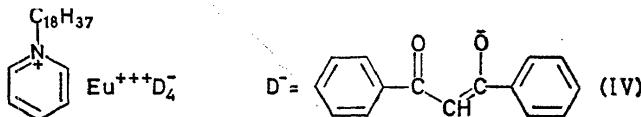
Die betrachteten Anordnungen können kombiniert werden zu einem System, in dem sich auf der einen Seite einer Schicht von Farbstoff I (Sensibilisator S) im Abstand d eine Goldschicht (Akzeptor A) befindet, auf der andern Seite im Abstand d' eine Schicht von Farbstoff II (Akzeptor A'). S wird durch Bestrahlen mit U.V. angeregt. Es erfolgt dann ein Energietransfer von S nach A und A'. Diese konkurrierende Energiewanderung zu zwei Akzeptoren kann quantitativ untersucht werden, indem man die Intensität $J_{dd'}$ der Fluoreszenz des Sensibilisators relativ zur Intensität J_∞ bei Fehlen der Akzeptoren mißt. In *Tabelle I* sind die Werte von $J_{dd'}/J_\infty$ für verschiedene Werte von d und d' den theoretischen Werten gegenübergestellt, die sich nach der Beziehung:

$$\frac{J_\infty}{J_{dd'}} - 1 = \frac{J_\infty}{J_d} - 1 + \frac{J_\infty}{J_{d'}} - 1 \quad (3)$$

aus den Werten J_d/J_∞ bzw. J_d/J_∞ der Einzelsysteme S — A bzw. S — A' ergeben, und mit denen sie gut übereinstimmen.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die eingangs erwähnten Schwierigkeiten entgegen der Erwartung keine Rolle spielen. Löcher, Diffusion und Umlagerungen müßten sich in einer starken Verfälschung der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Abstand bemerkbar machen. Trotzdem möchte man die Auffassung durch weitere Versuche stützen, bevor man nach dem beschriebenen Baukastenprinzip komplizierter organisierter Anordnungen von Molekülen herzustellen versucht.

Zunächst sei der Abklingvorgang der Fluoreszenz näher untersucht. Durch den Energieübergang von S nach A wird die Fluoreszenz abgeschwächt, da der Energieübergang ein Vorgang ist, der den angeregten S-Molekülen die Energie wegliest, und dadurch verkürzt sich auch die Lebensdauer des Anregungszustandes, die durch die Abklingzeit der Fluoreszenz gegeben ist. Dieser Effekt läßt sich im Fall des kräftig rot fluoreszierenden Europiumkomplexes (IV) einfach untersuchen, da hier die Lumineszenz eine gut messbare Abklingdauer von etwa 1/1000 sec hat. Als Akzeptor kann wieder eine dünne Goldschicht verwendet werden. Man erregt den Sensibilisator



durch einen Lichtblitz und mißt die Fluoreszenzintensität J in Abhängigkeit von der Zeit t nach dem Blitz. Sie nimmt allmählich ab. Trägt man den Logarithmus von J gegen die Zeit t auf (Abb. 5), so liegen die Punkte auf einer

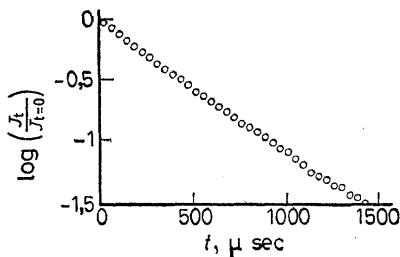


Abb. 5. Anordnung von S, monomolekulare Schicht des Eu-Komplexes (IV) und A, 5 Å dicke Goldaufdampfschicht, im Abstand $d = 185$ Å. $\log J$ (J Intensität der Fluoreszenz) gegen t (Zeit nach der Blitzlichtanregung)

Geraden. Daraus kann man schließen, daß der Fluoreszenzabklingvorgang rein exponentiell verläuft und somit durch eine einzige Abklingzeit zu beschreiben ist. Es folgt, daß jedes Sensibilisatormolekül in praktisch demselben Abstand von der Akzeptorschicht sein muß. Fehlstellen oder Diffusion der Farbstoffmoleküle durch die Schicht müßten sich so auswirken, daß dies nicht mehr der Fall wäre, und die Punkte in Abb. 5 müßten somit auf einer gekrümmten Kurve liegen. Aus der Steigung der Geraden in Abb. 5 ergibt sich die Abklingzeit τ_d .

In Abb. 6 ist τ_d/τ_∞ in Abhängigkeit vom Abstand d der Schichten aufgetra-

ORGANISIERTE SYSTEME VON MOLEKÜLEN

gen. Die Meßpunkte liegen gut auf der Kurve, die das Ergebnis der erwähnten einfachen Theorie darstellt. Danach ist

$$\tau_d/\tau_\infty = J_d/J_\infty = [1 + (d_0/d)^4]^{-1}$$

Eine andere Möglichkeit zur Untersuchung des Energieübergangs von S nach A, auf die hier nur hingewiesen sei, ergibt sich durch Messen des allmählichen Ausbleichens des Sensibilisator- und Akzeptorfarbstoffes bei längerem Einstrahlen in die Absorptionsbande des Sensibilisators.²³ Sind Sensibilisator und Akzeptor in so großem Abstand, daß der Energieübergang nicht eintreten kann, so bleicht der Sensibilisator allmählich aus und der Akzeptor, der kein Licht empfängt, bleibt unverändert. Sind Sensibilisator und Akzeptor in genügend kleinem Abstand, so geht die Anregungsenergie sofort vom Sensibilisator zum Akzeptor über und die Lichtbeständigkeit des Sensibilisators nimmt daher zu; dafür bleicht der Akzeptor aus, obgleich er das eingestrahlte Licht selber nicht absorbieren kann.

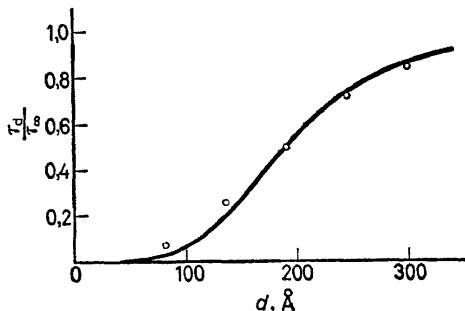


Abb. 6. Verkürzung der Abklingzeit der Fluoreszenz von S, monomolekulare Schicht des Eu-Komplexes (IV) durch A, Goldaufdampfschicht. τ_d/τ_∞ (τ_d Abklingzeit für Schichtabstand d) gegen d . Experimentelle Punkte; theoretische Kurve nach (1) (2) für $q_s = 1$

Diesen Effekt kann man ebenfalls ausnutzen, um den Energieübergang quantitativ zu untersuchen, und man findet auch hier Übereinstimmung mit der Theorie. Das Verfahren kann auch verwendet werden, um den Energieübergang zwischen nicht merkbar fluoreszierenden Farbstoffen nachzuweisen, wo die vorher betrachteten Methoden versagen, und eine Reihe solcher Fälle konnten so näher untersucht werden.²³

Um die Auffassung weiter zu prüfen, daß in den untersuchten Systemen Diffusion und Löcher keine Rolle spielen, betrachten wir einige Interferenzversuche.¹¹ Beim Auffallen von Licht auf einen Spiegel entstehen davor durch Interferenz von direkten und reflektierten Lichtwellen stehende Wellen. Drude und Nernst²⁵ konnten sie nachweisen, indem sie einen fluoreszierenden Stoff in einem kleinen Abstand vor den Spiegel brachten. In den Bäuchen der stehenden Welle leuchtete er auf, in den Knoten nicht. Mit den monomolekularen Schichten können solche Versuche sehr leicht und sehr viel präziser als bisher gemacht werden.

Legt man vor den Spiegel in stufenweisem Aufbau Cadmiumarachidatschichten und bedeckt sie mit monomolekularen Schicht eines fluoreszierenden Farbstoffs, so findet man, daß der Farbstoff an den Stufen, die sich an den Knoten der Lichtwelle befinden, nicht fluoresziert, daß aber

bereits an den Stufen, in denen der Farbstoff vom Knoten der Lichtwelle um eine Strecke entfernt ist, die der Dicke einer einzigen Arachidatdoppelschicht entspricht, eine deutliche Fluoreszenz auftritt.¹¹ Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau oder Diffusion durch die Schichten würden sich auf diesen Effekt stark auswirken und ihn weniger ausgeprägt erscheinen lassen.

Das Fluoreszenzlicht des Farbstoffs zeigt, ähnlich wie das einfallende Licht, eine Interferenzerscheinung. Es tritt eine Interferenzverstärkung oder Löschung auf, je nach dem, in welchem Abstand das Molekül vor dem Spiegel steht und unter welchem Winkel die Fluoreszenz des Plättchens beobachtet wird. Interferenzerscheinungen an fluoreszierenden Stoffen, die sich sehr nahe vor einer Spiegeloberfläche befinden, sind schon von Selenyi²⁶ und von Kossel²⁷ untersucht worden; mit der Technik der monomolekularen Schichten können solche Effekte nun sehr einfach und mit viel besserer Auflösung als bisher verfolgt werden.

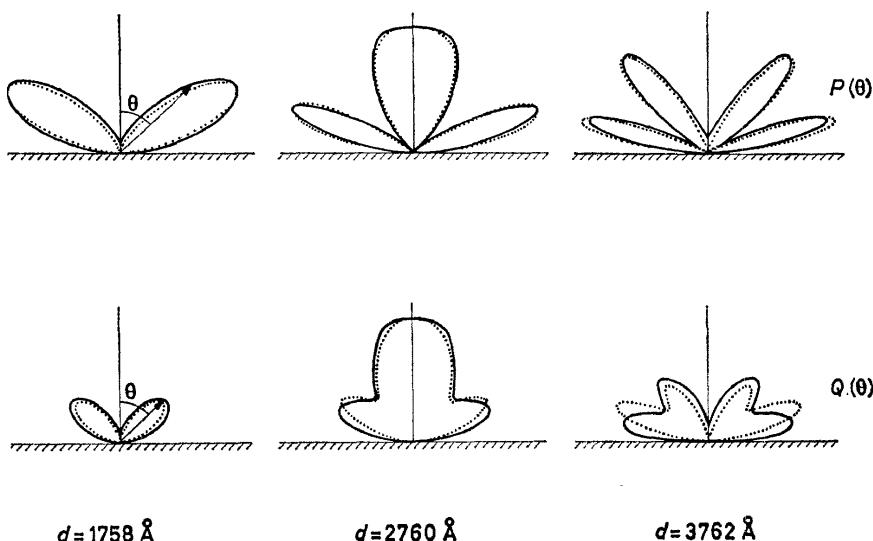


Abb. 7. Richtdiagramm der Fluoreszenz (Fluoreszenzintensität als Funktion des Winkels θ) des Eu-Komplexes (IV) im Abstand d vor einem Goldspiegel. Oben Komponente $P(\theta)$ mit elektrischem Vektor senkrecht zur Ebene von θ , unten Komponente $Q(\theta)$ mit elektrischem Vektor in Ebene von θ . Experimentell: ausgezogen; theoretisch: punktiert

Abb. 7 zeigt die Richtdiagramme (Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen der Richtung der Normalen auf die Schichtebene und der Beobachtungsrichtung) für die Schicht des Europiumkomplexes (IV) in drei verschiedenen Abständen d vor einem Goldspiegel. Im Fall dieses Komplexes ist die Fluoreszenzbande sehr schmal, wodurch die Verhältnisse hier besonders einfach sind. Die experimentellen Kurven sind ausgezogen, die theoretischen punktiert.¹¹ Beide Komponenten des Fluoreszenzlichts, Komponente $P(\theta)$ bzw. $Q(\theta)$, deren elektrischer Vektor senkrecht zur Ebene des Winkels θ bzw. in dieser Ebene schwingt) zeigen eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau würden sich empfindlich auf die Richtdiagramme

auswirken. Diese gute Übereinstimmung zeigt auch, daß es sich bei der betrachteten Lumineszenz des Europiumkomplexes um einen elektrischen Dipolübergang handelt. Im Fall eines magnetischen Dipoloder eines elektrischen Quadrupolübergangs würden sich andere Richtcharakteristiken ergeben. Das Verfahren stellt also eine einfache Methode zur Ermittlung der Natur des Elektronenübergangs dar.

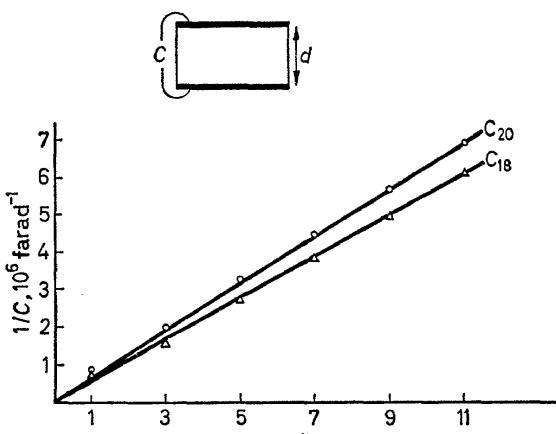


Abb. 8. Querschnitt durch Kondensator aus zwei aufgedampften Metallfilmen, die durch n Cadmiumstearat- (C_{18}) oder Cadmiumarachidat- (C_{20}) Schichten getrennt sind. $1/C$ gegen n . Geraden C_{18} und C_{20} : theoretisch; Dreiecke (C_{18}) und Punkte (C_{20}): experimentell

Zur weiteren Kontrolle der Gleichmäßigkeit im Schichtaufbau der untersuchten Systeme dienen elektrische Meßanordnungen.²³ Man kann auf eine Metallaufdampfschicht eine Cadmiumarachidatschicht oder mehrere solcher Schichten legen und darauf eine zweite Metallschicht aufdampfen. Die Kapazität des so gewonnenen Kondensators kann gemessen werden, und dies gelingt erstaunlicherweise auch im Fall einer einzigen Arachidatzwischenschicht. Die Kapazität C eines Plattenkondensators ist bekanntlich durch die Beziehung $1/C = 4\pi d/(DF)$ gegeben, wo d der Plattenabstand, F die Fläche und D die Dielektrizitätskonstante des Zwischenmediums ist. Nach dieser Beziehung ergibt sich bei Auftragen von $1/C$ gegen die Zahl n der monomolekularen Schichten die Gerade C_{20} (Abb. 8). Bei Stearat-anstelle von Arachidat-Schichten wird die Gerade C_{18} erwartet, die unterhalb der Geraden C_{20} liegt, da hier die Paraffinkette kürzer, $1/C$ somit bei gleichbleibender Zahl n kleiner ist. Die experimentellen Punkte liegen gut auf den Geraden. Die Punkte für $n = 1$ weichen wenig, aber in reproduzierbarer Weise von den Geraden ab. Diese Ergebnisse bestätigen wiederum, daß Unregelmäßigkeiten in der Schicht keine große Rolle spielen. Man kann an den Platten mehrere Volt anlegen, bevor der Kondensator durchschlägt, und es herrschen dann im Dielektrikum Felder von 10^7 V/cm ; das sind Durchschlagsfeldstärken, welche in den besten Isolatoren nur wenig überschritten werden.

In entsprechender Weise kann man Anordnungen bauen,²³ in denen eine oder mehrere Farbstoffschichten zwischen zwei Metallschichten eingebaut sind, und man erhält bei geeigneten Farbstoffen Anordnungen, an denen

Photoleitfähigkeit und Photospannungen nachgewiesen werden können. Die Verhältnisse sind hier einfacher als bei den üblichen Halbleitern und Photoleitern, da durch das Vorhandensein eines aus wenigen monomolekularen Schichten bestehenden Zwischenmediums theoretisch besonders übersichtliche Systeme vorliegen.

Die betrachteten optischen und elektrischen Bauelemente können in mannigfacher Weise kombiniert werden, und man hat damit eine Art Baukasten, um einfache, in einer Dimension organisierte Molekülaggregate Schritt für Schritt aufzubauen. Es ist zu erwarten, daß man die beschriebenen Bauteile durch weitere, insbesondere chemische Bauteile ergänzen kann und daß damit stufenweise viel komplexere Systeme als die bisherigen aufgebaut werden können mit interessanteren, durch die Art der Schichtanordnung bedingten Eigenschaften.

Den Mitarbeitern, die diese Untersuchungen durchgeführt haben, den Herren Dr. Drexhage, Dr. Möbius, Dr. Schäfer, Dr. Sperling, Dr. Sondermann und den Herren Fleck, Tillmann, Beck, Wiegand und Bücher bin ich zu großem Dank verpflichtet, ebenso der Deutschen Forschungs gemeinschaft, dem verband der Chemischen Industrie e.V. und der Badischen Anilin und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, die arbeiten unterstützt haben.

References

- ¹ K. B. Blodgett. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
- ² J. Langmuir and V. J. Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1406 (1937).
- ³ H. Y. Trurnit. *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe.* **4**, 347 (1945).
- ⁴ S. J. Singer. *J. Biol. Chem.* **182**, 189 (1950).
- ⁵ H. E. Ries and W. A. Kimball. *J. Phys. Chem.* **59**, 94 (1955); *Nature* **181**, 901 (1958).
- ⁶ H. E. Ries and D. C. Walker. *J. Colloid Sci.* **16**, 361 (1961).
- ⁷ E. Sheppard, R. P. Bronson, und N. Tcheurekdjian. *J. Coll. Sci.* **20**, 755 (1965).
- ⁸ H. Sobotka. *J. Phys. Chem.* **62**, 527 (1958); *J. Colloid Sci.* **11**, 435 (1956).
- ⁹ J. Langmuir. *J. Franklin Inst.* **218**, 143, 155 (1934); *Proc. Roy. Soc. (London)* **170A**, 15, 19, 23 (1939).
- ¹⁰ K. B. Blodgett. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007, 1012 (1935).
- ¹¹ H. Bücher, K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F. P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, und J. Wiegand. *Molecular Crystals*, im Druck.
- ¹² Th. Förster. *Z. Elektrochem.* **53**, 93 (1949); **64**, 157 (1960); *Z. Naturforsch.* **49**, 321 (1949); *Discussions Faraday Soc.* **27**, 7 (1959).
- ¹³ M. D. Galanin und L. W. Lewschin. *J. Exp. Theor. Phys. U.S.S.R.* **21**, 121 (1951).
- ¹⁴ W. F. Watson und R. Livingston. *J. Chem. Phys.* **18**, 802 (1950).
- ¹⁵ E. J. Bowen und B. Brocklehurst. *Trans. Faraday Soc.* **4a**, 1131 (1953); **51**, 774 (1955).
- ¹⁶ E. J. Bowen und R. Livingston. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6300 (1954).
- ¹⁷ R. G. Bennett. *J. Chem. Phys.* **41**, 3037, 3048 (1964).
- ¹⁸ R. G. Bennett, R. P. Schwenker, und R. E. Kellogg. *J. Chem. Phys.* **41**, 3040 (1964).
- ¹⁹ R. E. Kellogg und R. G. Bennett. *J. Chem. Phys.* **41**, 3042 (1964).
- ²⁰ R. E. Kellogg. *J. Chem. Phys.* **41**, 3046 (1964).
- ²¹ M. M. Zwick und H. Kuhn. *Z. Naturforsch.* **17a**, 411 (1962).
- ²² K. H. Drexhage, M. M. Zwick, und H. Kuhn. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **67**, 62 (1963).
- ²³ P. Barth, K. H. Beck, K. H. Drexhage, H. Kuhn, D. Möbius, D. Molzahn, K. Röllig, F. P. Schäfer, W. Sperling, und M. M. Zwick. *Zweites Internat. Farbensymposium 1964*. Verlag Chemie, Heidelberg (1964).
- ²⁴ Th. Förster. *Naturwiss.* **33**, 166 (1946); *Ann. Physik.* **6**, 2, 55 (1948); *Bulletin 18, Institute of Molekular Biophysics*. Florida State University (1965).
- ²⁵ P. Drude und W. Nernst. *Wiedem. Ann.* **45**, 460 (1892).
- ²⁶ P. Selenyi. *Z. Physik* **108**, 401 (1938); **111**, 791 (1939); *Phys. Rev.* **56**, 477 (1939).
- ²⁷ D. Kossel. *Praxis Naturwiss.* **7**, 44 (1958).