# Polarisationsabhängige optische Eigenschaften und die photoschaltbare Doppelbrechung zeolithischer Wirt/Gast-Kompositkristalle

# von Diplom-Chemikerin Katrin Hoffmann aus Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften – der Technischen Universität Berlin genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Lerch Gutachter: Prof. Dr. Gerd Heppke PD Dr. Frank Marlow Prof. Dr. Peter Reich

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. Oktober 2002

Berlin 2002 D 83

Für Nora, Niklas und Tom

Durch Arbeit entsteht aus einem Einfall die Welt. F. Dürrenmatt

# Vorbemerkung und Dank

Die Entdeckung nichtlinearer optischer Eigenschaften von farbstoffbeladenen Molekularsieben durch S.D. Cox im Jahre 1988 initiierte viele weitere Untersuchungen an diesen besonderen Systemen. Im Jahre 1992 erschien eine visionäre Arbeit von G.A. Ozin zur Nanochemie in begrenzten Geometrien, die das zeolithischen Wirt/Gast-Materialien besonders Potential von für optische Anwendungen in anschaulicher Weise darstellte. Nahezu gleichzeitig begannen in der Gruppe von Prof. Dr. J. Caro/Dr. F. Marlow am Institut für Angewandte Chemie e.V. in Berlin-Adlershof (ACA) die Arbeiten zu den optischen Eigenschaften von großen Nanokomposit-Kristallen, die detaillierte mikrospektroskopische Untersuchungen dieser Wirt/Gast-Systeme anregten.

Die vorliegende Arbeit zu UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften von einzelnen, insbesondere photoschaltbaren, zeolithischen Wirt/Gast-Kristallen beruht auf Ergebnissen, die am ACA und in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) erhalten und in vielfältiger Weise unterstützt wurden, wofür ich an dieser Stelle danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Frank Marlow (jetzt Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses interessanten Themas, für seine ständige Gesprächsbereitschaft, besonders auch bei häufig auftretenden physikalischen Problemen, und für manchmal gern angenommene motivierende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G. Heppke (TU Berlin) danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die bereitwillige Übernahme der universitären Betreuung, Herrn Prof. P. Reich (BAM Berlin) für die Begutachtung dieser Arbeit und die vielfältige, auch moralische Unterstützung sowie Herrn Prof. M. Hennecke (BAM Berlin), dem ich letztendlich die Möglichkeit verdanke, meine wissenschaftlichen Arbeiten zu einer Promotion führen zu können.

Frau Dr. Ute Resch-Genger (BAM Berlin) danke ich für ihr ständiges Engagement, für viele fachliche Diskussionen und die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis.

Herrn Prof. H. Baumgärtel bin ich zu Dank verpflichtet für die mir gebotene Gelegenheit zur Nutzung der mikroskopspektrometrischen Meßtechnik an der FU Berlin, die von Herrn E. Biller in hervorragender Weise stets funktionsbereit gehalten wurde.

Mein Dank gilt weiterhin den ehemaligen Kollegen vom ACA, besonders Herrn Prof. Dr. J. Caro, nunmehr an der Universität Hannover, denen ich beispielsweise ausgewählte große Faujasit- und MFI-Zeolithkristalle verdanke. Für Synthesen weiterer großer Molekularsiebkristalle danke ich besonders I. Girnus, J. Kornatowski und G. Finger.

Ebenfalls dankend erwähnt sei die finanzielle Unterstützung durch die DFG und den durch das DFG-Schwerpunktprogramm "Nanostrukturierte Wirt/Gast-Systeme" stark stimulierten Gedankenaustausch mit den Arbeitskreisen von Prof. G. Schulz-Ekloff, Prof. D. Wöhrle und Prof. N. Jaeger der Universität Bremen sowie dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Ferdi Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr).

Nicht zuletzt bin ich allen Kollegen der BAM für die kollegiale und freundschaftliche Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre dankbar.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Familie für das Verständnis, das sie diesem in meinem Alter etwas ungewöhnlichen Schritt entgegengebracht hat.

# Katrin Hoffmann: Polarisationsabhängige optische Eigenschaften und die photoschaltbare Doppelbrechung zeolithischer Wirt/Gast-Kompositkristalle.

Die regulären Porensysteme der nanoporösen Molekularsiebe oder Zeolithe erlauben die hochgeordnete Einlagerung von Gastmolekülen. In der vorliegenden Arbeit wird die Untersuchung einzelner chromophorhaltiger Zeolithmikrokristalle mit Hilfe der polarisationsabhängigen UV/VIS-Mikrospektroskopie beschrieben. Als Gastmoleküle kommen vorrangig Azofarbstoffe zum Einsatz. Mit der Etablierung dieser Methode wurde eine Alternative zur Spektroskopie an Zeolithpulvern gefunden und damit erstmalig auch polarisationsabhängige Eigenschaften einzelner Kompositkristalle mit Dimensionen zwischen 10 µm und 100 µm zugänglich gemacht. Die UV/VIS-Mikrospektroskopie mit polarisiertem Licht erlaubt quantitative Aussagen zur Anordnung verschiedener Gastmoleküle in den Molekularsiebporen von AFI-, MFI- und Faujasitkristallen und ermöglicht die zerstörungsfreie Bestimmung des Beladungsgrades und der Doppelbrechung einzelner Nanokompositkristalle.

Mit Hilfe dieser Methode kann die intrazeolithische Photoisomerisierungsreaktion von Azofarbstoffen in der kristallinen Matrix verschiedener Zeolithstrukturen erstmals an einzelnen Molekularsiebkristallen spektroskopisch nachgewiesen werden.

Untersuchungen wurden unerwartet Bei diesen starke photoinduzierte Doppelbrechungsänderungen der Nanokomposite gefunden, die auf einer intrazeolithischen Umorientierung des geordneten Adsorbatsystems beruhen. Diese vorher nicht beschriebene photoschaltbare optische Eigenschaft chromophorbeladenener Zeolithkristalle wurde in Abhängigkeit von der Wirt/Gast-Zusammensetzung im Detail untersucht.

Durch Optimierung der Kompositzusammensetzung und der Bestrahlungsparameter wurde ein Wirt/Gast-Material mit starken photosensitiven Doppelbrechungsänderungen gefunden. Die höchsten Werte von bis zu  $\Delta n'_{max} = 0.045$  ergaben sich für Azobenzen/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite, die bisher berichtete Werte von photorefraktiven oder photochromen schaltbaren Materialien zum Teil deutlich übersteigen. Diese Nanokomposite zeigen neben der hohen, photoinduziert schaltbaren Brechungsindexänderung auch stabile Schaltzustände und Sensitivitäten, die einen Einsatz einzelner zeolithischer Kompositkristalle als miniaturisierte molekulare Schaltelemente möglich erscheinen lassen.

1. Einleitung und Problemstellung				
2. Aı	oorganisch/organische Hybridmaterialien auf Molekularsiebbasis	14		
2.1.	Nanoporöse Wirtsmaterialien	14		
2.1.1.	Zeolithe	15		
2.1.2.	Aluminophosphate	19		
2.1.3.	Große Zeolithkristalle	20		
2.2.	Präparation von zeolithischen Nanokompositen	23		
2.2.1.	Kristallisationseinschluß von Gastmolekülen	23		
2.2.2.	Postsynthetischer Einbau von optisch funktionalen Farbstoffen	24		
2.3.	Eigenschaften von Wirt/Gast-Materialien	25		
2.3.1.	Gaststrukturen in regulären Porensystemen	25		
2.3.2.	Stabilität gekapselter Farbstoffe	27		
2.3.3.	Funktionelle optische Eigenschaften von Nanokompositen	28		
3. Ex	perimenteller Teil	33		
3.1.	Verwendete Wirtsmaterialien	33		
3.2.	Verwendete Farbstoffe und Lösungsmittel	35		
3.3.	Darstellung der Wirt/Gast-Materialien			
3.3.1.	Kalzinierung der Molekularsiebe	35		
3.3.2.	Gasphasenbeladung	36		
3.3.3.	Flüssigphasenbeladung	39		

3.4.	Probenpräparation für optische Untersuchungen	43
3.5.	Verwendete Geräte und Methoden	44
3.5.1.	Mikroskopie	44
3.5.2.	UV/VIS-Mikrospektroskopie	45
3.5.3.	Fluoreszenz-Mikrospektroskopie	45
3.5.4.	Photochemische Untersuchungen	46
3.5.5.	Thermogravimetrie	46
4. Op	tische Charakterisierung großer zeolithischer Nanokomposite	47
4.1.	UV/VIS-Mikrospektroskopie an einzelnen Kompositkristallen	48
4.1.1.	Polarisationsabhängige Absorption zeolithgekapselter Chromophore	49
4.1.2.	Anordnung von Gastmolekülen	55
4.1.3.	Bestimmung der Gastkonzentration in Einzelkristallen	55
4.1.4.	Doppelbrechung von Nanokompositkristallen	58
4.1.5.	Matrixabhängige spektroskopische Eigenschaften von Gastmolekülen _	61
4.2.	Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Nanokompositen	ı <b>64</b>
4.2.1.	Intrazeolithische Flexibilität von p-N,N-Dimethylaminobenzonitril	64
4.2.2.	Untersuchungen zur intrazeolithischen Mikropolarität	68
5. Pho	otoschaltbare Nanokomposite	72
5.1.	Photochromismus von Azofarbstoffen in Molekularsiebporen	72
5.1.1.	Untersuchungen zum Mechanismus der Photoisomerisierung	76
5.1.2.	Abschätzung des Isomerenverhältnisses im photostationären Zustand _	81

5.2.	Photosensitives Schalten des Brechungsindexes	84				
5.2.1.	.2.1. Stabilität zeolithischer Wirt/Gast-Materialien					
5.2.2.	.2.2. Einfluß des Wirtes auf das optische Schaltverhalten					
5.2.2	.1. Lebensdauer der metastabilen <i>cis</i> -Zustände	91				
5.2.2	.2. Dynamikbereich der Brechungsindexänderungen	95				
5.2.2	.3. Der Energieeffizienzparameter Sensitivität	99				
5.2.2	.4. Reversibilität	102				
5.2.2	.5. Schaltzustandsspektren	106				
5.2.3.	Schaltparameter modifizierter AIPO <sub>4</sub> -5-Komposite	111				
6. Zu	116					
7. An	hang	120				
8. Lit	3. Literaturverzeichnis und Anmerkungen					

# 1. Einleitung und Problemstellung

Lange wurden die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der anorganischen Molekularsiebe oder Zeolithe ausschließlich von den klassischen Einsatzfeldern Adsorption, Ionenaustausch und Katalyse bestimmt. In jüngster Zeit beschäftigt sich jedoch eine aktuelle Forschungsrichtung mit sogenannten nichtklassischen Anwendungen von Käfig-, Kanal- und Einschlußverbindungen, bei denen die nanoporösen Zeolithkristalle als konfigurierende Wirtsmaterialien für anorganische und organische Gäste verwendet werden [1,2,3]. Die Gastmoleküle sind hier keine passiven Komponenten, die adsorbiert, ausgetauscht oder katalytisch modifiziert werden, sondern erzeugen als aktive Komponenten in diesen zeolithischen Wirt/Gast-Systemen wichtige funktionelle Eigenschaften. Die Nutzung der Vorteile der schützenden, optisch transparenten, kristallinen Wirtsmatrix, beispielsweise deren thermische und mechanische Stabilität, eröffnet ein breites Spektrum an perspektivischen Überlegungen für potentielle Anwendungsmöglichkeiten [4-8].

Wirt/Gast-Systeme auf der Basis nanoporöser Kristalle werden durch die Einlagerung von photoaktiven organischen Gästen besonders für die Entwicklung von optischen Funktionsmaterialien interessant, was bereits an verschiedenen Beispielen demonstriert werden konnte [1,3,7,9-16]. Allerdings wurden diese Ansätze überwiegend auf der Grundlage von Zeolithpulvern mit Kristallitgrößen im Bereich von 0.1-1 µm realisiert. Ein großes Applikationspotential besitzen jedoch zeolithische Wirt/Gast-Materialien mit Dimensionen, die eine Entwicklung miniaturisierter optischer Komponenten auf der Grundlage von einzelnen Mikrokristallen ermöglichen. Bislang existieren nur wenige Arbeiten zu derartigen Systemen mit Laser- [12], Sensor- [13], lichtsammelnden [14] und nichtlinearen optischen [15,16] Eigenschaften, die durch Untersuchungen an neuartigen photoschaltbaren anorganisch/organischen Hybridmaterialien auf der Basis großer Molekularsiebkristalle (10-100 µm) fortgesetzt [17,18,19] und in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Im Hinblick auf potentielle optische Anwendungen war die Einlagerung von donor-akzeptor-substituierten und photochromen Gastmolekülen von besonderem Interesse.

Ziel der Arbeiten war insbesondere die eingehende Charakterisierung der optischen Eigenschaften der zeolithischen Wirt/Gast-Materialien. Als Alternative zur Spektroskopie an Zeolithpulvern sollte eine zerstörungsfreie spektroskopische Untersuchungsmethode für einzelne Kompositkristalle erarbeitet werden. Diese Methode sollte Aussagen zur Struktur des intrazeolithischen Adsorbatsystems und zu neuartigen chemischen, elektronischen und optischen Eigenschaften ermöglichen, die durch Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast verursacht werden.

Neben der Untersuchung der spontan geordneten Adsorbatstrukturen in den Molekularsiebkanälen sollte eine nachträgliche Reorganisation durch eine lichtinduzierte intrazeolithische Modifikation der Gastanordnung erreicht werden. Als Gastkomponenten wurden deshalb vorrangig potentiell photoschaltbare und umfassend beschriebene Azofarbstoffe ausgewählt.

Da sich in der Literatur widersprüchliche Aussagen zur Realisierbarkeit intrazeolithischer Photoisomerisierungsreaktionen finden, wurde ein direkter spektroskopischer Nachweis von photoinduzierten Isomerisierungsvorgängen der Azofarbstoffe in den Poren der kristallinen zeolithischen Matrix angestrebt. Die Fragestellung bei nachfolgenden Untersuchungen betraf besonders den Einfluß der Variation der Gastmoleküle und des Wirtsmaterials auf die möglichen photoschaltbaren Eigenschaften der zeolithischen Wirt/Gast-Materialien.

beschriebene Untersuchungen Photoprozessen kristallinen Bislang zu in hatten ausnahmslos Aussagen nanoporösen Wirtssystemen zur Kontrolle photochemischer Reaktionen durch Geometrieeinschränkungen [20,21-23] zum Ziel. Einer Entwicklung photoschaltbarer zeolithischer Wirt/Gast-Materialien wurde bisher keine Beachtung geschenkt. Auch in der umfassenden Zusammenstellung "Molecular Switches" von B.L. Feringa aus dem Jahr 2000 [24] ist kein System auf der Basis derartiger anorganisch/organischer Hybridmaterialien beschrieben.

Ob auch Systeme auf der Basis von kristallinen Zeolithmaterialien prinzipiell zur Erzeugung opto-optischer molekularer Mikroschalter geeignet sein können, war deshalb, besonders nach der überraschenden Entdeckung großer photosensitiver Brechungsindexänderungen der Kompositkristalle [25,17], ein Aspekt von besonderem Interesse.

# 2. Anorganisch/organische Hybridmaterialien auf Molekularsiebbasis

Die Untersuchungen von Reaktionsprozessen in geometrisch eingeschränkten Systemen, wie z.B. anorganisch/organischen Wirts/Gast-Materialien ist ein wachsendes Forschungsgebiet. Der Einfluß des Reaktionsmediums auf Reaktionsgeschwindigkeiten, Produktverteilungen und Stereochemie wurde schon früh erkannt (siehe z.B. [26]. Die photophysikalischen und photochemischen Prozesse in heterogenen Medien können sich signifikant von analogen Reaktionen in homogener Lösung unterscheiden.

Nanoporöse kristalline Wirtssysteme besitzen für Grundlagenuntersuchungen zu Wirt/Gast-Problemen eine besondere Bedeutung, denn hier können die Eigenschaften der inkorporierten Spezies auf der Basis definierter nanoskopischer Strukturen diskutiert werden. Darüber hinaus können durch die Einlagerung und Organisierung funktionaler Moleküle in Matrizes mit bestimmter Geometrie und chemischer Mikroumgebung Materialien mit besonderen Eigenschaften erzeugt Die entstandenen Wirt/Gast-Materialien zeigen photophysikalische werden. Eigenschaften, die teilweise stark von denen der ungekapselten Gäste abweichen [27].

# 2.1. Nanoporöse Wirtsmaterialien

In den letzten Jahren sind festkörperartige anorganisch/organische Hybridmaterialien als organisierende Reaktionsmedien zur Kontrolle von photochemischen Reaktionen in molekularen Dimensionen verstärkt untersucht worden. Zum Aufbau von Wirt/Gast-Systemen mit interessanten optischen Eigenschaften lassen sich verschiedene Schichtmaterialien, wie Graphit oder Tonminerale verwenden (siehe z.B. [28,29]). Bei diesen Interkalationsverbindungen, die durch die reversible Einlagerung von Gastmolekülen entstehen, können die optischen und elektronischen Eigenschaften sowohl der Gäste als auch der Wirtsmaterialien verändert werden.

Für die Beschreibung der hier untersuchten zeolithischen Nanokomposit-Materialien [30] werden die in der Literatur [1,31] vielfach genutzten Termini "Nanopore" bzw.

"nanoporös" verwendet, die Mikro- und kleine Mesoporen in der Größenordnung von einfachen Molekülen beschreiben. Diese Bezeichnungen sind neben der offiziellen IUPAC-Klassifizierung [32] gebräuchlich, nach der alle Poren mit einer Porenweite *w*<2 nm als Mikroporen bezeichnet werden [33].

Auch die Anfang der 90er Jahre synthetisierten mesoporösen M41S-Materialien, deren bekanntester Vertreter das hexagonale MCM-41 ist, sind interessante Wirtssysteme [34]. Sie haben veränderbare, aber wohldefinierte Porengrößen von 2 bis 10 nm und können daher funktionell interessante Gastmoleküle aufnehmen. Die prinzipielle Eignung dieser mesoporösen Strukturen als optische Materialien für die Erzeugung von Wellenleitern [35] und Lasern [36] konnte bereits demonstriert werden.

Unter den organisierenden, geometrieeinschränkenden regulären Systemen besitzen die kristallinen anorganischen Feststoffe, wie Schichtmaterialien und die Zeolithe, wegen ihrer Adsorptions- und Ionenaustauscheigenschaften und der thermischen und chemischen Stabilität eine besondere Bedeutung. Für optische Applikationen, die eine definierte Lichtausbreitung in den Materialien erfordern, haben klare makroskopische Formen an Bedeutung gewonnen. Obwohl auch bereits Monolithe und spontan gewachsene Formen von MCM-Materialien beschrieben wurden [37,38], besitzen Zeolithe gegenüber diesen Systemen den Vorteil eines durch die Kristallstruktur bestimmten äußeren Habitus. Die daraus hergestellten Materialien können auch von der hohen thermischen Stabilität und der optischen Transparenz der kristallinen Molekularsiebmatrix profitieren.

# 2.1.1. Zeolithe

Zeolithe oder Molekularsiebe sind polykristalline Materialien mit einer Porenstruktur aus dreidimensional vernetzten Kanälen und Hohlräumen, deren Abmessungen im Bereich von Nanometern liegen. Der Stoffklasse der Zeolithe gehören viele natürliche Mineralien an. Sie wurde erstmals von Cronstedt im Jahre 1756 beschrieben [39]. Der Name resultiert aus der Eigenschaft der Zeolithe, Gastmoleküle reversibel in den Poren aufnehmen zu können. Das in der Natur hauptsächlich eingelagerte Wasser kann unter heftigem Schäumen aus den Kristallen entfernt werden, was den Anschein "siedender Steine" (zeo ( $\xi \epsilon i v$ ), sieden und lithos ( $\lambda i \vartheta o \varsigma$ ), Stein) erweckt.

Zeolithe sind "natürliche oder synthetische, kristalline, hydratisierte, Alkali- bzw. Erdalkalikationen enthaltende Aluminosilikate mit Gerüststruktur" [40] und der Summenformel  $M_{x/n}$ ·[(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>]·z H<sub>2</sub>O, wobei mit M die n-wertigen Metallionen zur Erhaltung der Ladungsneutralität bezeichnet werden. Das Zeolithgerüst wird aus dreidimensional vernetzten TO<sub>4/2</sub>-Tetraedern gebildet, in deren Zentren sich normalerweise die Tetraederelemente T= Si und Al, aber auch P, Ga, B befinden können. Das Gerüst umschließt ein definiertes, zur Kristallstruktur gehörendes Hohlraumsystem aus Kanälen oder verbundenen Käfigen. In der neuesten IUPAC-Klassifizierung [41] wird ein etwas liberalerer, nicht auf Aluminosilikate beschränkter Zeolithbegriff definiert. Auf der Basis dieser Definitionen wird in der vorliegenden Arbeit der Begriff Zeolith teilweise synonym auch für kristalline zeolithähnliche Molekularsiebe, wie z.B. für das synthetische Aluminophosphat AIPO<sub>4</sub>-5, verwendet. Die nanoporösen Feststoffe sind in unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung synthetisierbar. Bislang sind ungefähr hundert verschiedene Molekularsiebstrukturen mit Porendurchmessern zwischen 0.2 und 1.3 nm bekannt [42]. Die Eigenschaften von Zeolithen werden hauptsächlich durch das reguläre Porensystem, die große innere Oberfläche von ca. 700-1000 m<sup>2</sup>/g, katalytisch aktive Zentren und die Austauschbarkeit der ladungskompensierenden Kationen bestimmt.

Auf diesen Eigenschaften basieren auch die klassischen technischen Anwendungen von Zeolithen und Molekularsieben. Die Adsorbierbarkeit von Molekülen in Molekularsiebporen wird für Trocknungs-, Reinigungs- und Anreicherungsverfahren genutzt, Ionenaustauscheigenschaften bilden die Grundlage für die Wasserenthärtung. Das Vorhandensein katalytisch aktiver, saurer Zentren in Kombination mit gestaltselektiven Adsorptionsvorgängen im Porensystem der Zeolithe wird in der wichtigen Anwendung als Katalysatoren in der Petrochemie genutzt [43].

Nach der ersten Synthese künstlicher Molekularsiebe durch Barrer im Jahre 1940 [44] und der Entdeckung bedeutender Crack-Katalysatoren auf Faujasitbasis führte die industrielle Bedeutung von Zeolithmaterialien seit den 70er Jahren zu einem steigenden Forschungsaufwand im Hinblick auf katalytische und adsorptive Eigenschaften. Wegen der daraus resultierenden umfassenden Charakterisierung der Materialien und ihrer speziellen Eigenschaften sind diese porösen Festkörper auch als Modellsysteme und als Ausgangsbasis für die Entwicklung neuer optischer und elektronischer Materialien geeignet. Im Gegensatz zu katalytischen Zeolithanwendungen, bei denen vorrangig die chemische Zusammensetzung ein dominierendes Einsatzkriterium ist, sind für diese Anwendung von zeolithischen Wirt/Gast-Systemen, neben den Geometrieeinschränkungen, auch die Kristalldimensionen und der äußere Habitus entscheidende Kriterien.

Für die hier beschriebenen Arbeiten fanden unter anderen Wirtsmaterialien die Pentasil-Zeolithe (IUPAC-Code MFI [42]) ZSM-5 mit Si/Al-Verhältnissen von 35 bis 96 Anwendung und Silikalith-1, ein ausschließlich aus SiO<sub>2</sub> bestehendes Molekularsieb mit einem Si/Al-Verhältnis von  $\infty$  [45]. MFI-Zeolithe besitzen ein anisotropes, zweidimensionales Kanalsystem. Elliptische, gerade Kanäle, die parallel zur [010]-Richtung des Kristalls verlaufen, sind durch nahezu kreisförmige, sinusoidale Kanäle ( $\emptyset$  0.54 nm) parallel zur [100]-Richtung verbunden. Die geraden Kanäle mit einem freien Querschnitt von 0.51 nm x 0.54 nm werden durch 10 Tetraederatome gebildet (Abbildung 2.1).

Der ebenfalls verwendete Faujasit NaX (IUPAC-Code FAU, Si/Al-Verhältnis 1.5) besitzt eine Porenstruktur aus Superkäfigen mit einem Durchmesser von 1.3 nm, die über Porenöffnungen von 0.74 nm miteinander verbunden sind. Darüber hinaus kamen als Wirtsmaterialien zeolithanaloge Aluminophosphate zum Einsatz.



# Abbildung 2.1

REM-Aufnahmen [46] und Molekularsiebstrukturen (aus [42]) verwendeter zeolithischen Wirtsmaterialien AIPO<sub>4</sub>-5, ZSM-5 und NaX.

#### 2.1.2. Aluminophosphate

Die synthetischen nanoporösen Aluminophosphat-Molekularsiebe werden nach der klassischen Definition nicht zu den Zeolithen im eigentlichen Sinne, sondern zu den zeolithähnlichen Materialien gezählt. Da sie in dieser Arbeit vielfach als Wirtsmaterial erwähnt sind, werden sie hier gesondert vorgestellt.

Natürlich vorkommende Aluminophosphat-Analoga von SiO<sub>2</sub>-Verbindungen (Variscite, Berlinit) sind lange bekannt [47]. Das seltene Phosphatmineral Berlinit (AIPO<sub>4</sub>) ist beispielsweise isostrukturell mit Quarz (SiO<sub>2</sub>). Die Aluminophosphat-Strukturen werden dann aus  $AIO_4^{5-}$  und  $PO_4^{3-}$ -Bausteinen gebildet, die isoelektronisch zum SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> sind.

Ausgehend vom Gedanken einer isomorphen Substitution von Si gegen Al und P gelang im Jahre 1982 die Synthese eines mikroporösen zeolithähnlichen Aluminophosphates (AIPO<sub>4</sub>-5) mit einem AI/P-Verhältnis von 1 [48]. Die Aluminophosphatsynthese erfolgt, ähnlich wie die Zeolithsynthese, unter hydrothermalen Bedingungen, hier jedoch aus einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quelle und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Gegenwart von Templatmolekülen. Ohne ein strukturdirigierendes, porenfüllendes und pH-kontrollierendes Templat werden hauptsächlich dichtere AIPO<sub>4</sub>-Strukturen oder AIPO<sub>4</sub> x nH<sub>2</sub>O gebildet. In den Aluminophosphaten werden eckenverknüpfte AlO<sub>4</sub>- und PO<sub>4</sub>-Tetraeder beobachtet, die alternierend im Gerüst angeordnet sind. Durch die Tetraederkoordination tragen die Phosphoratome formal eine positive und die Aluminiumatome eine negative Ladung. Durch eine streng alternierende Anordnung von AI und P kann ein neutrales AIPO<sub>4</sub>-Netzwerk mit zeolith-analogen Strukturen entstehen. So ist das Gitter der AIPO<sub>4</sub>-Molekularsiebe ähnlich wie bei Zeolithen mit einem Si/Al-Verhältnis ∞ elektrisch neutral und enthält keine austauschbaren Kationen. Die gegenüber den siliziumreichen Zeolithen ausgeprägtere Hydrophilie des Netzwerkes der AIPO<sub>4</sub>-Molekularsiebe basiert auf der Elektronegativitätsdifferenz zwischen AI (1.5) und P (2.1). Bislang sind eine Vielzahl von mikroporösen Materialien auf Aluminophosphatbasis mit unterschiedlichen Strukturtypen AIPO<sub>4</sub>-n bekannt. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde ausnahmslos das Wirtsmaterial AIPO<sub>4</sub>-5 verwendet, das in Form hexagonaler Säulen

kristallisiert. Es besitzt eine eindimensionale Kanalstruktur parallel zur kristallographischen z-Achse, die der Kristalllängsachse entspricht. Die Kanäle mit einem freien Durchmesser von 0.73 nm werden durch 12 Tetraederatome gebildet (siehe Abbildung 2.1).

# 2.1.3. Große Zeolithkristalle

Nichtklassische, besonders optische Zeolithanwendungen stellen spezielle Anforderungen an Größe und Gestalt von Molekularsiebkristallen als Wirtsmaterialien.

Für klassische Pulveranwendungen in Katalyse, Ionenaustauschund Adsorptionsprozessen werden kleine Kristalle (im Bereich von 0.1-1 µm) favorisiert, die eine gute Prozessierbarkeit ermöglichen und Diffusionsprobleme vermeiden [49]. Zeolithpulver sind jedoch wegen der starken Streueffekte für optische Anwendungen wenig geeignet. Streueffekte können jedoch durch Partikelgrößen kleiner als die Lichtwellenlänge [50] oder durch die Anwendung von Immersionsmedien minimiert werden. Die Immersion der Kristalle in nichtabsorbierende Lösungen [51] oder Polymere [52,53] mit angepaßtem Brechungsindex ergibt optisch transparente Systeme. Besonders die Einbettung von Zeolithkristallen in Polymerfilmen kann zu einfach handhabbaren Materialien führen. Eine alternative Strategie für die Entwicklung von optischen Materialien auf Zeolithbasis bieten Experimente mit einzelnen Kristallen, die eine entsprechende Kristallgröße voraussetzen. Obwohl Zeolithe in der Natur teilweise als beeindruckende und perfekte Einkristalle vorkommen, ist die Synthese großer Molekularsiebkristalle (10-150 µm) im Labormaßstab noch von vielen Schwierigkeiten gekennzeichnet. Daher existieren vielfältige Forschungsarbeiten, die eine Herstellung großer, defektarmer, optisch perfekter Zeolithkristalle zum Ziel haben.

Über die Hydrothermalsynthese können relativ defektfreie mikroporöse Molekularsiebkristalle erhalten werden [54]. Es werden auch Verfahren zur Beeinflussung der Kristallgröße, der Morphologie und der Kristallgrößenverteilung beschrieben [55,56], darunter Synthesewege in nichtwäßrigen Systemen [57]. Die Verwendung von organischen Kationen (hauptsächlich Alkylammoniumverbindungen  $HNR_3^+$ ), die als Templat in die Hohlraumstrukturen der Molekularsiebe Hydrothermalsynthese eingeschlossen werden. hat für die zahlreicher Zeolithstrukturen eine große Bedeutung. Die Art des Templatkations kann die Bildung bestimmter Strukturen beeinflussen. Optimierte Hydrothermalsynthesen mit verschiedenen Templaten wie Triethylamin [58] oder Tripropylamin [59] führten zu großen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen bis zu einer Länge von 1.4 mm.

Zusätzlich zu Untersuchungen zum Einfluß konventioneller Syntheseparameter, wie Gelzusammensetzung, Reaktivität der SiO<sub>2</sub>- bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quelle, Templat, Wassergehalt, Alkalinität, Temperatur, Druck, Durchmischung und Reaktionszeit wurden auch spezielle Synthesebedingungen beschrieben. Mit Ausnahme der Mikrowellensynthese, die große hexagonale AlPO<sub>4</sub>-5-Kristalle bis zu einer Länge von 130 µm lieferte [60,61], waren weder Morphologie noch Größe der Kristalle befriedigend, die beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall [49] oder durch Synthesen unter Bedingungen der Schwerelosigkeit während der Space-Shuttle-Missionen erhalten wurden [62,63].

Der genaue Mechanismus der Bildung der metastabilen zeolithischen Strukturen ist noch nicht vollständig geklärt und die Synthese von Zeolithen ist bis heute vielfach von empirischen Vorgehensweisen gekennzeichnet.

Für optische Anwendungen sind große, wohlgeformte und makroskopisch defektfreie Kristalle erforderlich, die im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich transparent sind. Optische Anwendungen von zeolithischen Wirt/Gast-Materialien sind teilweise stark von der Ausbildung eines geordneten Adsorbatsystems abhängig. Die Systeme reagieren sensitiv auf intrakristalline Baufehler, die direkt die Diffusion oder die intrazeolithische Anordnung von Gastmolekülen beeinflussen oder Lichtstreueffekte verursachen können. Neben Streuverlusten, die bei der optischen Untersuchung von Zeolithkristallen Einsetzen auftreten, wird ein der Absorption von Molekularsiebkristallen bei ca. 280 nm beschrieben [64], obwohl SiO<sub>2</sub> bzw. silikatische Materialien bis zu einer Wellenlänge von 180 nm transparent sein können. Diese Absorption wird Strukturdefekten zugeordnet, die für tetraedrisch koordiniertes Silizium typisch sind [64]. Auch die Kalzinierung zum Entfernung des Templates (Kapitel 2.2) führt zu einer spektralen Verschiebung der Absorption im ultravioletten Spektralbereich. Hier wird eine Defekterzeugung durch die thermische Belastung und unvollständig entferntes organisches Templatmaterial als Ursache für

die Absorption vermutet [64]. Eine templatfreie Synthesemethode führte zwar zu defektfreien, bis 200 nm optisch transparenten, jedoch leider sehr kleinen ZSM-5-Zeolithkristallen [64].

Die Synthese von zeolithischen Wirtsmaterialien war jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die durchgeführten Untersuchungen an zeolithischen Wirt/Gast-Materialien basieren hauptsächlich auf AIPO<sub>4</sub>-5-, aber auch auf ZSM-5-, Silikalith-1und NaX-Kristallen, die mit Hilfe der Hydrothermalsynthese in anderen Gruppen synthetisiert wurden [58,60,61,65,66] und in Form großer Einkristalle sowie in guter optischer Qualität vorlagen.

# 2.2. Präparation von zeolithischen Nanokompositen

Optische Anwendungen von Molekularsieben erfordern in den meisten Fällen eine weitere Modifizierung der Zeolithkristalle durch die Erzeugung von Wirt/Gast-Strukturen. Eine Modifizierungsmöglichkeit ist die Dotierung des Zeolithgitters mit absorbierenden oder lumineszierenden Fremdatomen, die dem Synthesegemisch zugesetzt werden. Die Eigenschaften der anorganischen Farbzentren werden durch die spezielle Umgebung des Molekularsiebgerüstes beeinflußt. Auf diese Weise konnten Materialien mit interessanten optischen Eigenschaften erhalten werden [67,68,69,70]. Eine isomorphe Substitution von Al<sup>III</sup> durch Co<sup>II</sup> in großen hexagonalen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen von guter optischer Qualität führte beispielsweise zu visuell beobachtbaren, polarisationsabhängigen Effekten. Unpolarisiert betrachtet, zeigen die dotierten Co:APO-5-Kristalle eine typische kobaltblaue Färbung. Im Polarisationsmikroskop erscheinen jedoch Kristalle, die parallel zur Polarisatorebene liegen, türkis, während die Kristalle senkrecht zu dieser Ebene pink sind. Dieser polarisationsabhängige Effekt wird einer Verzerrung der [Co<sup>II</sup>O<sub>4/2</sub>]-Tetraeder durch den Einbau in die Gitterstruktur zugeordnet [67,71].

Um spezielle optische Funktionalitäten zu erreichen, können auch anorganisch/organische Wirt/Gast-Anordnungen erzeugt werden. Der Einbau von organischen Gastspezies kann entweder während der Synthese oder postsynthetisch erfolgen. Beide Methoden werden in Abhängigkeit von der gewünschten Wirt/Gast-Zusammensetzung angewandt und werden im Folgenden genauer vorgestellt.

# 2.2.1. Kristallisationseinschluß von Gastmolekülen

Beim Kristallisationseinschluß [72-76,114] werden die organischen Gastmoleküle dem Synthesegemisch zugefügt und während der Zeolithsynthese in das Molekularsiebgitter eingebaut. Nachteil des Kristallisationseinschlusses ist die Beschränkung der Methode auf Gastmoleküle, die den hydrothermalen Synthesebedingungen widerstehen. Darüber hinaus kommt es bei hohen Gastkonzentrationen und bei Spezies, deren molekulare Dimensionen die der Molekularsiebkanäle übersteigen, zu Strukturdefekten. Die Gastmoleküle können dann in Hohlräumen eingebaut sein, die nicht durch die kristallographische Molekularsiebstruktur beschrieben werden. Diese Hohlräume, entgegen der IUPAC-Nomenklatur oft auch Mesoporen genannt, werden gastinduziert während der Synthese erzeugt. Dadurch können sie als sehr geordnete Fehlstellenstrukturen [77,78] homogen, in großer Zahl und in enger Korrelation zur Kristallstruktur unter Erhaltung der Kristallinität vorliegen [79].

# 2.2.2. Postsynthetischer Einbau von optisch funktionalen Farbstoffen

Der nachträgliche Einbau von Gastmolekülen in Poren von zuvor synthetisierten Molekularsieben kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Eine einfache Methode ist der Ionenaustausch, der hauptsächlich für kationische Gastmoleküle wie Oxonin, Pyronin und Thionin [80,81] beschrieben wurde. Ein komplizierteres Verfahren ist die sogenannte "ship-in-the-bottle"-Synthese, die nur für spezielle Farbstoffe realisiert werden kann, aber einen sehr extraktionsstabilen Einbau ermöglicht [82, 83,11].

Eine weitere Methode ist der postsynthetische Einbau durch Adsorption aus der Gasoder Flüssigphase [9,15,26,84,85], die auch für die Präparation der hier untersuchten Wirt/Gast-Materialien angewandt wurde [17,19,86,169,194]. Voraussetzung aller auf Adsorption beruhender postsynthetischer Methoden ist die vorhergehende Kalzinierung. Bei dieser thermischen Behandlung wird das Templat in Sauerstoffatmosphäre ausgebrannt und die Kanäle für Gastmoleküle zugänglich gemacht. Kalzinierungs- und Beladungsprozesse dürfen keine Schädigung des anorganischen Wirtsmaterials hervorrufen.

Während des Adsorptionsprozesses aus der Gasphase wird ein Gleichgewichtssystem aus festem, gasförmigem und adsorbiertem Farbstoff angestrebt. Die erreichte Beladung ist von der Konzentration des Farbstoffes in der Gasphase, aber auch von der Diffusion im Molekularsieb und der Expositionszeit abhängig. Um den Nachteil der geringen Farbstoffkonzentration in der Gasphase zu umgehen, kann eine Beladung auch aus der Flüssigphase erfolgen. Über die Adsorption aus höherkonzentrierten Farbstofflösungen können auch größere

Gastmoleküle in ausreichender Konzentration eingebaut werden [85,86] und es entfällt die Beschränkung auf sublimierbare Farbstoffe. Vorteilhaft ist die Möglichkeit einer spektroskopischen Verfolgung des Beladungsprozesses über die Entfärbung der Lösung [87]. Nachteilig wirken sich eine mögliche Koadsorption von Verunreinigungen und die notwendigen Waschprozeduren aus.

# 2.3. Eigenschaften von Wirt/Gast-Materialien

Käfig-Anorganisch/organische Hybridmaterialien auf der Basis und von Kanalstrukturen werden besonders hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften [88,89,90] untersucht. Ein klassisches Forschungsgebiet sind zeolithische Wirt/Gast-Materialien, die Metallnanopartikel enthalten, da solche Systeme für industrielle katalytische Prozesse eine besondere Bedeutung besitzen. Diese Katalysatoren bestehen normalerweise aus einer redoxaktiven Komponente (Pt etc.) und einer Molekularsiebkomponente mit aziden katalytischen Eigenschaften. Durch die Kopplung beider katalytischer Aktivitäten werden hohe Umsätze realisiert [43]. Mit dem Auffinden neuer interessanter optischer Eigenschaften von Wirt/Gast-Materialien auf Zeolithbasis, die auf speziellen Einlagerungsstrukturen beruhen, weitete sich seit Beginn der 90er Jahre das Interesse auch auf die Kapselung organischer Gastmoleküle [9,91] und Polymere [92-97] aus.

# 2.3.1. Gaststrukturen in regulären Porensystemen

Ein wichtiges Phänomen bei der Einlagerung von organischen Chromophoren in Molekularsiebkanälen ist die Ausrichtung der Gastmoleküle, die bei ausreichender Partikelgröße der Wirtsmaterialien schon unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen ist [98]. Die Untersuchung im polarisierten Licht des Mikroskops offenbart den entscheidenden Unterschied zwischen Spezies in isotropen Medien und Molekülen in der eingeschränkten Geometrie eines Molekularsiebgitters. Bei polarisationsabhängiger mikroskopischer Betrachtung von Nanokompositkristallen, die mit stabförmigen Gastmolekülen beladen wurden, ist eine starke Anisotropie der Lichtabsorption beobachtbar [98]. Die anisotrope Lichtabsorption ist die direkte Konsequenz einer nahezu perfekten Ausrichtung der Moleküle in den Poren des Wirtskristalls. Wenn das Dipolmoment des elektronischen Übergangs, der für die Absorption des sichtbaren Lichtes verantwortlich ist, und der elektrische Feldvektor des polarisierten Lichtes parallel sind, wird Licht absorbiert, was intensiv gefärbte Kristalle zu Folge hat. Bei einer Drehung des Polarisators um 90° erscheinen die Kristalle farblos oder zeigen eine schwache Färbung, die von der Perfektion der Anordnung abhängig ist. Die Anisotropie der Lichtabsorption zeigt den geordneten Einbau von Gastmolekülen und kann zur Abgrenzung von ungeordneter Oberflächenadsorption herangezogen werden. Der Effekt, der hauptsächlich geometrisch durch die Dimensionseinschränkungen bedingt ist, kann durch Gast/Gast-Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) noch verstärkt [99,100,101]. Er werden wurde besonders an chromophorbeladenen Molekularsieben vom Typ AFI und MFI untersucht [70,98,170], konnte aber auch in anderen zeolithischen Systemen gefunden werden [102].

Eine Verringerung von konzentrationsbedingten Fluoreszenzlöschprozessen und Aggregationsphänomenen, die durch veränderte spektroskopische Eigenschaften deutlich werden, wird aufgrund eines dispersen Einbaus von Gastmolekülen beobachtet. Mit Hilfe UV/VIS-spektroskopischer Untersuchungen an Zeolithpulvern konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die im Kristallgitter des Zeolithen Y [27] beobachtete Dimerenbildung von Thionin bei der Einlagerung in die engeren Kanäle des Zeolithen L unterdrückt wird [103].

Das gestiegene Interesse an anorganisch/organischen Hybridmaterialien führte zu intensiven Forschungsarbeiten zur Aufklärung der Adsorbatstruktur. Es konnte nachgewiesen werden, dass p-Xylol [104] oder p-Nitroanilin (pNA) [99] im MFI-Gitter nicht statistisch verteilt sind, sondern eine dem Gitter angepaßte Einlagerungsstruktur besitzen. Die Gastmoleküle werden also wie im Molekülkristall organisiert.

Ein weiterer wichtiger Aspekt intrazeolithischer Strukturbildung ist eine dipolare Orientierung polarer Gastmoleküle [9,15,16,99,105,167], die wichtige Konsequenzen für die Eigenschaften von Molekularsiebkompositen besitzt (Kapitel 2.3.3). Spezifische Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und der Molekularsieboberfläche und somit ein gerichteter Eintrittsmechanismus sind eine plausible Erklärung für eine Einlagerungsstruktur mit makroskopischer Polarität, es können jedoch noch weitere Mechanismen für die Ausbildung polarer Gaststrukturen in Molekularsiebkanälen diskutiert werden [8].

Für klassische, besonders für katalytische und stofftrennende Zeolithanwendungen ist die Untersuchung von Adsorbatsystemen von großer Bedeutung. Eine aktuelle Zusammenfassung geeigneter spektroskopischer Methoden (NMR, IR, UV/VIS) zur Charakterisierung der Anordnung und des Verhaltens von Adsorbaten findet sich im Aufsatz von M. Hunger und J. Weitkamp [106]. Aber auch Röntgenmethoden [107], Adsorptions-, Desorptions- [108,109] und thermogravimetrische Untersuchungen liefern wesentliche Erkenntnisse. Hauptziel aller dieser Untersuchungen ist die Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der heterogenen Katalyse. Aus diesem Grund werden mit allen genannten Verfahren vorrangig Zeolithpulver analysiert.

Im Gegensatz dazu können für optische Anwendungen von Zeolithen, wie NLO-, Laser- oder Schaltermaterialien, die Eigenschaften einzelner großer Kristalle mit gut ausgeprägtem Habitus genutzt werden. Dies erfordert die Entwicklung angepaßter spektroskopischer Verfahren. Um die Eigenschaften einzelner Kristalle zu untersuchen, die teilweise erheblich von den Gesamteigenschaften abweichen können, kamen bisher Methoden wie die Raman- [100,110] und IR-Spektroskopie [101] zur Anwendung.

#### 2.3.2. Stabilität gekapselter Farbstoffe

Gastmoleküle, die in Molekularsiebkanäle eingelagert werden, zeigen oft eine gegenüber Lösungen erhöhte thermische und chemische Stabilität [3,79,84]. Besonders die Photostabilität organischer Moleküle spielt für nahezu alle Anwendungen eine entscheidende Rolle. Eine geringe Photostabilität führt zu sogenannten "photobleaching"-Prozessen, die auf die irreversible Zerstörung der organischen Moleküle zurückzuführen sind. Dieser, durch Lichtabsorption initiierte Prozeß kann entweder monomolekular verlaufen oder durch zusätzliche Einwirkung von Reaktanden aus der Umgebung. Besonders die oxidative Zerstörung von Farbstoffen durch Luftsauerstoff ist eine wichtige Reaktion in "photobleaching"-Prozessen [111]. Dieser bimolekulare Prozeß kann durch eine Kapselung beeinflußt

werden, da das Kristallgitter eine Diffusionsbarriere für die angreifenden Umgebungsreaktanden darstellt.

Der Einfluß von anorganischen Wirtsmaterialien auf die Photostabilität von Gastspezies ist ein aktuelles und vieldiskutiertes Problem. Es wurde beispielsweise gefunden, dass die Kapselung von Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> in den Superkäfigen von Zeolith Y nicht zu einer wesentlichen Stabilisierung gegenüber einer wäßrigen Lösung der Moleküle führte [112]. Die Photostabilität von Rhodamin B in einer Xerogel Matrix ist jedoch um 2 Größenordnungen gegenüber der Farbstofflösung erhöht [113]. Eine wesentliche Stabilisierung gegenüber einem photooxidativem Abbau wird ebenfalls von Porphyrinen in den Kanälen von AIPO<sub>4</sub>-5 berichtet [3]. Hier wird die erhöhte Photostabilität durch den gehinderten Zutritt von Sauerstoff durch die Wirtsmatrix Außerdem wird eine intrazeolithische Desaktivierung erklärt. des durch Sensibilisierung entstehenden reaktiven Singulett-Sauerstoffs <sup>1</sup>O<sub>2</sub> zu Triplett-Sauerstoff <sup>3</sup>O<sub>2</sub> vermutet [79]. Porphyrine in den Kanälen von AIPO<sub>4</sub>-5 zeigen eine um eine Größenordung erhöhte Photostabilität gegenüber adsorbierten Porphyrinen, die an der äußeren Oberfläche von AIPO<sub>4</sub>-5 untersucht wurden [3,79].

# 2.3.3. Funktionelle optische Eigenschaften von Nanokompositen

Eingelagerte Chromophore in zeolithischen Hohlraumstrukturen ergeben interessante optische Materialien als optische Datenspeicher [114,115] oder als stabilisierte Pigmente [79]. Ein besonderer Impuls für diese Arbeiten zu optischen Molekularsiebanwendungen, die bis dahin ausschließlich auf der Basis von konventionellen Zeolithpulvern durchgeführt wurden, ergab sich durch Experimente Kompositkristallen. Die Untersuchung mit großen nichtlinearer optischer Eigenschaften dieser Nanokomposite [15,16] initiierte vielfältige Forschungsarbeiten zu den speziellen Eigenschaften von optischen Materialien, die auf der Basis einzelner Kristalle realisiert werden können [12,13,14].

Darüber hinaus werden zeolithische Wirt/Gast-Systeme schon lange als potentielle Sensormaterialien [27], insbesondere wegen ihres hohen Oberflächen-zu-Masse-Verhältnisses, der Selektivität und der Temperatur- und Langzeitstabilität, untersucht. Die hochporösen Zeolithmaterialien eignen sich besonders für die Gas-Sensorik, da sie einen guten Kontakt zum Gasstrom gewährleisten. So wurde beispielsweise ein optischer Sensor auf der Basis des Zeolith-Y-gekapselten Farbstoffes Nil Red zur Detektion von organischen Dämpfen [11] beschrieben. Die Kopplung der chemischen Sensitivität des solvatochromen Gast-Moleküls mit der Gestaltselektivität des zeolithischen Wirtsmaterials kann zu einer starken Erhöhung der Selektivität des Sensors führen. Andere molekularsiebbasierende Sensormaterialien nutzen Fluoreszenzlöschprozesse für die Sauerstoffdetektion [116,117].

Die hohe Adsorptionskapazität kann die Sensitivität von zeolithbasierenden Sensoren ebenfalls drastisch erhöhen. Auf der Basis eines dünnen Zeolithfilms, aufgewachsen auf einem piezoelektrischen Element [118] oder aber auf der Basis MFI-Kristalle auf einem AFM-Cantilever [13], einzelner wurden effektive Feuchtigkeitssensoren entwickelt. Bei diesen Anwendungen wurde die hohe Sensitivität mikromechanischen Elemente mit der den herausragenden Adsorptionseigenschaften der zeolithischen Materialien kombiniert. Dank des Fortschrittes in der Erzeugung orientiert wachsender Zeolithschichten [118,119,120], transparenter Zeolith/Polymer-Materialien [52,53,121] und von Silizium-Trägern mit räumlich geordneten Zeolithpartikeln [122] haben sich die Möglichkeiten für die Entwicklung von Sensoren in den letzten Jahren stark erweitert [123].

Für Modelluntersuchungen an künstlichen Antennensystemen bilden organisierte Farbstoffmoleküle in den Kanälen von zeolithischen Mikrokristallen wegen ihrer definierten räumlichen Anordnung ebenfalls interessante Systeme [124-127]. Energie- und Ladungstransfersysteme auf der Basis zeolithgekapselter Chromophore sind besonders im Zusammenhang mit der Solarenergiegewinnung interessant [128]. Die Möglichkeit der intrazeolithischen Ladungstrennung und die Stabilisierung von photochemisch generierten Redox-Paaren konnte im Zeolithen L [129] und in Faujasiten [50,130] demonstriert werden. Effizient lichtsammelnde Nanokristalle von farbstoffbeladenen Zeolithen L zeigen extrem schnellen Energietransfer [131].

Eine wichtige, nichtklassische, optische Zeolithanwendung sind Lasermaterialien, deren Grundlage zeolithische Wirt/Gast-Systeme bilden. Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit der Verwendung organischer laseraktiver Medien für Festkörperlaser auf der Basis von farbstoffdotierten Polymeren [132,133] oder Silicagelen [134,135], deren Vorteil ein weit durchstimmbarer Wellenlängenbereich des Laserlichtes ist. Andererseits hat die Verringerung der Laserdimensionen

interessante Effekte zur Folge, da die Eigenschaften von Mikrolasern auch von der Größe und der Gestalt des Mikroresonators bestimmt werden [136]. Zeolithische Wirt/Gast-Systeme vereinigen beide aktuellen Strategien der neueren Laserentwicklung. Das hexagonale Mikroprisma eines AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalls bildet einen natürlich gewachsenen optischen Ring-Resonator ("wispering-gallery"-Mikroresonator) in dem das von den Gastmolekülen emittierte Licht durch interne Totalreflexion umläuft und über Fehlstellen an den Kristallkanten ausgekoppelt wird. Die organischen Gastmoleküle ermöglichen einen weiten Emissionsbereich des Laserlichtes. Durch Kristallisationseinschluß konnten bislang einige laseraktive, organische Farbstoffe [11,72,73,74,137] in die Kanäle von AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen eingelagert und zeolithische Wirt/Gast-Systeme mit Lasereigenschaften erzeugt werden [12,138].

Wie schon in Kapitel 2.3.1. erwähnt, führt der Einbau polarer Gastmolekülen zu einer dipolaren Orientierung in den Molekularsiebkanälen [9,15,16,99,105,167]. Es ist aus Untersuchungen von molekularsiebgekapselten Molekülen mit hoher Polarisierbarkeit wie z.B. pNA bekannt, dass diese Moleküle orientiert in die eindimensionalen Kanäle des Molekularsiebs AIPO<sub>4</sub>-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 Ordnung (z.B. Frequenzverdopplung) derartiger Nanokomposite sind [9,15,16].

Zu neuen, nichtklassischen optischen Anwendungen können auch photochrome Eigenschaften von Gastmolekülen in zeolithischen Wirtsstrukturen führen. Als Photochromie wird die reversible Phototransformation von organischen Molekülen zwischen zwei Formen bezeichnet, die unterschiedliche Lichtabsorption zeigen [139,140]. Der Begriff aus den griechischen Worten phos ( $\varphi \omega \varsigma$ , Licht) und chroma ( $\chi \rho \omega \mu \alpha$ , Farbe) wurde von Hirshberg 1950 eingeführt [141], das Phänomen selbst wurde bereits im 19. Jahrhundert beschrieben [142]. Eine umfassende Darstellung der Photochromie findet sich in der Monographie "Photochromism" [143].

Für photochrome Prozesse sind lichtinduzierte Änderungen der molekularen Struktur oder der Ladungsverteilung notwendig, die zum Auftreten oder Verschwinden

einzelner Absorptionsbanden im optischen Spektrum führen. In Abhängigkeit von den Mechanismen, die den Absorptionsänderungen zugrunde liegen, unterscheidet man verschiedene Arten der Photochromie. Die Rotation eines Molekülteils um eine Doppel- oder Dreifachbindung bewirkt eine Konfigurationsänderung, die *cis-trans*-Isomerie. Dieser Mechanismus ist mit Absorptionsänderungen verbunden und wird z.B. an Stilbenen [144], Azobenzenen [145] und Thioindigo [146] beobachtet. Photochrome Materialien finden hauptsächlich als Aktinometerfarbstoffe [147] oder Filtermaterialien [148] Verwendung. Sie werden aber auch als molekulare Schalter für einen schaltbaren intramolekularen Energie- oder Ladungstransfer diskutiert, bei denen, je nach Schaltzustand, der Donor-Akzeptor-Energietransfer beeinflußt wird [149]. Auf der Suche nach neuen Materialien für die optische Datenspeicherung finden photochrome Substanzen in der aktuellen Forschung besondere Beachtung, da die Reversibilität der Photoreaktionen mehrfaches Beschreiben und Löschen des Mediums erlaubt und die prinzipielle Verwendbarkeit photochromer Moleküle als Speichermedien schon demonstriert werden konnte [150].

Einige photochrome Systeme, hauptsächlich auf der Basis von cis-trans-Isomerisierungsreaktionen oder Bindungsspaltungen sind auch in den Poren von Molekularsieben worden [151]. untersucht So konnten intrazeolithische photoinduzierte Prozesse in den Faujasit-Käfigen von NaY gefunden werden. Die photochromen Eigenschaften des 6-Nitro-1',3',3'-trimethylspiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolins in Faujasiten entstehen bei der Umwandlung der farblosen Spiroform in die stark gefärbte Merocyaninform durch eine reversible Bindungsspaltung [152,153]. Eine deutliche, wenn auch eingeschränkte intrazeolithische *cis-trans*-lsomerisierung von Olefinen wurde in Faujasiten und in Zeolithen vom Pentasiltyp beobachtet [154]. Die Isomerisierung von trans-Stilben in den kleineren Poren von ZSM-5 war im Gegensatz zu NaY als Wirtsmaterial merklich behindert [155,156,157].

Photochrome Eigenschaften von Kompositmaterialien auf der Basis einer reversiblen *cis-trans*-Isomerisierung von Azofarbstoffen in festen Matrices sind ebenfalls bekannt [139,158]. Auch in den Zeolith-Materialien ZSM-5 [20], Mordenit [159], und in Faujasiten [160,151] sowie im Molekularsieb AIPO<sub>4</sub>-5 [21] konnte ein Isomerisierungsprozeß gezeigt werden. Wie in anderen Medien, existieren auch in den Poren von Molekularsieben zwei Konfigurationen von Azobenzen mit unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften [161,162].

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen optisch schaltbaren Materialien auf der Basis zeolithischer Wirt/Gast-Systeme könnten zur Steuerung von Lichtwegen z.B. in integriert optischen Wellenleiterstrukturen genutzt werden [8,25] oder als schaltbare Membranen auf Zeolithbasis [163] Anwendung finden.

### 3. Experimenteller Teil

### 3.1. Verwendete Wirtsmaterialien

Als anorganische Wirtsmaterialien wurden Molekularsiebkristalle der IUPAC-Strukturtypen AFI, MFI und FAU genutzt. Für Untersuchungen im Hinblick auf optische Anwendungen müssen besondere Anforderungen an die Eigenschaften der Kristalle gestellt werden. Die Arbeiten stützten sich hauptsächlich auf große AIPO<sub>4</sub>-5 und ZSM-5-Kristalle mit einer Länge zwischen 10 µm und 150 µm und NaX-Kristalle mit einem Durchmesser von 20 µm. Diese Zeolith-Materialien wurden größtenteils durch G. Finger [58], J. Kornatowski [58,65,66], I. Girnus und J. Caro [60,61,66] synthetisiert und lagen in guter optischer Qualität, d.h. mit idealem Kristallhabitus, planparallelen Kristallflächen, unstrukturierter Oberfläche und hoher optischer Transparenz im relevanten Spektralbereich zwischen 300 nm und 800 nm, vor.

Allerdings kommt es bei großen Molekularsiebkristallen durch Kristallbaufehler häufig Besonderheiten zu der Kristallstrukturen und der Zugänglichkeit der Molekularsiebporen. Beim Wachstum der hier untersuchten AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalle entstanden oft Kristalldefekte, die nur pyramidenförmige Bereiche zwischen Stirnfläche und Kristallmitte für Gastmoleküle zugänglich machen ("Sanduhrstruktur") [60]. Neben scheinbar perfekten Kristallen und Beladungsprofilen [60] wurde bei einigen Syntheseansätzen auch eine Lochbildung in den Stirnseiten der Kristalle festgestellt [61]. Wegen des Auftretens derartiger Strukturdefekte wurden alle optischen Messungen, auch an visuell homogen beladenen Kristallen, im Bereich des ersten bzw. letzten Kristalldrittels durchgeführt.



# Abbildung 3.1

Darstellung der Meßstelle für die optischen Untersuchungen an einem AIPO<sub>4</sub>-5-Kristall mit typischer Sanduhrstruktur.

Auch die verwendeten großen ZSM-5-Kristalle [65] zeigten oft Kristalldefekte. Sie wiesen häufig die in Abbildung 3.2 dargestellte Verzwillingung auf, die umfassend untersucht und beschrieben ist [66,164].



# Abbildung 3.2

Darstellung der Meßstelle für die optischen Untersuchungen an einem ZSM-5-Kristall mit typischer Zwillingsstruktur (unter Verwendung einer Abbildung aus [66])

In Anbetracht dieses bekannten Strukturdefektes wurden die optischen Messungen an großen ZSM-5-Kristallen generell an den in Abbildung 3.2 gekennzeichneten Meßstellen durchgeführt. Damit waren optische Untersuchungen in gut definierten Bereichen der verzwillingten ZSM-5 Kristalle senkrecht zu den geraden Kanälen des zweidimensionalen Kanalsystems möglich.

# 3.2. Verwendete Farbstoffe und Lösungsmittel

Es wurden hauptsächlich kommerziell erhältliche Farbstoffe verwendet, die ohne gesonderte Reinigung eingesetzt wurden. Spezielle, fluorsubstituierte Azofarbstoffe wurden freundlicherweise von Dr. D. Prescher, Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik e.V. im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Die Herkunft verwendeten Farbstoffe Lösungsmittel der und der für die Flüssigphasenbeladung (1,3,5-Triisopropylbenzol Aceton) sowie der und spektroskopisch reinen Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen ist im Anhang, Tabelle A 3, verzeichnet.

# 3.3. Darstellung der Wirt/Gast-Materialien

Die optische Funktionalität der anorganisch/organischen Hybridmaterialien wurde durch die Einlagerung von organischen Molekülen realisiert (siehe Anhang, Tabelle A 2). Die untersuchten Nanokompositsysteme wurden ausschließlich durch Adsorption von Molekülen aus der Gas- oder der Flüssigphase hergestellt, die der Größe der Molekularsiebkanäle entsprechen.

# 3.3.1. Kalzinierung der Molekularsiebe

Vor der Durchführung der Gas- bzw. Flüssigphasenbeladung erfolgte der Kalzinierungsprozeß zur Entfernung des synthesebedingt eingebauten Templates. Zeolithkristalle Dazu wird die Syntheseform der in Luft in einem gewählten programmgesteuerten Aufheizprogramm im Muffelofen bis zur Endtemperatur ausgeheizt. Im Anschluß an die thermische Behandlung erfolgte im Muffelofen eine langsame Abkühlung der Kristalle auf 50 °C, die zur Erhaltung der optischen Qualität der Kristalle mit schwach strukturierten Kristallflächen und zur Vermeidung von Rißbildungen erforderlich ist. Folgte die Farbstoffbeladung nicht direkt der Kalzinierung sondern zeitlich versetzt, erfolgte unmittelbar vor dem Beladungsprozeß eine Aktivierung der Kristalle zur Entfernung möglicherweise adsorbierten Wassers.

# Tabelle 3.1

Kalzinierungs- und Aktivierungsbedingungen für große Molekularsiebkristalle in Luft.

Zeolith	Kalzinierungsbedingungen			Aktivierungsbedingungen		
	Aufheizraten	Endtemperatur	Haltezeit	Т	р	Zeit
	K/min	°C	h	°C	mbar	h
AFI	0.5	300	3	180-400	< 10 <sup>-3</sup>	10-24
	1	600	6-15			
MFI	0.5	300	0	120-400	< 10 <sup>-3</sup>	6-10
	1	550	2.5-4.5			
FAU				140-330	< 10 <sup>-3</sup>	16

# 3.3.2. Gasphasenbeladung

Die Herstellung der Nanokomposite mit sublimationsfähigen Farbstoffen als Gastmolekülen erfolgte hauptsächlich durch Adsorption aus der Gasphase. Dazu wurden die kalzinierten und aktivierten Molekularsiebkristalle in einer geschlossenen Apparatur mit der Gasphase der organischen Gastmoleküle in Kontakt gebracht. Der unter entsprechenden Bedingungen (Druck, erhöhte Temperatur) nach einer bestimmten Zeit eingestellte Verteilungszustand von festen, gasförmigen und adsorbierten organischen Molekülen ergab eine hohe und homogene Farbstoffbeladung.
## Tabelle 3.2

Bedingungen für die Gasphasenbeladung von großen Molekularsiebkristallen mit organischen Gastmolekülen im evakuierten Glasgefäß (ca. 10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> mbar). (Verzeichnis der verwendeten Gastmoleküle im Anhang, Tabelle A 2)

Wirt	Gast	Farbstoff-Nr.	T/ °C	Zeit/h
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	1	100	4
AIPO <sub>4</sub> -5	pNA	17	110	17
AIPO <sub>4</sub> -5	pNA	17	110	4
AIPO <sub>4</sub> -5	pNDMA	18	110-130	4-14
AIPO <sub>4</sub> -5	pNDMAAB	7	110	5
AIPO <sub>4</sub> -5	DMANS	15	150	24
AIPO <sub>4</sub> -5	DR1	9	120	5.5
AIPO <sub>4</sub> -5	pHNS	16	130	5
AIPO <sub>4</sub> -5	NPNO	21	130	18
AIPO <sub>4</sub> -5	DMABN	19	100-150	4-5
ZSM-5	AB	1	100	4
ZSM-5	pHNS	16	130	5
ZSM-5	pNDMA	18	110	20
ZSM-5	DMANS	15	150	24
ZSM-5	DMABN	19	100	5
Silikalith-1	AB	1	100	4
Silikalith-1	pHNS	16	180	5
FAU	AB	1	70	3-4

# Tabelle 3.3

Beladbarkeit B verschiedener Molekularsiebe mit Azobenzen (AB).

Wirt	Gast	Si/Al	B / %
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	-	8-10
Silicalite-1	AB	$\infty$	3.5
ZSM-5	AB	35	11
ZSM-5	AB	90	1-3
ZSM-5	AB	96	7
NaX	AB	1.5	10

Wie der Tabelle 3.3 zu entnehmen ist, traten erhebliche Unterschiede im Beladungsgrad mit Azobenzen auf.

Die höchsten Werte wurden für AIPO<sub>4</sub>-5 mit einer Beladung von 8-10 Masseprozent erzielt. Bei diesem System mit eindimensionaler Porenstruktur, das in Form großkristalliner hexagonaler Säulen [58] mit hoher optischer Transparenz herstellbar ist, werden in Mikrowellensynthesen etwas kleinere Kristalle [60] als in der optimierten konventionellen Synthese gebildet. Diese Kristalle mit einer durchschnittlichen Kristallgröße von 20  $\mu$ m x 50  $\mu$ m sind jedoch von ausgezeichneter optischer Qualität und sehr gut beladbar. Wir führen das auf das Vorhandensein einer geringen Zahl von Defekten im Kristallgitter zurück.

Für MFI-Zeolithe wurden aus thermogravimetrischen oder UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen Beladungen mit Azobenzen zwischen 1 und 11 Masseprozent gefunden. Die geringe Beladung von Silikalith-1-Kristallen mit Azobenzen war unerwartet, da die maximale Beladung von Silikalith-1 mit Stilbenmolekülen beispielsweise mit ca. 9 Masseprozent angegeben wird [165].

Bei den Untersuchungen an äußerlich perfekten AB/MFI-Kristallen läßt sich jedoch eine Variation der Beladbarkeit in Abhängigkeit vom Si/AI-Verhältnis feststellen. Ein direkter Einfluß der Zahl der sauren Zentren, die vom Si/AI-Verhältnis determiniert werden, ist wenig wahrscheinlich und müßte sich auch in einer genau umgekehrten Tendenz äußern. Der Zusammenhang resultiert wahrscheinlich wiederum aus der Veränderung der Defekthäufigkeit, d.h. Kristalle mit vielen Verwachsungen nehmen weniger Farbstoff auf. Für die Beladung der vorrangig verwendeten ZSM-5-Kristalle mit einem Si/AI-Verhältnis von 90 ergaben sich aus polarisationsabhängigen Absorptionsspektren Konzentrationswerte zwischen 1-3 Masseprozent, die durch unabhängige thermogravimetrische Analysen bestätigt werden konnten.

Vergleichende Untersuchungen erfolgten an NaX als Wirtsmaterial mit isotroper Porenstruktur. Über eine Gasphasenbeladung wurden hohe und homogene Azobenzen-Beladungen erhalten.

#### 3.3.3. Flüssigphasenbeladung

Um den Nachteil der geringen Farbstoffkonzentration in der Gasphase zu umgehen und Molekularsiebkristalle auch mit nichtsublimierbaren Farbstoffen beladen zu wurde die Flüssigphasenbeladung [85] Die können, angewendet. Flüssigphasenadsorption erfolgt aus einer Farbstofflösung unter mehrstündigem Rühren bei 110°-180°C. Als Lösungsmittel wurde das sterisch anspruchsvolle 1,3,5-Triisopropylbenzol gewählt, das wegen seiner Molekülgeometrie und -größe nicht als Koadsorbat im Porensystem der verwendeten AFI- und MFI-Molekularsiebe adsorbiert werden kann. Mit Hilfe der Flüssigphasenbeladung konnte für Gastmoleküle mit höherem Molekulargewicht gegenüber der Gasphasenbeladung eine Zunahme der Adsorbatkonzentration in den Molekularsiebkanälen erzielt werden.

Die Vollständigkeit der Entfernung anhaftender Farbstofflösung und oberflächlich gebundener Farbstoffmoleküle durch die notwendigen Waschschritte wurde in verschiedenen Tests überprüft. So wiesen beispielsweise die UV/VIS-Spektren der Waschlösungen nach fünf Waschschritten keine Farbstoffabsorptionen mehr auf, was auf die vollständige Entfernung nicht eingebauten Farbstoffes hindeutet.

In einem weiteren Test wurde die Effektivität der Waschprozedur durch die Verwendung unkalzinierter Zeolithe überprüft. Die templathaltigen Kristalle, deren Porensystem nicht für Gastmoleküle zugänglich war, wurden mit der Farbstofflösung in Kontakt gebracht und danach mikrospektroskopisch untersucht. Im Anschluß an die übliche Beladungsprozedur bei erhöhter Temperatur, Abtrennen der Zeolithe aus der Farbstofflösung und mehreren Waschschritten mit Aceton, die zur Entfernung von Oberflächenadsorbaten dienten, zeigten die Kristalle bei mikrospektroskopischer Untersuchung keine Absorptionsbanden der Farbstoffle.

Die Beladung aus der Flüssigphase erlaubt neben der optischen Verfolgung des Beladungsvorganges [87] auch die Ermittlung des Beladungsgrades von Zeolithmaterialien über die UV/VIS-spektroskopische Bestimmung der Abnahme der Farbstoffkonzentration in der Beladungslösung. Für die Berechnung der Farbstoffkonzentration aus spektroskopischen Daten, die auf der Anwendung des Lambert-Beer' schen Gesetzes beruht, ist die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten des Farbstoffes im verwendeten Lösungsmittel 1,3,5-Triisopropylbenzol erforderlich. Das prinzipielle Vorgehen zur Bestimmung des Beladungsgrades soll hier am Beispiel einer Beladung von AIPO<sub>4</sub>-5 mit dem Farbstoff p-Nitrodimethylanilin (pNDMA) dargestellt werden. Für pNDMA in 1,3,5-Triisopropylbenzol wurde ein Extinktionskoeffizient von  $\varepsilon$  = 16 200 x 10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup> bestimmt (siehe Anhang, Tabelle A 4). Für die UV/VIS-spektroskopische Bestimmung des Beladungsgrades wurde eine übliche 0.3%-ige Farbstofflösung hergestellt und nach entsprechender spektroskopisch untersucht. Definierte Beladungslösungen Verdünnung mit unterschiedlichem Gehalt an Zeolithkristallen wurden im geschlossenen Gefäß unter siebzehnstündigem Rühren bei 100 °C beladen. Nach dem Abtrennen der Zeolithkristalle wurden von den verbliebenen Beladungslösungen, wiederum nach entsprechender definierter Verdünnung, die Absorptionsspektren aufgenommen. Über die deutliche Abnahme der Extinktionen konnten mit Hilfe des Lambert-Beer' schen Gesetzes die Farbstoffkonzentrationen berechnet werden. Die Farbstoffkonzentration in der Beladungslösung in Abhängigkeit von der eingesetzten Zeolithmenge ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Aus der Differenz zwischen der Farbstoffkonzentration ohne Zeolithzusatz und den Farbstoffkonzentration nach erfolgreicher Beladung unterschiedlicher Zeolithmengen wurde die Beladung B der Proben ermittelt, wie im Anhang, Tabellen A 5 und A 12 dargestellt ist. Die Abweichungen der Meßwerte ohne Zeolitheinsatz spiegeln den Fehler der Methode von ca. 2 % wieder. Das Inset in Abbildung 3.3 zeigt den errechneten Beladungsgrad der pNDMA/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite mit einer durchschnittlichen Beladung von 8.5 Masseprozent.

Zur Kontrolle der Ergebnisses wurde die Probe mit dem höchsten Zeolitheinsatz (Anhang, Tabelle A 5; Probe 1) thermogravimetrisch untersucht. Dabei wurde ein Gesamtmasseverlust von ca. 10.7 % ermittelt (siehe Anhang, Abbildung A 6), wobei im Temperaturbereich < 100 °C eine endotherme Wasserdesorption von ca. 1-1.5 % zu beobachten ist. Der dem Temperaturbereich > 100 °C zugeordnete exotherme Farbstoffverlust korreliert danach gut mit dem durchschnittlichen Beladungsgrad von 8.5 %, der aus den spektroskopischem Untersuchungen erhalten wurde.

Der Beladungsgrad von zeolithischen Wirt/Gast-Materialien ist bislang nur über die

Desorption und das Abbrennen der Gastmoleküle in der Thermogravimetrie oder über indirekte spektroskopische Methoden bestimmt worden, die eine Zerstörung der Kompositmaterialien durch die Freisetzung der Farbstoffe nach Zerstörung des zeolithischen Wirtsgitters [21,166] erfordern. Die spektroskopische Methode zur Bestimmung des Beladungsgrades liefert Aussagen zu den Gesamteigenschaften der Proben und erlaubt nachfolgende Untersuchungen an den hergestellten Wirt/Gast-Materialien.



# Abbildung 3.3

Ermittlung des Beladungsgrades von AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen mit pNDMA durch die spektroskopische Untersuchung der Abnahme der Farbstoffkonzentration  $c_0$  ( $\circ$ ) in der Beladungslösung. Die nach erfolgreicher Beladung unterschiedlicher Zeolithmengen verbliebende Farbstoffkonzentration  $c_{pNDMA}$  ist durch ausgefüllte Symbole ( $\bullet$ ) dargestellt.

Das Inset zeigt den erreichten Beladungsgrad verschiedener Versuche, der mit Hilfe des Lambert-Beer' schen Gesetzes aus spektroskopischen Daten berechnet wurde.

# Tabelle 3.4

Bedingungen für die Flüssigphasenbeladung von großen Molekularsiebkristallen aus Farbstofflösungen in 1,3,5-Triisopropylbenzol. (Verzeichnis der verwendeten Gastmoleküle im Anhang, Tabelle A 2)

Wirt	Gast	Farbstoff-Nr.	Temperatur	Zeit	Farbstoffgehalt
		_	°C	h	%
AIPO <sub>4</sub> -5	Me-AB	2	100	5	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	4,4'-Me-AB	4	105	7	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	MeO-AB	3	110	5	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	pDANAB	7	120	7	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	pHTAB	14	120	7	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	DO 3	6	120	6.5	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	pNDEAAB	8	120	4	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	DO 25	11	120	7	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	DR 13	10	120	7	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	pDATAB	13	120	4	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	DMANS	15	180	3	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	Cou307 <sup>*)</sup>	24	105	7	0.25
AIPO <sub>4</sub> -5	Cou120 <sup>*)</sup>	25	115	7	0.38
AIPO <sub>4</sub> -5	Cou152 <sup>*)</sup>	23	110	5	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	BP(OH) <sub>2</sub>	26	110	5	0.3
AIPO <sub>4</sub> -5	2-NH <sub>2</sub> -Py <sup>*)</sup>	20	115	7	0.4
AIPO <sub>4</sub> -5	PPO*)	22	115	7	0.45
ZSM-5	рААВ	5	120	6.5	0.3
ZSM-5	DO 3	6	120	6.5	0.3
ZSM-5	pDATAB	13	120	4	0.3
ZSM-5	DMANS	15	180	3	0.3
Silikalith-1	pDATAB	13	120	4	0.3
Silikalith-1	DR 1	9	130	5	0.3
Silikalith-1	DMANS	15	130	5	0.3

\*) Spektroskopische Eigenschaften dieser fluoreszenzfähigen zeolithischen Wirt/Gast-Systeme sind im Anhang A 21 und A 22 zusammengestellt.

## 3.4. Probenpräparation für optische Untersuchungen

Die optischen Untersuchungen beladener Zeolithkristalle am Mikroskopspektrometer erfolgten entweder an Kristallschüttungen auf Mikroskopobjektträgern (1 mm) aus Glas bzw. Quarz oder an speziell präparierten Proben. Einzelne Kompositkristalle mit typischem Habitus wurden aus der Gesamtprobe großer Zeolithe ausgewählt und zwischen zwei Mikroskopdeckgläsern, in besonderen Fällen auch zwischen Quarz-Deckgläsern (Herasil 1, 0.2 mm; Heraeus) mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband präpariert. Diese Anordnung ist im Anhang, Abbildung A 7 skizziert. Als Immersionsmittel wurde das Silikonfett NP 13 (Nünchritz) verwendet. Wie in Abbildung 3.4 für ein Präparat aus Glasmaterialien dargestellt, ist das verwendete System im Wellenlängenbereich > 300 nm optisch transparent. Es ist damit für die vorgesehenen optischen Untersuchungen gut geeignet und ermöglicht auch Wiederholungsmessungen und Langzeituntersuchungen durch Einbettung ausgewählter Kristalle.



#### Abbildung 3.4

Polarisationsabhängige UV/VIS-Absorptionsspektren des Systems Mikroskopdeckglas/Silikonfett NP 13/Mikroskopdeckglas.

#### 3.5. Verwendete Geräte und Methoden

#### 3.5.1. Mikroskopie

Die einfachste Methode zur Untersuchung von zeolithischen Wirt/Gast-Materialien ist die Mikroskopie [98]. Schon die Färbung eines Kompositkristalls gibt Hinweise auf den erfolgreichen Einbau von Gastmolekülen, wobei Farbinhomogenitäten oftmals Rückschlüsse auf kristalline Fehlstellen zulassen. Unter dem Mikroskop sind die sogenannten "Sanduhrstrukturen" von AIPO<sub>4</sub>-5 und die Verzwillingung von ZSM-5 Kristallen (siehe Kapitel 3.1) nach einer Farbstoffbeladung eindeutig zu erkennen. Chromophorbeladene Zeolithkristalle zeigen oftmals nahezu die gleiche Farbe wie der ungekapselte Farbstoff. Mit Hilfe von Polarisator und Analysator des verwendeten Mikroskops Optiphot-X-2 mit Halogenbeleuchtung der Firma NIKON konnten auch polarisationsabhängige Effekte sichtbar gemacht werden [98]. Bei Verwendung gekreuzter Polarisatoren des Mikroskops können die doppelbrechenden Eigenschaften von beladenen Zeolithkristallen beobachtet werden [98]. In doppelbrechenden Materialien existieren zwei Brechungsindizes, deren Differenz die Doppelbrechung beschreibt. Zwischen 2 Polarisatoren erscheinen die Kristalle in künstlichen Farben, die durch Interferenz der ordentlichen und der außerordentlichen Lichtwellen hervorgerufen werden, die den Kristall mit unterschiedlicher Phasengeschwindigkeit durchlaufen. Die Doppelbrechung von Molekularsiebkompositen wird stark vom Adsorbatsystem beeinflußt und kann genutzt werden, um die Gastmolekülverteilung visuell zu beurteilen [98,167]. Neben der Untersuchung der polarisationsabhängigen Transmission erlaubt das verwendete NIKON-Mikroskop über eine Auflicht-Fluoreszenz-Einrichtung mit einem 100 W-Xenon-Brenner und entsprechenden NIKON-Filterblöcken (M, UV-2A) ebenfalls die Beobachtung der Fluoreszenz von Nanokompositkristallen.

# 3.5.2. UV/VIS-Mikrospektroskopie

Für die mikrospektroskopischen Untersuchungen an einzelnen chromophorbeladenen Molekularsiebkristallen wurde ein Mikroskopspektrometer UMSP 80 der Firma Carl Zeiss (Oberkochen) mit Quarz-Optik und XY-Kreuztisch verwendet. Die Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 800 nm mit Hilfe einer 75 W-Xenon-Lampe durchgeführt. Das Licht wird durch einen UV-Gitter-Monochromator (240-850 nm, Spaltbreite 5 nm) spektral zerlegt, gegebenenfalls durch drehbare Glan-Polarisatoren polarisiert und durch einen Kondensor Ultrafluar 0.8 (Zeiss) auf die Probe fokussiert. Die Detektion des Transmissionslichtes erfolgte über ein Objektiv 10/0.2 160/0.35 Qu (Zeiss) mit einem Photomultiplier HTV R928.

Das Mikroskopspektrometer UMSP 80 ist ein Einstrahlgerät (Anhang, Abbildung A 8). Dadurch ist für jede Transmissionsmessung die Aufnahme eines Referenzspektrums erforderlich. Quantitative Untersuchungen der Lichtintensität, z.B. für die Bestimmung dichroitischer Verhältnisse, wurden auf Basislinien aus Messungen repräsentativer unbeladener Kristalle Relativmessungen, z.B. bezogen. bei kinetischen Untersuchungen, basieren auf der Messung von Referenzspektren einer transparenten Leerstelle auf dem Objektträger.

# 3.5.3. Fluoreszenz-Mikrospektroskopie

Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen wurden ebenfalls am Mikroskopspektrometer UMSP 80 durchgeführt. Für derartige Untersuchungen bietet das Gerät die Möglichkeit einer Fluoreszenzanregung. Die Auswahl der spektralen Bedingungen ist über eine Filterkassette mit variablen Filterblöcken (siehe Anhang, Tabelle A 9) bei ausgekoppeltem Anregungsmonochromator möglich. Die Detektion der Spektren erfolgte über einen Emissionsmonochromator (360-850 nm, Spaltbreite SSW 15 nm). Für polarisationsabhängige Emissionsmessungen wurden Glan-Polarisatoren verwendet.

Die Emissionsspektren von Zeolithpulverproben (siehe Kapitel 4.2.1) wurden mit einem Spektrofluorometer SPEX Fluorolog-2 (FL112) bei Raumtemperatur in "frontface"-Geometrie aufgenommen, wobei Farb- und Kantenfilter das starke Streusignal unterdrückten. Zur Separation des Streulichtuntergrundes diente der Streupeak der doppelten Anregungswellenlänge. Dazu wurden als Referenz die Spektren von unbeladenen Zeolithen und von Magnesiumoxid vermessen. Nach der Normierung der gemessenen Streu- bzw. Fluoreszenzspektren über die Intensität des unverschobenen Streupeaks konnten die Spektren der unbeladenen Zeolithe zur Abtrennung des Streulichtuntergrundes genutzt werden.

#### 3.5.4. Photochemische Untersuchungen

Bestrahlung der Nanokompositmaterialien erfolgte mit Hilfe der 75W-Die Xenonlampe des Mikroskopspektrometers. Das Anregungslicht wurde über das Kondensorsystem auf den Molekularsiebkristall fokussiert, nachdem es durch eine Blende entsprechend der Kristallgröße eingeschränkt wurde. Die Wellenlängenselektion für die Bestrahlungsexperimente erfolgte, wenn nicht anders angegeben, über den Monochromator mit einer Spaltbreite von 25 nm. Zur der Leistungsdichte Bestrahlungsanordnung Bestimmung der des Mikroskopspektrometers wurde eine kalibrierte Photodiode S1337 (Hamamatsu) bzw. ein Lichtstärkemeßgerät der Firma G.E.R.U.S mit einem für die Wellenlängen 360 nm und 436 nm kalibrierten Meßkopf verwendet.

#### 3.5.5. Thermogravimetrie

Für thermogravimetrische Untersuchungen wurde eine Apparatur von Setaram TG/DTA 92 genutzt. Ca. 10-20 mg der Nanokomposit-Proben wurden in einem Pt-Tiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 1-10 K/min bis 800 °C gegen einen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Standard in normaler Atmosphäre untersucht.

## 4. Optische Charakterisierung großer zeolithischer Nanokomposite

Angeregt durch das wachsende Interesse an der Charakterisierung großer chromophorbeladener Zeolith-Einkristalle für neuartige optische Anwendungen (Kapitel 2.3) wurde im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten mit der UV/VIS-Mikrospektroskopie eine weitere Methode zur Untersuchung der Adsorbatsysteme und der intrazeolithischen Vorgänge erstmals an einzelnen Zeolithkristallen angewandt [170].

Als wichtige Voraussetzung für optische Messungen an Wirt/Gast-Materialien wurde die Absorption unbeladener Molekularsiebkristalle untersucht. Die auftretende Absorption bei Wellenlängen < 300 nm hängt vom Kristalltyp und der Vorbehandlung ab und wird auf das Vorhandensein von Templatresten und Gitterfehlstellen zurückgeführt [64,168]. Die untersuchten Zeolithe zeigen kaum eine Absorption, die längerwellig als 300 nm ist. Damit sind die Molekularsiebe ein gut geeignetes, optisch transparentes, photostabiles Wirtsmaterial, dessen elektronische Struktur nicht durch das sichtbare Licht beeinflußt wird.



#### Abbildung 4.1

Mikrofokus-UV/VIS-Absorptionsspektren einzelner, unbeladener Zeolithkristalle von Typ AFI, MFI und FAU (aus [170]).

## 4.1. UV/VIS-Mikrospektroskopie an einzelnen Kompositkristallen

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebene Beobachtung von anorganisch/organischen Kompositkristallen mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ist eine einfache und sensitive Methode, die Aussagen zur Anordnung der Molekularsiebporen bezüglich der makroskopischen Kristallform und die Bestimmung der Anordnung und der Verteilung organischer Gastmoleküle in den Molekularsiebporen erlaubt [98]. Eine Methode zur Quantifizierung der in Abbildung 4.2 gezeigten, mikroskopisch beobachteten, anisotropen Lichtabsorption ist die polarisationsabhängige UV/VIS-Mikrospektroskopie an einzelnen Nanokompositkristallen [70,170].



## Abbildung 4.2

Darüber hinaus können durch die Mikrokristall-Absorptionsspektroskopie, aufgrund der Korrelation von Absorptionsbanden mit optischen Übergängen zwischen den Energieniveaus, die elektronische Zustände von individuellen Nanokompositkristallen direkt analysiert werden. Polarisationsabhängige Absorptionsund Fluoreszenzspektren liefern wichtige Informationen über die elektronischen Zustände. die Anordnung, die Konzentration, die intermolekularen Wechselwirkungen sowie die Mikroumgebung eingeschlossener funktioneller Moleküle [169,170,171].

Die Anisotropie der Absorption von farbstoffbeladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen im polarisierten Durchlicht eines Polarisationsmikroskops (analog zu [98]). Die Polarisatorstellungen sind durch Pfeile symbolisiert. Im Foto links ist die unpolarisierte Transmission dargestellt.

#### 4.1.1. Polarisationsabhängige Absorption zeolithgekapselter Chromophore

Bei den Messungen von Absorptionsspektren zeolithgekapselter Chromophore mit polarisiertem Licht wird der entscheidende Unterschied zur Absorption organischer Moleküle in isotropen Medien offensichtlich. Die Intensität der Absorptionsspektren ist stark von der Polarisation des verwendeten Lichtes abhängig [70,170]. Die Anisotropie der Absorption ist das auffallendste Ergebnis polarisationsabhängiger UV/VIS-spektroskopischer Untersuchungen großer zeolithischer Nanokompositkristalle. Sie resultiert aus der Ausrichtung der Gastmoleküle durch die Wirtsstruktur und ist mit den mikroskopischen Beobachtungen (z.B. in Abbildung 4.2) konsistent.

Die optische Anisotropie eines Methylazobenzen-beladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalls, mit starker Absorption parallel zu den geraden Kanälen eines AIPO<sub>4</sub>-5 Kristalls  $E_{\parallel}$  und einer schwachen Absorption  $E_{\perp}$  senkrecht dazu, ist in der Abbildung 4.3a gezeigt. Diese Beobachtung zeigt die hochgradige Ausrichtung der stabförmigen Gastmoleküle bezüglich der Molekularsiebporen entlang der Kristalllängsachse. Zum Vergleich sind die Absorptionsspektren von NaX-gekapseltem Azobenzen dargestellt, die ebenfalls unter Verwendung von horizontal bzw. vertikal polarisiertem Licht aufgenommen wurden. Da es sich bei NaX um ein zeolithisches Wirtsmaterial mit einer dreidimensionalen Käfigstruktur handelt, in dem sich keine Ordnung der Gastmoleküle in Bezug auf die makroskopische Kristallstruktur ausbildet, ist hier eine nahezu polarisationsunabhängige Absorption festzustellen.



## Abbildung 4.3

UV/VIS-Absorptionsspektren von Azofarbstoffen in einem (a) anisotropen bzw. (b) einem isotropen zeolithischen Wirtsgitter (analog zu [70,170]). Die Messungen erfolgten mit horizontal (—) bzw. vertikal (••••) polarisiertem Licht. Für AIPO<sub>4</sub>-5 entsprechen diese Polarisationsrichtungen Messungen parallel (||) und senkrecht ( $\perp$ ) zur hexagonalen z-Achse des Kristalls. a) 4-Methylazobenzen (Me-AB) in AIPO<sub>4</sub>-5.

b) Azobenzen (AB) in den Käfigen von NaX.

Die anisotrope Lichtabsorption, die an Zeolithen mit Kanalstruktur gemessen wurde, resultiert in geringen Werten für das dichroitische Verhältnis

$$D = E_{\perp}(\widetilde{v}) / E_{\parallel}(\widetilde{v}), \qquad (1)$$

die weiter unten in den Tabellen 4.1 und in Tabelle 4.2, Kapitel 4.1.3 aufgeführt sind. In der isotropen Käfigstruktur des Zeolithen NaX liegt das dichroitische Verhältnis *D*, wegen des Fehlens einer makroskopischen Ausrichtung der Farbstoffmoleküle, dagegen bei nahezu 1 (Tab. 4.1).

Ein wichtiges Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen mit polarisiertem Licht war die Beobachtung, dass außer den Intensitätsunterschieden zwischen den Absorptionsspektren keine polarisationsabhängigen Bandenformen oder Bandenverschiebungen gemessen werden konnten [170]. Das dichroitische Verhältnis D, das die Polarisationsabhängigkeit der Absorption beschreibt, erweist sich als wellenlängenunabhängig. Abbildung 4.4 zeigt das über die gesamte Absorptionsbande nahezu konstante dichroitische Verhältnis der Hauptabsorption eines pNDMA/AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalls entsprechend Gleichung (1) berechnet wurde.



#### Abbildung 4.4

Polarisationsabhängige Absorptionsspektren geordneter 4-Nitro-4'dimethylamino-azobenzen-(pNDMA)-Gastmoleküle in Kanälen den von AIPO<sub>4</sub>-5 (—) und das dichroitische Verhältnis D der Hauptabsorptionsbande (0000)(aus [70,170]). Als Referenzspektrum wurde das Absorptionsspektrum eines unbeladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalls verwendet (••••).

Das Fehlen von polarisationsabhängigen Bandenverschiebungen und die daraus resultierende Wellenlängenunabhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses rechtfertigt eine Beschreibung der hier untersuchten zeolithischen Wirt/Gast-Materialien mit Hilfe des "oriented-gas"-Modells (OGM) [172,173]. Das OGM beschreibt in einfacher Näherung die Eigenschaften makroskopischer molekularer Systeme, die mit Einschränkungen der Orientierung der Spezies verbunden sind, als Überlagerung der molekularen Eigenschaften. Das System wird durch die einzelnen Moleküle und ihre Orientierung bestimmt und intermolekulare Wechselwirkungen

bleiben weitgehend unberücksichtigt. Für die Gastmoleküle in Molekularsiebkanälen kann ein einfaches uniaxiales Orientierungsmodell angenommen werden, bei dem die Moleküle mit einem mittleren Winkel  $\varphi$  zur Kanallängsachse (z-Achse) geneigt und bezüglich der x- und y-Achse isotrop verteilt sind.

Die Beschreibung der zeolithischen Nanokomposite, als dispergierte Einzelmoleküle im Zeolithgitter mit vernachlässigbarer intermolekularer Wechselwirkung, vereinfacht die Interpretation von Absorptionseigenschaften der Wirt/Gast-Materialien wesentlich. So ermöglicht die Auswertung der anisotropen Lichtabsorption Aussagen zur Anordnung der Gastmoleküle und erlaubt die quantitative Bestimmung der intrazeolithischen Gastkonzentration, wie in den Kapiteln 4.1.2 bzw. 4.1.3 näher ausgeführt wird.

Mit Hilfe der UV/VIS-Mikrospektroskopie konnte eine Vielzahl von Wirt/Gast-Materialien mit unpolaren und polaren organischen Gastmolekülen, vorrangig in den Poren von großen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen, untersucht werden [86]. In Hinblick auf die Erzeugung von Materialien mit nichtlinearen und photoschaltbaren optischen Eigenschaften interessierten besonders die spektroskopischen Eigenschaften zeolithgekapselter donor-akzeptor-substituierter Benzene, Stilbene und Azobenzene (Schema 1, Tabelle 4.2, Kapitel 4.1.3).

## Schema 1



X,Y: CH, N R,R',R'': siehe Tabelle 4.2, Kapitel 4.1.3

Die spektroskopische Untersuchung unpolarer Gastmoleküle ergab, dass ein Wechsel des zeolithischen Wirtsmaterials und die damit verbundene Variation der Umgebungseigenschaften wie Geometrie, intrazeolithische Acidität und Hydrophilie bzw. Hydrophobie nur geringe Änderungen der UV/VIS-Spektren der Moleküle

bewirkt, wie in Tabelle 4.1 am Beispiel von zeolithgekapseltem Azobenzen dargestellt ist.

#### Tabelle 4.1

Spektroskopische Eigenschaften von Azobenzen/Molekularsiebkompositen, das dichroitische Verhältnis D und der mittlerer Orientierungswinkel  $\varphi$  (siehe Kapitel 4.1.2) zwischen der Gastmoleküllängsachse und der Richtung der Molekularsiebkanäle (analog zu [71,170]).

Wirt	Gast	$\lambda_{ m max}^{\pi\pi^*}$	$\lambda_{\max}^{n\pi^*}$	D	φ
	_	nm	nm		
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	318	410	0.216	33°
ZSM-5	AB	314	416	0.266	36°
Silicalite-1	AB	~310	440	0.085	22°
NaX	AB	320	408	0.974	-

Die spektroskopischen Eigenschaften von polaren zeolithgekapselten Chromophoren in geringer intrazeolithischer Konzentration sind in Abbildung 4.5 und Tabelle 4.2, Kapitel 4.1.3 dargestellt. Form und Lage der Absorptionsbanden der inkorporierten Chromophore zeigen relativ große Ähnlichkeit mit den literaturbekannten Absorptionsspektren in isotropen polaren, protischen Medien. In Abbildung 4.5 sind zum Vergleich die Absorptionsspektren in Ethanol dargestellt [86].

Die erstmals für Untersuchungen an einzelnen farbstoffdotierten Zeolith-Mikrokristallen verwendete UV/VIS-Mikrospektroskopie ergänzt wirkungsvoll die üblicherweise durchgeführte Pulvermessung der diffusen Reflektion im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich, die nur polarisationsunabhängige Informationen zu den Gesamteigenschaften von Zeolithpulvern liefert. Die Mikrospektroskopie ist besonders dazu geeignet, einzelne Zeolithkristalle mit einer Beladung im niedrigen Konzentrationsbereich zu charakterisieren.

Für alle, in Tabelle 4.2, Kapitel 4.1.3 dargestellten, eingelagerten Farbstoffe wurde mit Hilfe der polarisationsabhängigen UV/VIS-Mikrospektroskopie eine deutliche Anisotropie der Lichtabsorption gefunden.



## Abbildung 4.5

Polarisationsabhängige Absorptionsspektren von Azofarbstoff/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositen (—). Die Symbole  $\parallel$  und  $\perp$  kennzeichnen die Polarisation des Lichtes parallel bzw. senkrecht zur hexagonalen Achse der AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalle. Zum Vergleich sind die Spektren der Farbstoffe in Ethanol dargestellt (- - - ) (analog zu [ 86]).

#### 4.1.2. Anordnung von Gastmolekülen

Bei Gültigkeit des "oriented-gas"-Modells (Kapitel 4.1.1) für zeolithische Wirt/Gast-Materialien sind die polarisationsabhängigen Absorptionsspektren Projektionen der molekularen Absorption. Damit können die polarisationsabhängig auftretenden Intensitätsunterschiede für die quantitative Bestimmung der Orientierung der Gastmoleküle herangezogen werden [101,170]. Wenn im betrachteten Spektralbereich nur ein Übergangsmoment mit einer Polarisation in Richtung der Gastmoleküllängsachse relevant ist. kann der Neigungswinkel Ø der Adsorbatmoleküle bezüglich der eindimensionalen Molekularsiebporen von AIPO<sub>4</sub>-5 aus dem dichroitischen Verhältnis D mit Hilfe der Beziehung

$$\tan^2 \varphi = 2D \tag{2}$$

berechnet werden [101,170]. Für donor-akzeptor-substituierte Gastmoleküle in AlPO<sub>4</sub>-5 wurden aus den gemessenen anisotropen UV/VIS-Spektren mittlere Orientierungswinkel zwischen  $\varphi = 9^{\circ}$  und 26° bestimmt (Tabelle 4.2, Kapitel 4.1.3), die eine nahezu perfekte Ausrichtung der Gastmoleküle in den Poren von Molekularsieben demonstriert. Der berechnete Neigungswinkel  $\varphi = 19^{\circ}$  von pNA in AlPO<sub>4</sub>-5-Kanälen befindet sich in guter Übereinstimmung mit Werten von  $\varphi = 12^{\circ}$  aus IR-spektroskopischen Untersuchungen [101] und den Ergebnissen aus Raman-Messungen an schwach beladenen Zeolithkristallen, die eine Abweichung der Molekülängsachse von der Kanalrichtung von  $\varphi = 16^{\circ}$  ergaben [110].

#### 4.1.3. Bestimmung der Gastkonzentration in Einzelkristallen

Die polarisationsabhängige UV/VIS-Mikrospektroskopie bietet ebenfalls die Möglichkeit der Bestimmung der Gastkonzentration einzelner Kristalle [170]. Bisher war über destruktiven Methoden nur die Gesamtkonzentration einer Probe zugänglich, die stark von den Eigenschaften einzelner Kristalle abweichen kann. Bei Gültigkeit des einfachen Orientierungsmodells für Gastmoleküle in Molekularsiebkanälen (siehe Kapitel 4.1.1) kann eine fiktive isotrope Absorption aus den polarisationsabhängigen Absorptionsspektren entsprechend

$$3E_{iso}(\widetilde{\nu}) = E_{\parallel}(\widetilde{\nu}) + 2E_{\perp}(\widetilde{\nu})$$
(3)

berechnet werden [173].

Mit Hilfe dieses Absorptionswertes und unter Verwendung von Extinktionskoeffizienten  $\mathcal{E}_{iso}(\widetilde{v})$ , die in isotropen Medien gemessen wurden, kann aus den optischen Spektren schwach beladener Kristalle der Beladungsgrad ermittelt werden. Die Gastmolekülkonzentrationen  $c_{Gast}$  der untersuchten Kompositsysteme können über das hier gültige Lambert-Beer' sche Gesetz

$$E_{iso}(\widetilde{V}) = \log(\frac{I_0}{I})_{\widetilde{V}} = \mathcal{E}_{iso}(\widetilde{V}) \cdot \mathcal{C}_{Gast} \cdot d$$
(4)

berechnet werden. Die Schichtdicken d, deren Berechnungen im Anhang, Abbildung A 10 und Tabelle A 11, dargestellt sind, werden durch die Dimensionen der regulären Kristalle bestimmt. In Tabelle 4.2 sind die Resultate der Berechnung der Farbstoffkonzentrationen aus UV/VIS-mikrospektroskopischen Untersuchungen zusammengestellt. Nach Umrechnung der intrazeolithischen Gastkonzentrationen  $c_{Gast}$  (siehe Anhang A 12) ergaben sich Beladungsgrade von AIPO<sub>4</sub>-5-Kristallen zwischen 0.1 und 0.37 Masseprozent, die mit der Modellannahme des "oriented-gas"-Modells konsistent sind.

#### Tabelle 4.2

Spektroskopische Eigenschaften und Anordnung donor-akzeptor-substituierter Gastmoleküle mit den Strukturen I bzw. II (Schema 1, Kapitel 4.1.1) in AIPO<sub>4</sub>-5-Kanälen.

Die Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$ , das dichroitische Verhältnis D und der mittlere Orientierungswinkel  $\varphi$  zwischen der Moleküllängsachse verschiedener Gastmoleküle und der Richtung der Molekularsiebpore sowie der Beladungsgrad B wurden, analog zu [71,170], aus polarisationsabhängigen UV/VIS-Spektren bestimmt.

Struktur	X,Y	R	R'	R"	В	$\lambda_{ m max}$	D	φ
					%	nm		
Ι	Ν	-H	-NH <sub>2</sub>	-H	0.37	486	< 0.025	<13°
Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	-H	0.17	490	0.019	11°
Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	0.27	507	0.018	11°
Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	$-N(C_2H_5)_2$	-H	0.13	509	0.013	10°
Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	$-N(C_2H_5)(C_2H_4OH)$	-H	0.26	514	0.056	18°
Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	$-N(C_2H_5)(C_2H_4OH)$	-Cl	0.23	512	0.012	9°
Ι	Ν	$-CF_3$	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	0.3	501	0.056	18°
Ι	Ν	$-CF_3$	-OH	-H	0.21	347	0.027	13°
Ι	СН	-NO <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	0.15	352	0.051	18°
Ι	СН	-NO <sub>2</sub>	-OH	-H	0.1	390	0.045	16°
II	-	-CN	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	0.1	295, 365	< 0.1	<26°
II	-	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	-	0.14	370	0.06	19°
II	-	-NO <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	0.17	415	0.04	16°

#### 4.1.4. Doppelbrechung von Nanokompositkristallen

Der wellenlängen- und polarisationsabhängige Brechungsindex ist ein relevanter Materialparameter für optisch funktionale Systeme. Klassische Methoden zur Messung der Brechungsindizes von Kristallen wie die Immersionsmethode, die Interferenzmikroskopie und die Ellipsometrie eignen sich auch für Zeolithkristalle [174], jedoch nur bedingt für Molekularsiebkomposite. Für die Bestimmung der Doppelbrechung beladener und unbeladener AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalle wurde eine spezielle Mikrokristallprismenmethode [85] entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit wird eine alternative spektroskopische Möglichkeit zur Bestimmung der Doppelbrechung beschrieben, die erstmals zur Charakterisierung einzelner zeolithischer Kompositkristalle angewendet wurde [17]. Sie basiert auf mikrospektroskopischen UV/VIS-Messungen von Zeolithkristallen zwischen zwei Polarisatoren. Bei diesen Transmissionsmessungen (Abbildung 4.6a) einzelner beladener Kristalle werden oszillierende Kurven gemessen, die aus der Interferenz unterschiedlich polarisierter Teilwellen resultieren.



## Abbildung 4.6

Spektroskopische Bestimmung der Doppelbrechung eines Azobenzenbeladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Mikrokristalls (analog zu [17]).

a) Transmission (—) zwischen zwei parallelen Polarisatoren sowie die Transmission  $T_{sample}$  (—) bei einer Messung mit polarisiertem Licht parallel zur Richtung der geraden Kanälen des AIPO<sub>4</sub>-5-Wirtsgitters.

b) Aus den Transmissionsspektren berechnete Doppelbrechung n'.

Die Transmission der doppelbrechenden Zeolithkristalle zwischen zwei Polarisatoren hängt von der Verschiebung der ordentlich polarisierten Wellen relativ zur außerordentlichen Lichtwelle und der daraus entstehenden Phasenverschiebung  $\delta$ im Kristall ab. Für die Beobachtung dieses Phänomens muß der Kristall einen von 0° und 90° verschiedenen Winkel  $\alpha$  mit den Polarisatorrichtungen bilden, wobei ein maximaler Effekt für  $\alpha$  =45° erreicht wird. Bei Verwendung paralleler Polarisatoren werden Maxima der Transmission erreicht, wenn  $\delta$  = 2m $\pi$  ist (m = 0,1,2,..) und Minima, wenn  $\delta$  = (2m+1) $\pi$  (m = 0,1,2,..) ist. Die Phasenverschiebung  $\delta$  ergibt eine Transmission  $T_{\alpha}^{\parallel}$  von

$$T_{\alpha}^{\parallel} = T_{sample} - \frac{\Delta T}{2} (1 - \cos \delta), \qquad (5)$$

wobei die maximale Transmission  $T_{sample}$  durch den zu untersuchenden Kompositkristall bestimmt wird. Dieser Wert kann separat oder aus den Extremwerten des Transmissionsspektrums bestimmt werden. Ebenso kann, bei bekanntem Winkel  $\alpha$  zwischen den Polarisatorrichtungen und der Kristalllängsachse (z-Achse), aus diesen Spektren die Transmissionsänderung  $\Delta T$  entsprechend

$$\Delta T = T_{sample} \sin^2(2\alpha) \tag{6}$$

ermittelt werden. Für die Gleichung (5) existieren mehrere Lösungen. Die in Abbildung 4.6b dargestellte Doppelbrechung basiert auf der Annahme, dass die im Wellenlängenmeßbereich von 450 - 800 nm beobachteten Transmissionsmaxima einem Wirken der Kristalle als Verzögerungsplatte nullter Ordnung entsprechen. Diese Annahme wird durch eine normale, monoton fallenden Dispersion der errechneten Doppelbrechungskurven außerhalb des Absorptionsgebietes unterstützt. Testauswertungen mit der Annahme einer höherer Ordnung führten zu Doppelbrechungskurven, die einen monoton wachsenden Verlauf mit der Wellenlänge zeigten. Die Annahme der niedrigsten Interferenzordnung war für die Mehrzahl der vermessenen Zeolithkristalle erfüllt. Nur bei einzelnen, dicken Kristallen starker Doppelbrechung mußten höhere Interferenzordnungen angenommen werden. Aus der Phasenverschiebung  $\delta$  und dem Lichtweg l, kann über die Beziehung

$$\delta = 2\pi \cdot l \cdot n' / \lambda \tag{7}$$

die wellenlängenabhängige Doppelbrechung

$$n' = n_e - n_o \tag{8}$$

errechnet werden.

Aus den oszillierenden Transmissionsspektren einzelner Zeolithkristalle zwischen zwei Polarisatoren kann die Doppelbrechung n' mit einer Genauigkeit von ±0.002 bestimmt werden. Dieser Fehler resultiert hauptsächlich aus dem Fehler der Dickenbestimmung der Kristalle (siehe Anhang, Tabelle A 11). Die hier dargestellte spektroskopische Methode der Bestimmung der Doppelbrechung spielt für die nachfolgenden, besonders die kinetischen Untersuchungen an zeolithischen Wirt/Gast-Materialien eine wichtige Rolle. Die Doppelbrechungsmessungen erfolgen außerhalb des Absorptionsgebietes der Kristalle, was für die untersuchten photosensitiven Materialien entscheidende Vorteile mit sich bringt (siehe Kapitel 5.2.2.1.).

# 4.1.5. Matrixabhängige spektroskopische Eigenschaften von Gastmolekülen

Die optischen Eigenschaften von Wirt/Gast-Materialien werden sowohl von der Orientierung als auch von den elektronischen Zustände der adsorbierten Gastmoleküle bestimmt. Aus UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen an Mikrokristallen [17,86,175] können neben Hinweisen auf die molekulare Orientierung bezüglich der Poren der zeolithischen Wirtsmaterialien auch Informationen über die Mikroumgebung der eingeschlossenen funktionellen Moleküle und intermolekulare Wechselwirkungen gewonnen werden, die sowohl die Position als auch die Intensität Absorptionsbanden beeinflussen. Charakteristische, der matrixabhängige, spektroskopische Eigenschaften werden beispielsweise bei substituierten Azo-Chromophoren gefunden, die nach H. Rau [145], als Azobenzen-Typ-, Pseudostilben-Typ- oder Aminoazobenzen-Typ-Farbstoffe klassifiziert werden.

Azobenzen-Typ-Moleküle wie AB, Me-AB oder MeO-AB zeigen eine intensive kurzwellige  $\pi\pi^*$ -Bande und einen sehr intensitätsschwachen niederenergetischen n $\pi^*$ -Übergang mit nahezu lösungsmittelunabhängigen Bandenpositionen.

Dieses charakteristische Absorptionsmuster wurde auch bei der in Abbildung 4.7 gezeigten mikrospektroskopischen Untersuchung von zeolithgekapseltem Azobenzen in großen Kristallen von AIPO<sub>4</sub>-5 beobachtet.



## Abbildung 4.7

UV/VIS-Spektren von Azobenzen in verschiedenen Lösungsmitteln (offene Symbole) und mikrospektroskopische UV/VIS-Absorption eines AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalls (-•-•-•).

Im Gegensatz zu Azobenzen-Typ-Molekülen sind Aminoazobenzen-Typ [145,161] und donor-akzeptor-substituierte Moleküle vom Pseudostilben-Typ [161] durch eine langwellige  $\pi\pi^*$ -Absorption gekennzeichnet. Die Reihenfolge der n $\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zustände auf der Energie-Skala ist gegenüber den Azobenzen-Typ-Molekülen vertauscht. Der steigende charge-transfer-Charakter dieser Bande führt zu einer

starken Abhängigkeit der Bandenposition von der Polarität des Lösungsmittels. Das in Abbildung 4.8 dargestellte UV/VIS-Spektrum des donor-akzeptor-substituierten Farbstoffes 4-Nitro-4'-diethylaminoazobenzen (pNDEAAB) in der festen Matrix von AIPO<sub>4</sub>-5-Kanälen zeigt ebenfalls die typische  $\pi\pi^*$ -Absorption, die gegenüber den Spektren in unpolaren Lösungsmitteln eine bathochrome Verschiebung aufweist. Dieses Ergebnis deutet auf eine polare, protische Umgebung der Gastmoleküle hin, die nicht durch das AIPO<sub>4</sub>-5-Wirtsgitter erklärt werden kann. Als Ursache für dieses Verhalten wird der hydrophile Charakter des Molekularsiebs AIPO<sub>4</sub>-5 vermutet. Die spektroskopischen Eigenschaften der adsorptiv eingebrachten Azofarbstoffe werden wahrscheinlich hauptsächlich durch die polare Umgebung koadsorbierter Wassermoleküle in den Molekularsiebkanälen bestimmt.



#### Abbildung 4.8

Lösungsmittelabhängige Verschiebung der UV/VIS-Spektren von 4-Nitro-4'diethylaminoazobenzen (pNDEAAB) (offene Symbole) und mikrospektroskopische UV/VIS-Absorption eines AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalls (-•-•-•).

## 4.2. Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Nanokompositen

Wie die Absorptionsbanden korrespondieren auch Fluoreszenzbanden direkt mit optischen Übergängen zwischen den elektronischen Zuständen, die von der Struktur, der Geometrie und der Symmetrie der Moleküle beeinflußt werden und starke Abhängigkeiten von Umgebungsparametern zeigen. Über Fluoreszenzmessungen an Nanokomposit-Mikrokristallen können Hinweise auf elektronische Zustände, intermolekulare Wechselwirkungen und auf Umgebungseinflüsse der zeolithgekapselten organischen Spezies erhalten werden [128,131,169,171].

## 4.2.1. Intrazeolithische Flexibilität von p-N,N-Dimethylaminobenzonitril

Das donor-akzeptor-substituierte Molekül p-N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) zeigt nach Einlagerung in die Poren von Molekularsieben nichtlineare optische Eigenschaften [16]. Aufgrund dieser Besonderheit waren spektroskopische Untersuchungen des Kompositsystems von besonderem Interesse [169,171].

DMABN ist für seine charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften bekannt. Umgebungsänderungen werden sensitiv in den elektronischen Zuständen widergespiegelt, wodurch das Molekül als Sonde für die Aufklärung der Mikroumgebung in Zeolithen genutzt werden kann [176].

DMABN zeigt spezielle Fluoreszenzeigenschaften, die in unpolaren Lösungsmitteln durch eine breite Emission bei 350 nm gekennzeichnet sind. In polaren Lösungsmitteln tritt nach Anregung in die  ${}^{1}L_{a}$ -Bande zusätzlich zur normalen B-Fluoreszenz eine langwellig verschobene anomale A-Fluoreszenz mit einer Bande zwischen 420 und 600 nm auf [177]. Ein weithin akzeptiertes Modell für die duale Fluoreszenz donor-akzeptor-substituierter Moleküle in polarer Umgebung liefert die "twisted-intramolecular-charge-transfer-(TICT)-Theorie [178,179].



#### Abbildung 4.9

Schematische Darstellung der Energiezustände des Moleküls DMABN (aus [169]).

Das TICT-Modell erklärt die anomale langwellige  ${}^{1}L_{a}$ -Fluoreszenz durch die Fähigkeit der Moleküle, eine emittierende, verdrillte, hochpolare Konformation auszubilden. Simultan wird auch die normale kurzwellige Emission der planaren Moleküle beobachtet. Die Bildung von TICT-Zuständen, die sich auch in rigiden Matrices zeigt [180,181], weist neben der deutlichen Lösungsmittelabhängigkeit auch eine charakteristische Polarisation der verschiedenen Banden auf. Nach einer Anregung in die  ${}^{1}L_{a}$ -Bande besitzt die A-Fluoreszenz in Lösung eine positive Polarisation, die größer ist als die Polarisation der normalen B-Fluoreszenz, P(A) > P(B). Die B-Emission ist mit einer Symmetrieänderung verbunden und damit depolarisiert. Sie wird dem lokal angeregten  ${}^{1}L_{b}$ -Zustand (LE) zugeordnet. Im Rahmen des TICT-Models resultiert die rotverschobene anomale längspolarisierte A-Fluoreszenz aus dem hochpolaren, verdrillten TICT-Zustand mit der gleichen Symmetrie wie  ${}^{1}L_{a}$  [182].

Aus Fluoreszenzmessungen molekularsiebgekapselter DMABN-Moleküle, die aus Intensitätsgründen an Zeolithpulvern durchgeführt wurden, sollten Erkenntnisse darüber erhalten werden, ob das geordnete Adsorbatsystem, das sich in den Poren von Molekularsieben ausbildet, eine Verdrillung von Substituenten und die Ausbildung eines polaren, emittierenden Zustandes der Moleküle erlaubt.

Für die Interpretation der Messungen sind Informationen zur Polarisation der

Absorptionsbande der inkorporierten Moleküle erforderlich, die über polarisationsabhängige Absorptionsmessungen an einzelnen DMABN-beladenen Zeolithkristallen zugänglich sind. Diese UV/VIS-mikrospektroskopischen Messungen zeigen [169,171], dass die Absorption im Spektralbereich zwischen 280 und 300 nm parallel zur Richtung der geraden Molekularsiebkanäle erfolgt. Da stabförmige Moleküle in den Molekularsiebkanälen hochgradig ausgerichtet sind (siehe Kapitel 4.1.2), kann gefolgert werden, dass fast ausschließlich Licht absorbiert wird, das parallel zur Moleküllängsachse schwingt. Da dies dem  ${}^{1}L_{a}$ -Zustand entspricht, kann bei Verwendung von Anregungslicht der Wellenlänge 280 nm eine fast ausschließliche Anregung der Fluoreszenz durch Einstrahlung in die  $L_{a}$ -Bande mit einer Polarisation parallel zur Donor-Akzeptor-Achse angenommen werden.

Aus dem in Abbildung 4.10 dargestellten Fluoreszenzspektrum von DMABN in Silikalith-1-Kanälen wird ersichtlich, dass auch die zeolithgekapselten donorakzeptor-substituierten Moleküle eine duale Fluoreszenz zeigen. In den Poren von MFI-Zeolithen werden 2 Banden A und B mit Wellenlängen  $\lambda_A > \lambda_B$  gemessen [169,171]. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in polarer Lösung ergab die Analyse des relativen Polarisationsgrades

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$$
(9)

jedoch eine Polarisation P(A) < P(B) der Fluoreszenzbanden.

In allen untersuchten Molekularsieben [169,171] ist die kurzwellige Fluoreszenz (B) mit Werten bis zu P = 0.25 positiv polarisiert, die langwellige Emission A zeigt nur eine schwache Polarisation (0.1 > P > -0.1). Bei Einstrahlung in die  ${}^{1}L_{a}$ -Bande mit einem Übergangsdipolmoment parallel zur Moleküllängsachse muß somit die B-Emission aus einem elektronischen Zustand mit der gleichen Symmetrie wie  ${}^{1}L_{a}$  erfolgen, da mit der B-Fluoreszenz keine Symmetrieänderung der angeregten Zustände verbunden ist. Die A-Fluoreszenz ist depolarisiert und kann damit nicht auf den  ${}^{1}L_{a}$ -Zustand zurückzuführen sein.



#### Abbildung 4.10

*Fluoreszenzspektrum* nach Anregung mit 280 nm (—) *und Polarisationsgrad P* (·····) *von p-N,N-Dimethylaminobenzonitril in Silikalith-1 (aus [169]).* 

Zur Interpretation dieser Ergebnisse werden zwei angeregte Zustände der DMABN-Moleküle vorgeschlagen, aus denen die beiden Hauptbanden resultieren. Die niederenergetische A-Fluoreszenz wird einer Emission aus den niedrigsten angeregten  ${}^{1}L_{b}$ -Zustand zugeordnet. Da mit dem internal-conversion-Prozeß  ${}^{1}L_{a}$ - $>{}^{1}L_{b}$  eine Symmetrieänderung verbunden ist, muß diese Bande unpolarisiert sein. Die polarisierte B-Fluoreszenz wird einer Emission aus dem  ${}^{1}L_{a}$ -Zustand zugeordnet, die aber auch durch andere Annahmen (Aggregation [176], Excimerenbildung, unterschiedliche intrazeolithische Adsorptionsstellen der Moleküle) erklärt werden könnte.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass das Deaktivierungsverhalten von DMABN durch den Einbau in Zeolithkanäle stark verändert wird. Trotz einer zweibandigen Emission der zeolithgekapselten DMABN-Moleküle kann dies nicht mit einer dualen Fluoreszenz auf der Grundlage des TICT-Models erklärt werden. Im Gegensatz zum Verhalten in Lösung können intrazeolithische Wechselwirkungen die Konformation der einzelnen DMABN-Moleküle stabilisieren und die Verdrillung der gekapselten DMABN-Moleküle verhindern, was zu einer Unterdrückung des TICT-Prozesses führen kann [169,171].

Die polarisationsabhängigen Fluoreszenzmessungen von DMABN in der begrenzten Geometrie von Molekularsieben wurden hier ausschließlich im Rahmen des TICT-Modells diskutiert [169,171]. Eine weitergehende Interpretationen der Ergebnisse lassen die bisherigen Untersuchungen nicht zu, zumal der genaue charge-transfer-Mechanismus donor-akzeptor-substituierter Moleküle trotz intensiver Forschungsarbeiten stark kontrovers diskutiert wird [183-186].

#### 4.2.2. Untersuchungen zur intrazeolithischen Mikropolarität

Die Einlagerung und spektroskopische Untersuchung von speziellen Fluoreszenzsondenmolekülen in den Kanälen von Molekularsieben, die eine charakteristische Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionseigenschaften von den Umgebungsparametern zeigen, kann zu interessanten Informationen über die internen Eigenschaften der Wirtsmaterialien führen. Das Sondenmolekül 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (BP(OH)<sub>2</sub>) wurde in die Poren des Molekularsiebes AIPO<sub>4</sub>-5 mit dem Ziel eingelagert, die intrazeolithische Mikroumgebung des Gastmoleküls zu untersuchen [194].

BP(OH)<sub>2</sub> ist eine Modellsubstanz für den in Lösungen gut untersuchten sogenannten doppelten Protonentransfer (ESIPT) und zeigt charakteristische polaritäts- und protonenabhängige spektroskopische Eigenschaften [187]. Im Grundzustand liegt die stabile unpolare Dienolform des Moleküls vor. Nach Lichtanregung erfolgt ein schneller Protonentransfer und die Emission erfolgt aus der zwitterionischen Diketo-Form. Hinweise zu diesem Mechanismus können aus Solvatochromieuntersuchungen [188] entnommen werden.

In Abbildung 4.11 ist das polarisationsabhängige Absorptionsspektrum des zeolithgekapselten Fluorophors, mit einer starken Lichtabsorption parallel zu den geraden Kanälen eines AIPO<sub>4</sub>-5 Kristalls und einer schwachen Absorption senkrecht

dazu, dargestellt [194]. Die Hauptabsorptions- und Emissionsbanden bei 365 nm bzw. 474 nm liegen in der gleichen Region wie die Banden von BP(OH)<sub>2</sub> in isotropen Medien. Da im betrachteten Spektralbereich nur ein Übergangsdipolmoment parallel zur Moleküllängsachse relevant ist [189], kann aus dem dichroitischen Verhältnis D= 0.08 der UV/VIS-Banden mit Hilfe der Gleichung 2 (Kapitel 4.1.2) ein mittlerer, auf die Kanalachse bezogener Neigungswinkel der Gastmoleküle von  $\varphi$  = 22° ermittelt werden [194].



## Abbildung 4.11

Polarisationsabhängige Absorptionsspektren eines einzelnen AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalls mit dem Gastmolekül 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (BP(OH)<sub>2</sub>) und Fluoreszenzspektrum (unkorrigiert), angeregt bei 365 nm (aus [194]). Aus Intensitätsgründen konnten keine polarisationsabhängigen Fluoreszenzspektren der Mikrokristalle gemessen werden.



## Abbildung 4.12

Lösungsmittelabhängige Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol (BP(OH)<sub>2</sub>) (offene Symbole) und mikrospektroskopisch gemessene Absorption und Fluoreszenz eines BP(OH)<sub>2</sub>/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalls (-•-•-•) (analog zu [194]).

In Abbildung 4.12 sind beispielhafte Absorptions- und Emissionsspektren von  $BP(OH)_2$  in polaren und unpolaren Lösungsmitteln sowie in den Kanälen von  $AIPO_4$ -5 dargestellt. Das im Grundzustand unpolare Molekül  $BP(OH)_2$  weist in organischen Lösungsmitteln nur eine geringe Abhängigkeit der Bandenpositionen von der Lösungsmittelpolarität auf. Die Stokes-Verschiebung liegt in den untersuchten Systemen bei ungefähr 9 000-10 000 cm<sup>-1</sup> [188]. Daraus kann gefolgert werden, dass sich das Dipolmoment bei Anregung nicht verändert. Dies würde sofort durch neue spektroskopische Eigenschaften bei Variation des Lösungsmittels sichtbar werden. Als emittierende Spezies kommen also nur die ebenfalls unpolaren Moleküle in der Diketo-Form mit einem Gesamtdipolmoment  $\mu_{ges} = 0$  in Frage [187,188].

Im Gegensatz zum Verhalten von BP(OH)<sub>2</sub> in organischen Lösungsmitteln werden beim Übergang zu wäßrigen Lösungen modifizierte spektroskopische Eigenschaften

beobachtet [188]. Hier werden durch eine konkurrierende Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel die stabilisierenden intramolekular gebildeten Wasserstoffbrücken teilweise aufgebrochen [190]. Dadurch ändern sich die spektroskopischen Eigenschaften, die Stokes-Verschiebung sinkt beispielsweise auf 6 000-7 000 cm<sup>-1</sup>. In den Kanälen von AIPO<sub>4</sub>-5 zeigt BP(OH)<sub>2</sub> eine polarisationsabhängige Absorptionsbande bei 365 nm und eine Emissionsbande bei 474 nm (Abbildung 4.11). Die Positionen der Absorptions- und der Fluoreszenzbanden wurden mit Hilfe von mikrospektroskopischen Messungen an individuellen fluoreszierenden Mikrokristallen bestimmt [194]. Die Bandenlagen und die daraus resultierende Stokes-Verschiebung von 6 300 cm<sup>-1</sup> korrespondieren mit den Werten, die für BP(OH)<sub>2</sub> in wäßrigen, leicht protischen Medien gefunden wurden, und zeigen Ähnlichkeiten mit den Spektren von komplexiertem BP(OH)<sub>2</sub> (Abbildung 4.12).

Als Resultat der durchgeführten mikrospektroskopischen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass in den Molekularsiebkanälen kein doppelter Protonentransfer im Molekül BP(OH)<sub>2</sub> stattfindet. Wechselwirkungen mit koadsorbiertem Wasser der intrazeolithischen Umgebung des hydrophilen Wirtsmaterials AIPO<sub>4</sub>-5, die auch für andere Gastmoleküle in AFI-Strukturen beschrieben wurden [191], werden zum bestimmenden Faktor, wobei auch geringe Einflüsse von Wirt/Gast-Wechselwirkungen mit wenigen, relativ schwachen Brønsted-aziden Zentren des AIPO<sub>4</sub>-5-Gitters [21,192,193] zu verzeichnen sind. Die spektroskopischen Eigenschaften von zeolithgekapseltem BP(OH)<sub>2</sub> werden aber vorrangig von koadsorbierten Wassermolekülen im hydrophilen AIPO<sub>4</sub>-5-Wirtsgitter dominiert [194].

## 5. Photoschaltbare Nanokomposite

Die Miniaturisierungstendenzen in der Informationstechnologie haben die Forschungen auf den Gebieten von Datenspeicherung und Schaltern auf molekularer Ebene stark stimuliert. Molekulare Schalter können durch äußere Einflüsse, wie Licht, Elektrizität oder chemische Reaktionen, zwischen zwei Zuständen geschaltet werden. Den optisch schaltbaren Systemen kommt wegen der potentiell erreichbaren Schaltgeschwindigkeiten eine besondere Bedeutung zu. Photoschaltbare molekulare Schalter sind Moleküle oder ein Array von photochromen Molekülen, die in der Lage sind, ein Photon der Wellenlänge  $\lambda_1$  zu absorbieren, was eine Änderung der elektronischen oder der molekularen Struktur hervorruft. Diese Strukturänderung mindert die Absorption eines weiteren Photons und erzeugt eine neue Absorption bei  $\lambda_2$ , die einem bestimmten Schaltzustand des bistabilen Systems entspricht. Der andere Schaltzustand kann thermisch oder durch Absorption eines Photons der Wellenlänge  $\lambda_2$  erzeugt werden.

In Weiterführung interessanter Forschungsarbeiten zu optischen Zeolithanwendungen [15,16] wurden erstmals Untersuchungen zu photoschaltbaren Eigenschaften einzelner zeolithischer Wirt/Gast-Kompositkristalle durchgeführt [17,18,19,25]. Die erhaltenen Ergebnisse sollten auch zur Abschätzung des Anwendungspotentials von kristallinen photosensitiven anorganisch/organischen Hybridmaterialien als molekularen Schaltern dienen, die vorher noch nicht beschrieben wurden.

## 5.1. Photochromismus von Azofarbstoffen in Molekularsiebporen

In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zum Nachweis der intrazeolithischen Schaltbarkeit von photochromen Azofarbstoffen in den Poren von Molekularsiebkristallen beschrieben [17,18,19,25]. Verschiedene Azofarbstoffe konnten optisch homogen und in hoher Konzentration adsorptiv in Molekularsiebe eingebaut und hinsichtlich der intrazeolithischen Isomerisierungsreaktion untersucht werden (siehe Tabelle 3.4).
#### Schema 2

Intrazeolithische Photoisomerisierung von Azo-Farbstoffen



# R': H, Me

R": H, Me, OMe

Der langwellige Spektralbereich des UV/VIS-Spektrums von inkorporiertem Azobenzen wird durch zwei Banden bestimmt, einer intensiven Absorption bei ca. 310-320 nm, die dem  $\pi\pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist, und einer schwachen n $\pi^*$ -Absorption bei ca. 410-440 nm (siehe Tabelle 5.1). Bei Einstrahlung in die  $\pi\pi^*$ -Bande zeigten sich charakteristische spektrale Änderungen einer photoinduzierten trans-cis-Isomerisierungsreaktion, in deren Verlauf sich die Intensität der  $\pi\pi^*$ -Bande verringert und ein Anstieg der langwelligen n $\pi^*$ -Absorption zu beobachten ist. Sowohl *cis*- als auch trans-Azobenzen [195] konnten durch Bestrahlung mit Licht erhalten werden. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge 360 nm bildet sich verstärkt das metastabile cis-Azobenzen. Durch Bestrahlung mit blauem Licht der Wellenlänge 436 nm sowie durch die thermische Relaxation der cis-Isomere wird das thermodynamisch stabilere trans-Azobenzen regeneriert [145]. Intrazeolithische Isomerisierungsreaktionen photoinduzierte von Azobenzen konnten durch Bestrahlung einzelner Zeolithkristalle über die charakteristischen spektralen Änderungen in allen untersuchten Wirtsgittern AIPO<sub>4</sub>-5, ZSM-5, Silikalith-1 und NaX spektroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung 5.1, Tabelle 5.1) [17,163].

## Tabelle 5.1

Photosensitive Änderungen der UV/VIS-Spektren während der Photoisomerisationsreaktion von zeolithgekapseltem Azobenzen in verschiedenen Wirten. Die Absorptionsmaxima  $\lambda_{max}$  der cis- bzw. trans-Isomere entsprechen den photostationären Zuständen nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 nm bzw. 436 nm. Zum Vergleich wurden die spektralen Daten von Azobenzen in n-Hexan aufgeführt.

Wirt	Gast	$\lambda_{ ext{max}}^{\pi\pi^*}$ /nm	$\lambda_{\max}^{n\pi^*}$ /nm	$\lambda_{ ext{max}}^{\pi\pi^*}$ /nm	$\lambda_{ ext{max}}^{n\pi^*}$ /nm
	-	trar	is	cis	
Hexan [162]	AB	316	449	274	440
NaX	AB	320	408	297	409
ZSM-5	AB	314	416	295	420
Silicalite-1	AB	~310	440	-	438
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	318 <sup>*)</sup>	410 <sup>*)</sup>	304 <sup>*)</sup>	408 <sup>*)</sup>

\*) Messungen mit einer Polarisation senkrecht zur z-Achse der Kristalle



Änderung der Absorptionsspektren aufgrund der intrazeolithischen Photoisomerisierung von Azobenzen (analog zu [17,163]). Die Messungen der UV/VIS-Absorptionsspektren der farbstoffbeladenen Zeolithe erfolgte nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 360 nm (- - -) bzw. 436 nm (---). Die AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalle mit starker Farbstoffbeladung konnten nur senkrecht zur Kristalllängsachse gemessen werden. Die Messungen der NaX- und ZSM-5-Kompositkristalle wurde mit unpolarisiertem Licht durchgeführt.

#### 5.1.1. Untersuchungen zum Mechanismus der Photoisomerisierung

Hinweise auf den Mechanismus des Isomerisierungsprozesses in zeolithischer Matrix konnten durch die Verfolgung der zeitlichen Änderung der Absorptionsspektren im Verlauf der Photoisomerisation erhalten werden. Neben Azobenzen/Zeolith-Kompositen [19] wurde als Modellsystem auch kovalent gebundenes Azobenzen in einer Polymethacrylat-(PMA)-Matrix untersucht [196]. Die mikrospektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Polymerfilm, der mit Hilfe eines spin-coating-Prozesses einer Polymerlösung auf einen Objektträger aufgebracht wurde.

Aus dem Auftreten isosbestischer Punkte in Absorptionsspektren (siehe Abbildung 5.2), die in definierten Zeitabständen überlagernd aufgenommen werden, und aus der graphischen Auswertung von Extinktionsdifferenzen-(ED)-Diagrammen nach Mauser [197] können Hinweise zum Reaktionsmechanismus abgeleitet werden [198]. ED-Diagramme erhält man durch das Auftragen der zeitliche Extinktionsdifferenz bei einer Wellenlänge  $\Delta E_{\lambda}(t)$  gegen die entsprechende Extinktionsdifferenz bei einer Referenzwellenlänge  $\Delta E_{\lambda}(t)$  für verschiedene Wellenlängen

$$\Delta E_{\lambda}(t) = f(\Delta E_{r}(t)). \tag{10}$$

Die Extinktionsdifferenzen geben die jeweilige Differenz aus den zeitabhängigen Extinktionswerten E(t) und der Extinktion zu einem Referenzzeitpunkt  $E_r(t)$  wieder. Für Reaktionen mit nur einer linear unabhängigen Teilreaktion entstehen Geraden mit endlicher Steigung durch den Koordinatenursprung [197].

Aussagen zum intrazeolithischen Reaktionsmechanismus der photoinduzierten Erzeugung des *cis*-Zustandes von Azobenzen in den Käfigen des Zeolithen NaX wurden durch die Untersuchung der Absorptionsänderungen bei Bestrahlung der Kompositkristalle mit einer Wellenlänge von 360 nm erhalten. Das auf der Basis von zeitabhängig gemessenen Absorptionsspektren berechnete ED-Diagramm in Abbildung 5.2 ergab lineare Zusammenhänge.



Kinetische Untersuchung der intrazeolithischen trans-cis-Photoisomerisierung. a) Zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums ( $\Delta t = 5 s$ ) eines AB/NaX-Kompositkristalls bei Bestrahlung mit 360 nm (SSW 25, 51 W/m<sup>2</sup>) und b) das aus diesen Messungen berechnete ED-Diagramm der trans-cis-Photoisomerisierungsreaktion.

Während der photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzen im Zeolithen NaX läuft demzufolge nur eine linear unabhängige Reaktionen ab, d.h. *trans*-Azobenzen im Zeolithgitter geht bei kurzwelliger Bestrahlung direkt oder über einen spektroskopisch nicht erfaßbaren Zwischenzustand in das metastabile *cis*-Azobenzen über. Die logarithmische Auswertung der zeitabhängig gemessenen Absorptionsänderungen entsprechend einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung

$$\ln \frac{(E_{cis} - E_{trans})}{(E_{cis} - E_t)} = k_{trans-cis}(t)$$
 (11)

unterstützt die Annahme eines monomolekularen Reaktionsmechanismus und erlaubt die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten der photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung des AB/NaX-Komposites von  $k_{trans-cis}$  = 1.6 x 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Abbildung 5.3).



Absorptionsänderungen während der photoinduzierten trans-cis-Isomerisierung von AB in NaX (■). Die dargestellten Anpassungskurven entsprechen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Ein monomolekularer Reaktionsverlauf ist mit der allgemein angenommenen Beschreibung der photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzen in Lösung konsistent [161].

Für die thermische *cis-trans*-Isomerisierungsreaktion verschiedener Systeme wurden analoge kinetische Untersuchungen durchgeführt. Die ED-Diagramme, die aus den zeitabhängig gemessenen Absorptionsspektren des Modellsystems Azobenzen in PMA und im Zeolithen erhalten wurden, ergaben nur annähernd Ursprungsgeraden (siehe Anhang A 16). Außerdem zeigte die thermische *cis-trans*-Relaxation beispielsweise von AB/NaX-Kompositen teilweise signifikante Abweichungen vom Verhalten nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (Abbildung 5.4). Die

Hilfe der UV/VIS-Mikrospektroskopie an zeolithischen Nanokompositen mit beobachtete nichtexponentielle Kinetik wurde anfänglich in Analogie zu einem bekannten Verhalten von Azobenzen in polymerer Matrix [199] interpretiert. Das in den Molekularsiebkanälen gefundene zeitabhängige Verhalten der Umwandlung der photoinduziert generierten cis-lsomere wurde ebenfalls der Überlagerung der cis-trans-Relaxation thermischen mit einer geometrischen Relaxation der Gastmoleküle zugeordnet. Detaillierte mikrospektroskopische Untersuchungen an den zeolithischen Systemen zeigten jedoch eine starke Abhängigkeit der gemessenen *cis-trans*-Relaxation von der Zeitdifferenz  $\Delta t$  (bzw. der Meßfrequenz  $v_{\rm mess}$  = 1/ $\Delta t$ ) zwischen zwei aufeinanderfolgenden spektroskopischen Messungen [19]. In Abbildung 5.4 sind logarithmische Auftragungen der zeitlichen Änderungen der Absorption eines Azobenzen/NaX-Komposites Messungen aus mit unterschiedlicher Meßfrequenz dargestellt.



## Abbildung 5.4

Logarithmische Auftragungen der zeitabhängigen Absorptionsänderungen während der cis-trans-Dunkelreaktion eines AB/NaX-Komposites. Die Messungen wurden mit unterschiedlicher Meßfrequenz  $v_{mess} = 1/\Delta t$  durchgeführt. Die dargestellten linearen Regressionsgraden entsprechen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Bei Erhöhung der Meßfrequenz bzw. Verkürzung der Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen kommt es zu einer zunehmenden Abweichung vom Verhalten nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Außerdem wird ein Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$  der *cis-trans*-Dunkelreaktion beobachtet.

Die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Meßfrequenz legte die Vermutung nahe, dass die beobachteten Abweichungen aus einem Einfluß des Meßlichtes resultieren. Gegenüber der üblichen Spektroskopie in Lösungen kommt es infolge der hohen Bestrahlungsdichten unter Mikroskopbeleuchtung zu verstärkten photochemischen Effekten durch das Beobachtungs- oder Meßlicht [200], die die Ergebnisse mikrospektroskopischer Untersuchungen der cis-trans-Relaxation Über beeinflussen. kinetische Untersuchungen auf der Basis von Doppelbrechungsmessungen, die in Kapitel 5.2.2.1 näher beschrieben werden, konnten jedoch korrigierte Geschwindigkeitskonstanten für cis-trans-Relaxationsvorgänge erhalten werden.

Aus den zeitabhängigen Absorptionsmessungen an zeolithischen Wirt/Gast-Systemen lassen sich folgende Aussagen zusammenfassen:

An der intrazeolithischen photoinduzierten *trans-cis*-Isomerisationsreaktion sind nur zwei spektroskopisch detektierbare Reaktionspartner beteiligt. Die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Die während der *cis-trans*-Dunkelreaktion beobachteten zeitabhängigen Absorptionsänderungen sind teilweise einem Einfluß des Meßlichtes zuzuschreiben. Sie sind nicht mit dem Prozeß der thermischen Relaxation der *cis*-Zustände identisch sondern beruhen auf einer Überlagerung der Isomerisierungsreaktion mit meßlichtinduzierten Absorptionsänderungen.

## 5.1.2. Abschätzung des Isomerenverhältnisses im photostationären Zustand

Zur Charakterisierung photochromer Reaktionen sind Aussagen zum *cis-trans*-Isomerenverhältnis, das nach Bestrahlung und Erreichen des photostationären Gleichgewichtszustandes erhalten wird, von besonderem Interesse.

Die Gleichgewichtszusammensetzung für das zeolithische Nanokompositsystem AB/NaX nach Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 360 nm konnte aus UV/VISspektroskopischen Untersuchungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit abgeschätzt werden. Auch hier wurden vergleichende Untersuchungen am Modellsystem Azobenzen/PMA durchgeführt.

Das Verhältnis von *cis*- und *trans*-Isomeren im photostationären Zustand ist kinetisch kontrolliert und wird durch die Geschwindigkeitskonstanten der *trans*-zu-*cis*- und *cis*zu-*trans*-Umwandlung bestimmt. Der Anteil der photoinduziert gebildeten *cis*-Isomere im photostationären Gleichgewicht kann aus der  $\pi\pi^*$ - Absorption mit Hilfe der Beziehung [201]

$$[cis]/[trans]_0 = (1 - E/E_0)/(1 - \varepsilon_{cis}/\varepsilon_{trans})$$
(12)

bestimmt werden, wobei [cis] die *cis*-Konzentration nach Bestrahlung und  $[trans]_0$ die Ausgangskonzentration an thermodynamisch stabilen trans-Isomeren zum Zeitpunkt t = 0 darstellt. E ist die Absorption im Gleichgewicht nach Bestrahlung, und  $E_0$  die entsprechende Ausgangsabsorption. Nach mehrminütiger Bestrahlung mit 436 nm und unveränderten Absorptionsspektren sollte  $E_0$  der Absorption einer nahezu hundertprozentigen *trans*-Konzentration  $[trans]_0$  entsprechen, da das photostationäre Gleichgewicht der zeolithischen Wirt/Gast-Systeme stark auf der Seite der thermodynamisch stabilen trans-Isomere liegt bzw. unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen (436 nm, SSW 25, 51 W/m<sup>2</sup>) das photostationäre Gleichgewicht der cis-trans-Reaktion nach Bestrahlungszeiten < 5 min erreicht ist (siehe Kapitel 5.2.2.3, Tabelle 5.6). Verhältnis Das der molaren

Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon_{cis}/\varepsilon_{trans}$  kann aus Absorptionsspektren der reinen *cis*- bzw. trans-Isomere ermittelt werden [202]. Derartige zeolithische Nanokomposite waren aber bisher nicht zugänglich. Um dennoch den photostationären cis-Gehalt x<sub>cis</sub> abschätzen zu können, wurde ein  $\varepsilon_{cis}/\varepsilon_{trans}$ -Verhältnis eingesetzt, das in anderen Medien ermittelt wurde. Dieses Vorgehen ist möglich, da sich die  $\varepsilon_{\rm cis}$  / $\varepsilon_{\rm trans}$ -Werte, die für verschiedene Materialien publiziert wurden, nur unwesentlich unterscheiden (siehe Anhang, A 13) [162,201,204,206]. Zur Abschätzung des Tabelle photostationären cis-Gehaltes von Azobenzen in zeolithischer Matrix wurde ein  $\varepsilon_{cis}/\varepsilon_{trans}$ -Verhältnis von 0.055 gewählt, das im Bereich der genutzten Bestrahlungswellenlänge an einem Polymermaterial ermittelt wurde [201]. Aus den Absorptionsdaten des Ausgangszustandes des photostationären und Gleichgewichtszustandes (Abbildung 5.2) wurden mit Hilfe der Gleichung (12) die Gleichgewichtszusammensetzungen  $x_{cis}$  für die Modellsysteme Azobenzen/PMA und Azobenzen in NaX abgeschätzt, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind.

## Tabelle 5.2

Der cis-Anteil  $x_{cis}$  im photostationären Gleichgewicht nach Bestrahlung mit  $\lambda_{irr}$  aus UV/VIS-mikrospektroskopischen Messungen am einzelnen Azobenzen/NaX-Kristall bzw. am PMA-Film. Gleichgewichtszusammensetzungen anderer Systeme sind zum Vergleich dargestellt.

Matrix	$\lambda_{_{irr}}$	x <sub>cis</sub>	Bestimmungsmethode	Referenz
	nm			
NaY	313	0.80	HPLC nach Extraktion	[159]
Na-Mordenit	313	0.50	HPLC nach Extraktion	[159]
NaX	360	0.6	mikrospektroskopisch	diese Arbeit
PMA	360	0.74	mikrospektroskopisch	diese Arbeit

In der Literatur angegebene, spektroskopisch bestimmte, photostationäre Gleichgewichtszusammensetzungen von Azofarbstoffen liegen in PMMA [203] und in anderen polymeren Wirtsmatrices zwischen  $0.6 < x_{cis} < 0.8$  [201,204-207]. Die zur Einschätzung der verwendeten mikrospektroskopischen Methode durchgeführten Messungen am Azobenzen/PMA-Film ergaben einen *cis*-Gehalt von 74 % im photostationären Gleichgewicht (Tabelle 5.2).

Die kürzlich publizierten photostationären *cis*-Anteile  $x_{cis}$  von 0.8 und 0.5 für die Zeolithe NaY bzw. Na-Mordenit resultieren aus HPLC-Untersuchungen extrahierter Isomere [159]. Im Gegensatz zu diesen Daten wurde bei den hier beschriebenen Untersuchungen die *trans/cis*-Gleichgewichtszusammensetzung für Azobenzen in den Käfigen von NaX aus den Absorptionsspektren einzelner Zeolithkristalle erhalten. Der in Tabelle 5.2 angegebene  $x_{cis}$ -Wert von 0.6 wurde dabei allerdings unter Verwendung eines  $\varepsilon_{cis} / \varepsilon_{trans}$ -Verhältnisses abgeschätzt, das in einer anderen Matrix ermittelt wurde. Der erhaltenen Wert erlaubt jedoch eine Einschätzung des Anteils an *cis*-Azobenzen im photostationären Gleichgewichtszustand der zeolithischen Kompositkristalle.

## 5.2. Photosensitives Schalten des Brechungsindexes

Photochrome Eigenschaften von Azofarbstoffen sind, unter anderem wegen eines geringen Kontrastverhältnisses, für Anwendungen als molekulare optische Mikroschalter beispielsweise in der Informationstechnologie, allein nicht ausreichend. Die photoinduzierten Veränderungen der Absorptionsspektren werden aber auch von Unterschieden anderer physikalischer Eigenschaften, beispielsweise von geringen Brechungsindexänderungen während der photochromen Reaktion, begleitet.

Bei den Experimenten zum spektroskopischen Nachweis der intrazeolithischen photochromen Reaktion wurde jedoch eine unerwartete Beobachtung gemacht [17], die interessante Konsequenzen für weitere Untersuchungen an den schaltbaren Materialien besaß. Bei der mikroskopischen Betrachtung der doppelbrechenden Polarisatoren eines Mikroskops Kristalle zwischen gekreuzten wird der photoinduzierte Schaltprozeß durch eine reversible, bestrahlungsabhängige Veränderung der Interferenzfarben sichtbar, während die Farbe der Kristalle im unpolarisierten Licht unverändert bleibt [17].



## Abbildung 5.5

Photosensitive Doppelbrechungsänderung eines AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Nanokompositkristalls. Bei Beobachtung zwischen zwei Polarisatoren wechselt der Kristall bei Bestrahlung mit 360 nm aufgrund starker Brechungsindexänderungen seine Interferenzfarbe (analog zu [17]). Die Variation der Interferenzfarben nach Lichteinstrahlung ist ein Hinweis auf eine starke Änderung der Doppelbrechung der Kristalle. Die mikroskopische Beobachtung kann durch Transmissionsmessungen von Kristallen zwischen zwei Polarisatoren spektroskopisch quantifiziert werden. Der Schaltprozess des Azobenzen-beladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalls der Abbildung 5.5 führt zu den in Abbildung 5.6 dargestellten Änderungen der optischen Transmissionsspektren, die den unterschiedlichen Interferenzfarben entsprechen. Der Kompositkristall erscheint vor der Bestrahlung entsprechend dem Transmissionsmaximum bei ca. 550 nm grün. Nach kurzwelliger Bestrahlung verschiebt sich das Transmissionsmaximum zu einer Wellenlänge von ca. 630 nm. Damit kommt es zu einer Farbänderung, der Kristall erscheint nun rot. Bei dem hier untersuchten Nanokomposit existiert sogar eine Wellenlänge, bei der die Transmission dieser Anordnung zwischen zwei Zuständen fast perfekt geschaltet werden kann. Bei 650 nm ändert sich die Transmission bei entsprechender optischer Stimulierung von einer Durchlässigkeit von 95 % auf 2 %. Dieser potentielle Mikroschalter auf der Basis eines einzelnen Azobenzen-beladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalls zeigt damit ein hohes Kontrastverhältnis und kann im Mikrometerbereich realisiert werden [18].



Photosensitive Doppelbrechung eines AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Mikrokristalls (analog zu [17]).

a) Transmissionsspektren des Kristalls zwischen zwei Polarisatoren nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 360 nm (ausgefüllte Symbole) bzw. 436 nm (offene Symbole).

b) Änderung der wellenlängenabhängigen Doppelbrechung des Mikrokristalls.

Transmissionskurven Wie in Kapitel 4.1.4 dargestellt, können aus den farbstoffbeladener Molekularsiebkristalle zwischen zwei Polarisatoren die wellenlängenabhängigen Doppelbrechungen berechnet werden, die ebenfalls in Abbildung 5.6 dargestellt sind. Starke Doppelbrechungsänderungen, die in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge gefundenen wurden, sind eine direkte Konsequenz der Änderung der molekularen Anordnung während der intrazeolithischen Photoisomerisierung von Azobenzen [17,18,25]. Aufgrund verschiedener geometrischer und dipolarer Eigenschaften der stabförmigen transund der mehr kugelförmigen cis-Azobenzenmoleküle übt das mikroporöse Gitter der Wirtsmaterialien einen unterschiedlichen dirigistischen Einfluß auf das Molekül aus, der in einer Änderung der Ausrichtung des jeweiligen Isomers relativ zum Porensystem resultiert. Eine Modellvorstellung, nach der stabförmige Moleküle besser ausgerichtet sind als kugelförmige cis-Isomere, wäre mit dem experimentellen Befund konsistent, dass Molekularsiebkristalle, die hauptsächlich trans-Azobenzen enthalten, eine höhere Doppelbrechung zeigen als Kompositmaterialien, die nach kurzwelliger Bestrahlung einen erhöhten Anteil an kompakterem cis-Azobenzen einschließen. Während der trans-cis-Photoisomerisierung ändert sich simultan zur Molekülkonfiguration auch der Orientierungsgrad der Moleküle [17,18,25], was neben dem spektroskopischen Verhalten auch andere Materialeigenschaften, wie beispielsweise den Brechungsindex beeinflußt.

Die Entdeckung der starken photosensitiven Brechungsindexänderungen zählt zu den wichtigsten Ergebnissen, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Die Bestimmung wellenlängenabhängigen Doppelbrechung der aus Transmissionsmessungen wurde in den folgenden, besonders in den kinetischen Untersuchungen an photosensitiven zeolithischen Wirt/Gast-Materialien bevorzugt genutzt. Sie bilden eine Alternative zu Absorptionsmessungen, die aufgrund der hohen Photosensitivität der Wirt/Gast-Materialien bei mikrospektroskopischen Untersuchungen stark vom Meßlicht beeinflußt werden, was in Kapitel 5.1.1. beschrieben wurde. Die Doppelbrechungsmessungen können außerhalb des Absorptionsgebietes erfolgen und führen deshalb zu einer geringen Beeinflussung der Schaltzustände der Kompositsysteme. Aus diesem Grund wurde für die weitergehenden Untersuchungen der intrazeolithischen Schaltvorgänge vorrangig die Doppelbrechung als Meßgröße gewählt. Ein weiterer entscheidender Vorteil der

Doppelbrechungsmessung ergibt sich daraus, dass mit der Bestimmung dieser Werte ein für potentielle Mikroschalter technisch relevanter Parameter analysiert wird.

## 5.2.1. Stabilität zeolithischer Wirt/Gast-Materialien

Eine wichtige Voraussetzung für alle Untersuchungen an schaltbaren Wirt/Gast-Systemen ist die allgemeine Stabilität der anorganisch/organischen Hybridmaterialien. Deshalb war die Frage nach der Langzeitstabilität von AB/Zeolith-Kompositen ein wesentlicher Aspekt. Ausgewählte Kompositkristalle wurden in Silikonfett zwischen Mikroskopdeckgläsern präpariert und bezüglich ihrer Doppelbrechung und des Schaltverhaltens über einen Zeitraum von mehreren Monaten untersucht. Ergebnisse dieser Langzeituntersuchungen an AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristallen sind in Abbildung 5.7 und im Anhang, Tabellen A 14 und A 15 dargestellt. Die doppelbrechenden Eigenschaften der Kristalle, die von der intrazeolithischen Farbstoffkonzentration abhängig sind, blieben über den beobachteten Zeitraum von ca. 40 Monaten erhalten. Die einzige Ausnahme bildet der Kompositkristall V11D, der im Verlauf der Untersuchungen eine starke Abnahme der Doppelbrechung zeigte.



Langzeituntersuchungen der Doppelbrechung n'<sub>750nm</sub> einer Auswahl einzelner AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalle. Die Kompositkristalle mit einer Beladung von ca. 10 Masseprozent wurden in Silikonfett NP 13 zwischen 2 Mikroskopdeckgläschen eingebettet (siehe Anhang, Abbildung A 7). Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß.

Die Stabilität des photosensitiven Schalteffekts wurde durch die Messung der Brechungsindexänderungen ausgewählter schaltbarer AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalle ebenfalls über einen längeren Zeitraum verfolgt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind im Anhang, Tabelle A 14 zusammengefaßt und auszugsweise in Abbildung 5.8 gezeigt. Nach 18 Monaten wurden Brechungsindexänderungen im Bereich von 40 bis 90 % des ursprünglichen Schalteffekts gefunden. Die genauen Ursachen für diese Ergebnisse sind bislang nicht bekannt und könnten in weiterführenden Untersuchungen aufgeklärt werden.

Der schon erwähnte Kristall V11D zeigte bereits nach einer Lagerung von 12 Monaten eine deutliche Abnahme des Doppelbrechungsänderung (Anhang, Tabelle A 14). Dieser Kompositkristall mit einem typischen hexagonalen AIPO<sub>4</sub>-5-Habitus ist mit einer Größe von 20  $\mu$ m x 74  $\mu$ m deutlich größer als die anderen untersuchten Kristalle mit durchschnittlichen Größen von 10  $\mu$ m x 50  $\mu$ m. Möglicherweise könnte im Kristall V11D ein erhöhter Mesoporenanteil vorliegen, der Desorptionsprozesse des Farbstoffes oder Koadsorptionsvorgänge begünstigt.

Im Gegensatz zur Stabilität der Zeolithmaterialien mit Kanalstruktur war bei der Verwendung des zeolithischen Wirtes NaX eine deutliche, visuell erkennbare Desorption des Farbstoffes Azobenzen aus der Faujasitstruktur zu bemerken. Die Farbstoffdesorption konnte mit Hilfe UV/VIS-mikrospektroskopischer Untersuchungen über die zeitliche Abnahme der Absorptionsintensität der  $n\pi^*$ -Banden unterschiedlicher Kristalle vergleichbarer Kristallgröße verfolgt werden.



## Abbildung 5.8

Abnahme der Extinktion der n $\pi^*$ -Bande infolge einer Farbstoffdesorption aus den Käfigen des Faujasiten NaX. Zum Vergleich sind Ergebnisse der Langzeituntersuchungen der photosensitiven Doppelbrechungsänderungen typischer AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalle dargestellt (- $\Box$ - V11Hc; -•- V11Bb).

Die Messungen wurden an Kristallen einer Charge beladener NaX-Zeolithe durchgeführt, die unter Luft- und Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden. Die in Abbildung 5.8 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich die Abnahme der Extinktion von Azobenzen in der Käfigstruktur der NaX- Zeolithe, die nach 4

Monaten nur noch ca. 10 % des ursprünglichen Farbstoffgehaltes aufwiesen.

AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositkristalle, die bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gelagert wurden, zeigten im Gegensatz zu dem wenig langzeitstabilen Kompositmaterial Azobenzen/NaX erst nach Ablauf eines Jahres eine Verringerung der schaltbaren Eigenschaften. Die doppelbrechenden Eigenschaften der überprüften Kristalle blieben über mehr als drei Jahre nahezu stabil.

### 5.2.2. Einfluß des Wirtes auf das optische Schaltverhalten

Für die Einschätzung des Anwendungspotentials optisch schaltbarer zeolithischer Wirt/Gast-Materialien sind neben der Bestimmung der Größe der photosensitiven Brechungsindexänderungen auch experimentelle Untersuchungen zu weiteren Schaltparametern der Nanokomposite von Interesse [208].

Die Lebensdauern der Schaltzustände bestimmen beispielsweise die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten eines molekularen schaltbaren Systems. Aus diesem Grund wurden insbesondere die Stabilität des metastabilen *cis*-Zustandes, aber auch die photorefraktive Sensitivität  $S_{n'2}$  und die Reversibilität der photosensitiven Doppelbrechungsänderung bestimmt. Es wurde sowohl der Einfluß von Wirt/Gast-Wechselwirkungen auf das optische Schaltverhalten [19], als auch das Verhalten verschiedener Azofarbstoffe als Gastmoleküle in Molekularsiebkompositen untersucht.

5.2.2.1. Lebensdauer der metastabilen *cis*-Zustände

Der *trans*-Zustand von Azobenzen ist in allen bisher untersuchten Medien thermodynamisch stabil. Die thermische Stabilität des *cis*-Zustandes wird hingegen stark durch die Umgebung der photochromen Moleküle bestimmt. Aus diesem Grund wurde die Lebensdauer  $\tau_{cis}$  des *cis*-Azobenzens in verschiedenen zeolithischen Wirtsmaterialien untersucht [19]. Aussagen über die Stabilität der metastabilen Schaltzustände können aus der zeitlichen Verfolgung der thermischen Relaxation der Doppelbrechung, die durch kurzwellige Bestrahlung erzeugt wird, gewonnen werden. Um die in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Meßlichteinflüsse, die mikrospektroskopische

Messungen der thermischen Relaxation der cis-Zustände erschweren [19], möglichst Basis erfolgten diese Experimente auf der gering zu halten. von außerhalb Doppelbrechungsmessungen des Absorptionsgebietes der Kompositkristalle.

Abbildung 5.9 zeigt in logarithmischer Auftragung die zeitlichen Änderungen der Doppelbrechung von Azobenzen/ZSM-5-Kompositen. Die dargestellten Geraden entsprechen einem Reaktionsverlauf nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und erlauben die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die *cistrans*-Dunkelreaktion der Kompositkristalle. Bei Messungen mit unterschiedlicher Meßfrequenz wurden verschiedene Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$  gefunden. Die Erhöhung der Meßfrequenz bzw. die Verringerung der Zeitdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden spektroskopischen Messungen führte zu einem Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$ .



#### Abbildung 5.9

Logarithmische Auftragung der zeitabhängigen Absorption eines AB/ZSM-5-Komposites aus Messungen mit variierter Meßfrequenz  $v_{mess} = 1/\Delta t$ . Die dargestellten linearen Regressionsgraden entsprechen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Bei der Auswertung derartiger Meßreihen wurde ein linearer Zusammenhang

$$k_{mess} = Q + R v_{mess} \tag{13}$$

zwischen den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$  und der Meßfrequenz  $v_{mess}$  gefunden, wie in Abbildung 5.10 für AIPO<sub>4</sub>-5- und ZSM-5-Komposite dargestellt ist. Aus der Abhängigkeit

$$k_{mess} = k_{therm} \left( 1 + \vartheta_{1/2} v_{mess} \right) \tag{14}$$

konnten Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Relaxation  $k_{therm}$  durch Extrapolation auf die Meßfrequenz  $v_{mess}$  = 0 bestimmt werden [19].

Die experimentabhängige Konstante  $\vartheta_{1/2}$  in Gleichung (14) beschreibt das Ausmaß des Einflusses des Meßlichtes auf die gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k_{mess}$ . Der Wert  $\vartheta_{1/2}$  gibt das Zeitintervall zwischen zwei Messungen an, bei dem sich die Geschwindigkeit der *cis*-zu-*trans*-Reaktion verdoppelt.



#### Abbildung 5.10

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{therm}$  der thermischen cistrans-Relaxation aus meßfrequenzabhängigen Untersuchungen von AB/Molekularsiebkompositen (aus [19]).

Die Resultate der kinetischen Untersuchungen zur thermischen Relaxation verschiedener Azobenzen/Zeolith-Komposite sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind Geschwindigkeitskonstanten für die *cis-trans*-Relaxation von NaX-Kompositen angegeben, deren Berechnung aus Absorptionsdaten im Anhang A 17 und A 18 dargestellt ist.

## Tabelle 5.3

Meßfrequenzabhängige Untersuchung der cis-trans-Dunkelreaktion nach einmaliger Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 360 nm (SSW 25; 5 min) zur Berechnung der Lebensdauer  $\tau_{cis}$  der metastabilen cis-Zustände von zeolithischen AB-Kompositen [19,163].

Wirt	Gast	V <sub>mess</sub>	$\Delta t$	k <sub>mess</sub>	$\vartheta_{1/2}$	$k_{{}_{therm}}$	${ au}_{{\it cis}}$
		10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	S	10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	S	S <sup>-1</sup>	h
NaX	AB				830	1.5 x 10⁻⁴	1.9
ZSM-5	AB	16.7	60	27.0			
		5.56	180	12.0			
		0.278	3600	3.2	490	3.0x10 <sup>-5</sup>	9.2
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	16.7	60	2.4			
		8.33	120	1.2			
		0.278	3600	0.25	630	2.0x10 <sup>-6</sup>	139.0

Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Lebensdauern  $\tau_{cis}$  vom Wirtsmaterial. AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite besitzen eine Lebensdauer  $\tau_{cis}$  von ca. 140 h, während die *cis*-Isomere in ZSM-5 und NaX eine erheblich geringere Lebensdauer aufweisen [19,163].

Die Wirtssysteme vom AFI-, MFI- and FAU-Typ unterscheiden sich in der Polarität, der Azidität sowie in der Geometrie und Größe der internen freien Volumina. Aufgrund der Wechselwirkung der Gastmoleküle mit dem Wirtsgitter können beispielsweise azide Zentren eine wichtige Rolle für die Lebensdauer der metastabilen *cis*-Zustände spielen. Der sehr komplexe Einfluß der Azidität und der Polarität der Umgebung auf die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Relaxation des *cis*-Azobenzens ist ein in Lösung weit bekanntes Phänomen. Eine Erhöhung der Polarität des umgebenden Lösungsmittels stabilisiert das polare *cis*- Isomer. Die Geschwindigkeit der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung  $k_{therm}$  sinkt mit wachsender Polarität und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels. Steigende Azidität der Umgebung hingegen erhöht die Geschwindigkeit der thermischen Relaxation [209]. Ausgehend von diesen Ergebnissen könnten auch mögliche azide Zentren in den ZSM-5- und NaX-Strukturen mit ladungskompensierenden Kationen eine Erklärung für die kürzeren Lebensdauern der photoinduziert erzeugten *cis*-Isomere sein.

Die in Tabelle 5.3 dargestellten Resultate zur thermischen Relaxation zeigen den Meßlichtes die mikrospektroskopischen unterschiedlichen Einfluß des auf Experimente. Die Daten für die cis-trans-Relaxation der nichtdoppelbrechenden NaX-Komposite resultieren aus zeitabhängigen Absorptionsmessungen des gekapselten Azobenzens. Aus dem erhaltenen  $\vartheta_{1/2}$ -Wert folgt, dass schon ein Zeitintervall von durchschnittlich  $\Delta t$  = 800 s zwischen zwei Absorptionsmessungen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die cis-trans-Dunkelreaktion verdoppelt. Die kinetischen Untersuchungen an AIPO<sub>4</sub>-5- und ZSM-5-Nanokompositen basieren hingegen auf Transmissionsmessungen außerhalb des Absorptionsgebietes der Azobenzen-Gastmoleküle. Bei diesen Messungen verursacht erst eine höhere Meßfrequenz oder ein kürzerer Meßabstand  $\Delta t$  den gleichen Effekt.

Die Untersuchungen zur Stabilität des metastabilen *cis*-Schaltzustandes zeigen den Einfluß von Wirt/Gast-Wechselwirkungen auf den Isomerisierungsprozeß. Im Hinblick auf eine potentielle Anwendung in optischen Mikroschaltern können sowohl der thermodynamisch stabile *trans*-Zustand als auch der metastabile *cis*-Zustand ohne Bestrahlung als ausreichend langzeitstabile Zustände betrachtet werden.

## 5.2.2.2. Dynamikbereich der Brechungsindexänderungen

maximal Der Dynamikbereich des photosensitiven Effektes, die erreichte Brechungsindexänderung, ist ein Hauptcharakteristikum von photosensitiven Materialien. Deshalb wurde auch dieser entscheidende Schaltparameter verschiedener zeolithischer Nanokompositmaterialien aus Doppelbrechungsmessungen bestimmt [17,18,19]. Die Ergebnisse der

Untersuchungen sind in Tabelle 5.4 und im Anhang, Tabelle A 19 zusammengefaßt.

## Tabelle 5.4

*Die Doppelbrechungsänderungen einzelner AB/AIPO*<sub>4</sub>-5-Kristalle mit einer durchschnittlichen Beladung von 10 Masseprozent.

Kristall- Nr.	Kristall- dicke <i>d</i>	Doppelbrechung n' <sub>750nm</sub>				
	μm	ohne Bestrahlung	nach Bestrahlung mit λ=436 nm	nach Bestrahlung mit 360 nm	$\Delta n'_{750nm}$	$\Delta n'_{rel}$
V11Bb	7.1	0.0742	0.0804	0.0572	0.0232	0.29
V11Ca	10.65	0.0611	0.0649	0.0443	0.0206	0.32
V11D	17.8	0.0541	0.0618	0.0402	0.0216	0.35
V11Ea	8.8	0.0598	0.0657	0.0411	0.0246	0.37
V11F	10.6	0.0601	0.0638	0.0415	0.0223	0.35
V11Ga	7.1	0.0803	0.0856	0.0588	0.0268	0.31
V11Ha	7.1	0.0921	0.1000	0.0667	0.0333	0.33
V11Hb	10.6	0.0595	0.0619	0.0452	0.0167	0.27
V11Hc	8.8	0.0733	0.0817	0.0538	0.0279	0.34
V11Z	7.1	0.08295	0.0905	0.0467	0.0438	0.45

Zwischen den individuellen Kompositkristallen treten Unterschiede in der Größe des photosensitiven Effektes auf. Die mikrokristallabhängigen Fluktuationen von  $\Delta n'_{750nm}$  sind hauptsächlich auf unterschiedliche intrazeolithische Farbstoffkonzentrationen zurückzuführen, da die relativen Brechungsindexänderungen

$$\Delta n'_{rel} = \Delta n'_{max} / n'_{trans}$$
(15)

bezogen auf die Doppelbrechung des *trans*-Zustandes nahezu konstant bleiben. Während für Azobenzen-beladene AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite Brechungsindexänderungen  $\Delta n'_{max}$  von bis zu 0.045 erhalten wurden, konnten für AB/ZSM-5-Komposite bei optimierten Schaltwellenlängen nur  $\Delta n'_{max}$ -Werte von 0.008 gemessen werden (Abbildung 5.11, Tabelle 5.5, Tabelle A 19).



Die Doppelbrechung von AB/AIPO<sub>4</sub>-5 und AB/ZSM-5 Kompositen nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 nm ( $\Box$ ) bzw. 436 nm ( $\circ$ ). Die Kurven ( $\Delta$ ) stellen die Doppelbrechung der unbeladenen Wirtsmaterialien n'<sub>w</sub> dar (analog zu [17,18,19]). Damit liegen die Doppelbrechungsänderungen der MFI-Zeolithe um nahezu eine Größenordnung unter den Werten, die für AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite erhalten wurden. Als Hauptgrund für die geringeren  $\Delta n'_{max}$ -Werte wird die gegenüber den AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositen wesentlich schwächere Beladung der MFI-Komposite gesehen. Neben der unterschiedlichen intrazeolithischen Farbstoffkonzentration muß aber auch die wirtsabhängige Variation der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Relaxation der metastabilen *cis*-Isomere als Ursache für die beobachteten Differenzen in den  $\Delta n'_{max}$ -Werten in Betracht gezogen werden. Durch den Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten in ZSM-5-Kompositen werden modifizierte *cis-trans-*Zusammensetzungen im photostationären Gleichgewicht verursacht, die ebenfalls die Größe der Brechungsindexänderungen bestimmen.

## Tabelle 5.5

Zusammenstellung von Schaltparametern (Doppelbrechungsänderung  $\Delta n'_{max}$ , relative Doppelbrechungsänderungen  $\Delta n'_{rel}$ , optimale Bestrahlungswellenlänge  $\lambda_{irr}^{cis}$  und Lebensdauer  $\tau_{cis}$  des cis-Zustandes) in Abhängigkeit vom zeolithischen Wirtsmaterial [17, 18, 19, 163].

Wirt	Gast	$\Delta n'_{\rm max}$	$\Delta n'_{rel}$	$\lambda_{irr}^{cis}$	${ au}_{\it cis}$
				nm	h
Benzol [160]	AB				110
NaX	AB	isotrop	-	350	2
ZSM-5	AB	0.008	0.2	350	9
Silikalith-1	AB	0.003	0.1		
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	0.045	0.3	345	139

Mit den starken photosensitiven Doppelbrechungsänderungen nach optischer Stimulation wurde eine optische Eigenschaft von zeolithischen Wirt/Gast-Materialien gefunden, die diese Materialien als schaltbare molekulare Systeme interessant machen. Die maximale Brechungsindexänderung  $\Delta n'_{max}$  wird ebenso wie die Lebensdauer des *cis*-Zustandes stark vom Typ des zeolithischen Wirtsmaterials

beeinflußt [19,175]. Durch Optimierung der Kompositzusammensetzung und der Bestrahlungsparameter konnte mit dem System Azobenzen/AIPO<sub>4</sub>-5 ein photoschaltbares Hybridmaterial mit photosensitiver Doppelbrechungsänderung  $\Delta n'_{\rm max}$  von bis zu 0.045 gefunden werden. Diese Doppelbrechungsänderungen übersteigen die Werte von photorefraktiven [210,211,212] oder photochromen [213,139] Materialien auf der Basis von Azofarbstoffen. Sie sind durchaus mit den höchsten, bisher gemessenen Brechungsindexänderungen  $\Delta n'_{max} = 10^{-2}$  von photochromen Diarylethen-Sol-Gel- oder Polymer-Materialien vergleichbar [158,214]. Die AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite erreichen jedoch nicht die Werte von  $\Delta n'_{max}$  = 0.2, die durch Photoorientierungsmechanismen erzielt werden, die jedoch sehr langsam verlaufen [139,215,216,217]. Im Gegensatz zu diesen Mechanismen ist bei den zeolithischen Nanokompositen nur ein Isomerisierungsprozeß pro Adsorbatmolekül notwendig, so dass die Geschwindigkeit des Prozesses theoretisch durch den molekularen Prozeß bestimmt wird und im ns-Bereich liegen sollte [218,219].

Die Ursache für den großen Effekt der zeolithischen AIPO<sub>4</sub>-5-Materialien wird im photoinduzierten Schalten eines geordneten Wirt/Gast-Systems gesehen, dessen wesentliche Besonderheit darin besteht, dass die molekulare Photoisomerisierung mit einer simultanen Änderung des Orientierungsgrades verbunden ist [17,18,25].

## 5.2.2.3. Der Energieeffizienzparameter Sensitivität

Für photorefraktive Materialien stellt die Energieeffizienz des Prozesses einen wichtigen Parameter dar. Ein Maß für die Energieeffizienz ist die Sensitivität  $S_{n'2} = \partial n' / \partial w_0$ , die Brechungsindexänderungen als Funktion der eingestrahlten Energiedichte beschreibt [220]. Dieser Wert wurde für einzelne Kompositkristalle durch Untersuchungen bei bestimmter Bestrahlungsstärke  $\Gamma$  aus der Abhängigkeit der Brechungsindexänderung von der Expositionsdauer ermittelt [18].



Bestimmung der Sensitivitäten  $S_{n'2}$  des trans-cis- und des cis-trans-Schaltprozesses von AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositen aus der Messungen der Doppelbrechung als Funktion der Bestrahlungszeit bei einer Bestrahlungsdichte  $\Gamma$  von 2.7 mW/cm<sup>2</sup> (SSW 5). Die Meßpunkte wurden durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 436 nm ( $\mathbf{V}$ ) bzw. 360 nm ( $\mathbf{A}$ ) erhalten. Die dargestellten Kurven entsprechen monoexponentiellen Anpassungen (analog zu [18]).

Aus dem zeitlichen Verlauf der Doppelbrechung während des Bestrahlungsprozesses ergibt sich die photorefraktive Sensitivität  $S_{n'2}$  aus dem Anstieg der Brechungsindexkurve zu Beginn des Schaltprozesses (t=0) durch

$$S_{n'2} = \frac{\partial n'}{\partial t} \Gamma^{-1}$$
(16).

Die AlPO<sub>4</sub>-5-basierenden Nanokomposite zeigten, verglichen mit den MFI-Kompositen, die höchsten Werte für  $S_{n'2}$  [18] (siehe Tabelle 5.6). Die gefundenen Sensitivitäten sind vergleichbar mit Werten, die von bekannten, anorganischen, photorefraktiven Materialien wie z.B. LiNbO<sub>3</sub> erreicht werden [220].

Die bei vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen beobachteten Unterschiede in den gemessenen Sensitivitäten der ZSM-5- bzw. AIPO<sub>4</sub>-5-basierenden Molekularsiebkomposite (Tabelle 5.6) sind bisher noch nicht verstanden. Hier wären Untersuchungen weiterer Wirtssysteme notwendig.

#### Tabelle 5.6

Bestimmung Sensitivitäten  $S_{n'2} = \partial n' / \partial w_0$ der der photoinduzierten AB/Molekularsieb-Kompositen Isomerisierungsreaktion von aus den der zeitabhängigen Brechungsindexänderungen Anpassungsparametern (bei Bestrahlung mit 360 nm bzw. 436 nm) entsprechend  $n'_{650nm} = n'_0 + Ae^{t/\tau}$  analog zu [18]. Die Bestrahlungsstärken  $\Gamma_{360nm}$  und  $\Gamma_{436nm}$  erwiesen sich zufällig als gleich.

Wirt	Γ	SSW	$A_{trans-cis}$	$ au_{\textit{trans-cis}}$	$S_{n'2}$	$A_{cis-trans}$	$ au_{\it cis-trans}$	$S_{n'2}$
	mW/cm <sup>2</sup>			S	cm²/kJ		S	cm²/kJ
				trans-cis			cis-trans	
AIPO <sub>4</sub> -5	110	25	0.0158	35	-4.1	-0.013	18	6.5
AIPO <sub>4</sub> -5	16	25	0.0096	257	-3.1			
AIPO <sub>4</sub> -5	2.7	5	0.0157	750	-7.8	-0.0128	233	20.3
AIPO <sub>4</sub> -5	2.1	5	0.0091	387	-11.2	-0.0088	192	21.8
ZSM-5	2.7	5	0.0027	1363	-0.74	-0.0028	80	13
ZSM-5	2.1	5	0.0006	214	-1.35	-0.00341	96	17
ZSM-5	2.1	5	0.0007	270	-1.32	-0.00284	88	15.4
ZSM-5	27	25	0.0027	232	-0.43			

Probleme optischer Mikroschalter ergeben sich häufig aus der Beeinflussung der Schaltzustände durch das Licht, das zum Auslesen der Information (z.B. der Doppelbrechungsänderung  $\Delta n'_{650nm}$  bei 650 nm) verwendet wird. Diese Schwierigkeiten sind bei den schaltbaren zeolithischen Nanokompositen wegen der geringen spektralen Überlappung zwischen den Schaltwellenlängen  $\lambda$  < 450 nm, bei denen die verschiedenen Zustände des bistabilen Materials erzeugt werden, und

dem Ausleselicht in einem Wellenlängenbereich  $\lambda$  > 600 nm, minimal. Eine geringfügige Beeinflussung wurde jedoch auch hier gefunden. Dies zeigen die Experimente zur thermischen *cis-trans*-Relaxation, bei denen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$  infolge des Meßlichteinflusses von der Beobachtungsfrequenz  $v_{mess}$  abhängig waren (Kapitel 5.2.2.1.).

schon beschriebenen aroßen Dynamikbereich Neben dem der Brechungsindexänderung nach Bestrahlung des Systems bieten auch die gemessenen Sensitivitäten und die Lebensdauer der Schaltzustände besonders der Azobenzen-beladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kristalle eine gute Voraussetzung für die Realisierung eines optischen Mikroschalters auf der Basis von farbstoffbeladenen Zeolithkristallen.

#### 5.2.2.4. Reversibilität

Auch die Reversibilität der photosensitiven Doppelbrechungsänderung ist für Anwendungen als potentielle molekulare Schalter von Bedeutung. Deshalb wurde die Reversibilität der Photoschaltbarkeit durch alternierende Bestrahlung eines AB/NaX-Kompositkristalls mit Licht der Wellenlängen 360 nm und 436 nm geprüft, die jeweils die cis- bzw. die trans-Isomere generieren [163]. Trägt man die erhaltenen Absorptionsänderungen über die durchgeführten Schaltversuche auf, erhält man eine Schaltkurve, die in Abbildung 5.13 dargestellt ist. Ein Maß für die Reversibilität photochromer Prozesse ist die Zykluszahl  $Z_{50}$  oder  $N_{1/2}$ . Der Wert  $Z_{50}$  gibt die Anzahl der Schaltvorgänge an, nach denen die Absorption bei einer spezifischen Wellenlänge auf 50 % der Ausgangsabsorption gesunken ist [140]. Die Schaltversuche am NaX-Kompositkristall wurden nach 10 Schaltzyklen abgebrochen und der  $Z_{50}$ -Wert aus den linearen Anpassungskurven der Absorptionswerte  $\lambda_{\max}^{\pi\pi^*}$ der cisbzw. *trans*-Isomere extrapoliert. Man erhält SO aus den bestrahlungsabhängigen Absorptionsänderungen einen Reversibilitäts-Wert von  $Z_{50}$  ~ 48.



Reversibilität der photoinduzierten Absorptionsänderungen eines AB/NaX-Komposites durch alternierende Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 nm (-**u**-) und 436 nm (-o-). Die Erzeugung der cis- bzw. trans-Isomere erfolgten durch jeweils zweiminütige Bestrahlungsvorgänge mit einer Bestrahlungsstärke von ca. 5 mW/cm<sup>2</sup> (analog zu [163]).

Die Reversibilitätsmessungen der AIPO<sub>4</sub>-5- und ZSM-5-Nanokomposite basieren auf der Bestimmung der Änderung der Doppelbrechung [19]. Beim Auftragen der erhaltenen *n*'<sub>750nm</sub>-Werte gegen die Schaltvorgänge erhält man die in Abbildung 5.14 dargestellten Reversibilitätskurven. Die Differenz zwischen der Doppelbrechung der *cis*- und *trans*-Zustände beispielsweise von AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositen ändert sich mit der Anzahl der Isomerisierungszyklen nur geringfügig um ca. 5-10 %, was die Reversibilität der intrazeolithischen *trans-cis*-Umwandlung demonstriert. Die Fluktuation der Doppelbrechungsänderung wird stark durch meßtechnische Probleme, z.B. durch die Stabilität des Meßaufbaus und der Justage beeinflußt.



Der photosensitive Schaltprozeß der Doppelbrechung von Azobenzenbeladenen AIPO₄-5- und ZSM-5-Kompositen durch alternierende Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 nm (-■-) und 436 nm (-○-). Die Erzeugung der cis- bzw. trans-Isomere erfolgte durch jeweils zweiminütige Bestrahlungsvorgänge mit einer Bestrahlungsstärke von ca. 16 mW/cm<sup>2</sup> für AIPO₄-5 und von ca. 27 mW/cm<sup>2</sup> für ZSM-5 (analog zu [19]).

Für die AIPO<sub>4</sub>-5- und ZSM-5-Komposite wurde die Zahl der Zyklen  $N_{1/2}$  bestimmt, nach der sich der Schalteffekt der Doppelbrechung gegenüber dem ersten Zyklus halbiert hat. Aus der Meßreihe für einen Azobenzen/AIPO<sub>4</sub>-Kompositkristall wurde durch Extrapolation der bestrahlungsabhängigen Doppelbrechungswerte ein Wert von  $N_{1/2}$ ~ 300 ermittelt. Der  $N_{1/2}$ -Wert für dieses System ist um eine

Größenordnung höher als der  $Z_{50}$ -Wert des NaX-Nanokomposites. Die Reversibilitätsparameter der untersuchten Systeme belegen eine reversible, photoinduzierte, intrazeolithische Isomerisierungsreaktion ohne signifikante Nebenreaktionen oder Desorptionsprozesse.

In der Literatur finden sich widersprüchliche Aussagen zur Reversibilität der Photoisomerisierung von Azobenzen in mikroporösen Wirtsmaterialien. In Käfigen von Zeolithen, die eine starke Brønsted-Azidität zeigen, wird eine bekannte protonenkatalysierte photochemische Nebenreaktion gefunden, die über einen Disproportionierungsmechanismus zur Bildung von Benzo[c]cinnoline und Benzidin führt [20,21]. Andere Quellen berichten über das vollständige Fehlen sowohl der photochemisch induzierten Bildung von cis-Azobenzen in ZSM-5-Kanälen [20,159], als auch der Azobenzencyclisierung als Nebenreaktionen [160]. Diese Beobachtung wird damit begründet, dass eine Kopplung von zwei Molekülen in den eingeschränkten Dimensionen der Molekularsiebkanäle geometrisch nicht möglich erscheint [20]. Eine wenig reversible Photoisomerisierung von Azobenzen wurde auch in den Kanälen von AIPO<sub>4</sub>-5 beschrieben [21]. Hier wurde als Erklärung ebenfalls eine Cyclisierungsreaktion aufgrund geringer Mengen an Brønsted-aziden Zentren im AIPO<sub>4</sub>-5-Wirtsgitter herangezogen [21]. Die aufgeführten Messungen wurden jedoch an Pulverproben durchgeführt oder durch die spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe erhalten, die durch Zerstörung des Wirtsgitters mit Hilfe von HF freigesetzt wurden [20,21]. Sie weisen damit deutlich größere Fehlerquellen auf als die hier dargestellten direkten spektroskopischen Untersuchungen an einzelnen farbstoffbeladenen Zeolithkristallen.

Aus den charakteristischen Absorptionsänderungen und der Reversibilität der Doppelbrechungsänderungen zeolithischer Kompositkristalle folgt eindeutig, dass sowohl in den 0.73 nm-Poren von AIPO<sub>4</sub>-5 als auch in den 0.54 nm-Poren von ZSM-5 eine Photoisomerisierung nach Bestrahlung stattfindet. Signifikante Nebenreaktionen treten nur in untergeordnetem Maße auf, der intrazeolithische Schaltprozeß zwischen den beiden Zuständen des bistabilen Systems ist nach den vorliegenden Untersuchungen weitgehend reversibel. Der gefundene  $N_{1/2}$ -Wert der photoschaltbaren Doppelbrechungsänderung des Azobenzen/AIPO<sub>4</sub>-Komposites  $(16 < N_{1/2})$ übertrifft publizierte Werte < 80) anderer photochromer anorganisch/organischer Wirt/Gast-Materialien [82,221].

Auch im Zeolithen NaX konnte auf der Basis von Absorptionsmessungen eine Reversibilität der intrazeolithischen Photoisomerisierung nachgewiesen werden.

## 5.2.2.5. Schaltzustandsspektren

Neben den in Kapitel 5.2.2.2 genannten möglichen Gründen für die unterschiedlichen Doppelbrechungsänderungen in AFI und **MFI-Zeolithen** sollten durch Untersuchungen speziellen Bestrahlungsbedingungen zu den der Kompositmaterialien weitere mögliche Ursachen geklärt werden [19]. Das Verhältnis von trans- und cis-Isomeren im photostationären Gleichgewicht, das einen entscheidenden Einfluß auf die Größe der Brechungsindexänderungen hat, hängt von der relativen Lichtabsorption der beiden Spezies ab. Die AB/AFI- und AB/MFI-Komposite zeigen geringfügige Differenzen in den UV/VIS-Absorptionsspektren. So besitzen die AB/ZSM-5-Komposite mit n $\pi^*$ -Banden um  $\lambda_{max}^{n\pi^*}$  = 420 nm eine längerwellige Absorption als AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite mit n $\pi^*$ -Absorptionen um  $\lambda_{max}^{n\pi^*}$  = 410 nm. Die Unterschiede in der Lichtabsorption könnten die Ursache für eine modifizierte trans-cis-Zusammensetzung im photostationären Gleichgewicht bei der typischerweise verwendeten Bestrahlungswellenlänge  $\lambda_{irr}$  = 360 nm sein. Für das Erreichen einer hohen Brechungsindexänderung der Wirt/Gast-Materialien, die unmittelbar von der photostationären Gleichgewichtszusammensetzung abhängt, ist die Bestimmung der optimalen Bestrahlungswellenlänge  $\lambda_{\it irr}^{\it cis}$  zur Erzeugung einer maximalen Konzentration an cis-Isomeren erforderlich.

Aus diesem Grund wurde die Größe der Doppelbrechung n', als Funktion der Anregungswellenlänge  $\lambda_{irr}$  ermittelt und in sogenannten "Schaltzustandsspektren" dargestellt [19]. Diese Resultate in Abbildung 5.15 sind gezeigt. Wellenlängenabhängige Unterschiede in den Bestrahlungsstärken, die durch Lampenintensitäten verursacht unterschiedliche werden. sind bei diesen Experimenten durch eine Anpassung der Expositionsdauer ausgeglichen (siehe Anhang, Abbildung A 20).

Die Bestimmung der Doppelbrechung n' ist auch hier die Methode der Wahl. Die erforderlichen Transmissionsmessungen können in einem Wellenlängenbereich  $\lambda$  > 500 nm stattfinden, in dem nur eine vernachlässigbare Absorption durch die Farbstoffmoleküle stattfindet und demzufolge kaum eine zusätzliche Beeinflussung photostationären Schaltzustände erwartet wird. Ausgehend von den der Eigenschaften der Wirt/Gast-Materialien bei Bestrahlung im langwelligen Bereich, wurde durch Variation der Bestrahlungswellenlängen  $\lambda_{irr}$  zwischen 600 und 300 nm die Beeinflussung des photostationären Gleichgewichtes über die entsprechende Änderung der Doppelbrechung verfolgt. Die Abhängigkeit der Doppelbrechung und damit der Schaltzustände von der Bestrahlungswellenlänge spiegelt die intrazeolithische trans-cis-Zusammensetzung im photostationären Gleichgewichtszustand wider. Ein Minimum der Doppelbrechung entspricht Komposit-Kristallen mit einer maximalen Konzentration an *cis*-Isomeren.

Bestrahlungswellenlängenabhängigkeit Die der  $\pi\pi^*$ -Absorption der bzw. Doppelbrechung der Nanokompositkristalle weist einen ähnlichen Verlauf wie die Wellenlängenabhängigkeit der photostationären Gleichgewichtszusammensetzung von Azobenzen in Lösung auf. Dies soll in Abbildung 5.15 durch die vergleichende Darstellung des photostationären Anteils an *trans*-Azobenzen  $x_{trans}$  in iso-Oktan deutlich gemacht werden. Das Verhalten der AIPO<sub>4</sub>-5-Nanokomposite im langwelligen Anregungsbereich entspricht ebenfalls dem experimentellen Befund in Lösung [206], dessen Ursache bisher noch ungeklärt ist. Für die untersuchten zeolithischen Kompositsysteme mit dem Gastmolekül Azobenzen liegen die optimalen Anregungswellenlängen  $\lambda_{\it irr}^{\it cis}$  zwischen 345 nm und 350 nm. In diesem Wellenlängenbereich wird eine maximale intrazeolithische Konzentration an cis-Isomeren und eine daraus resultierende minimale Doppelbrechung erreicht [19].



Die Doppelbrechung von Azobenzen-beladenen  $n'_{650nm}$ Molekularsiebkristallen als Funktion der Bestrahlungswellenlänge  $\lambda_{irr}$ (Schaltzustandspektren, aus [19]). Nach Bestrahlungszeiten  $\geq$  3 min, die das Erreichen eines nahezu photostationären Zustands sicherstellen, wurde die Doppelbrechung der Kristalle bestimmt. Die Messungen wurden, ausgehend von einer langwelligen Bestrahlung, im Bereich von  $\lambda_{irr}$  = 600 nm bis  $\lambda_{irr}$  = 280 nm durchgeführt. Die Doppelbrechung n' 650 nm vor Beginn der Bestrahlungsexperimente ist durch offene Symbole gekennzeichnet. Zum Vergleich sind bestrahlungswellenlängenabhängige photostationäre Anteile von trans- Azobenzen  $(x_{trans})$  in iso-Oktan [206] dargestellt.
Ein wichtiges Ergebnis konnte aus den Doppelbrechungswerten der Wirt/Gast-Materialien im Gleichgewichtszustand ohne Bestrahlung abgeleitet werden, die durch offene Symbole in der Abbildung 5.15 gekennzeichnet sind. Für unbestrahlte Kompositkristalle wurde eine vergleichsweise hohe Doppelbrechung gefunden. Ausgehend von der Modellvorstellung, dass die stabförmigen *trans*-Isomere in den Zeolithkanälen besser ausgerichtet sind und gegenüber den mehr kugelförmigen *cis*-Isomeren eine höhere Doppelbrechung verursachen [17,18], kann aus dem Kurvenverlauf entnommen werden, dass die Gleichgewichtszusammensetzungen der AIPO<sub>4</sub>-5- und ZSM-5-Kompositmaterialien ohne Bestrahlung stark auf der Seite der *trans*-Isomere liegen. Auch in den Poren von zeolithischen Molekularsieben ist demzufolge das *trans*-Azobenzen die thermodynamisch stabilere Konfiguration. Schaltzustandsspektren können auch auf der Basis von Absorptionsspektren erhalten werden, wie in Abbildung 5.16 am Beispiel des nicht doppelbrechenden Systems AB/NaX und eines AB/AIPO 5-Komposites dargestellt ist. Die Änderung

Systems AB/NaX und eines AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposites dargestellt ist. Die Änderung der Extinktion der  $\pi\pi^*$ -Bande bei Variation der Bestrahlungswellenlänge entspricht ebenfalls der Modifizierung der intrazeolithischen photostationären trans/cis-Zusammensetzung, wobei das Minimum der  $\pi\pi^*$ -Absorption einem maximalen Gehalt an cis-Isomeren entspricht. Das Schaltzustandspektrum des AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposites auf der Basis von Absorptionsmessungen ergibt einen maximalen cis-Gehalt nach Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 340 nm, was mit dem Ergebnis der Untersuchungen auf der Basis von Doppelbrechungsmessungen im Einklang geänderte Kurvenverlauf die steht. Der etwas und Verringerung des Dynamikbereiches sind wahrscheinlich Meßlichteffekten zuzuordnen, die Absorptionsmessungen Maße beeinflussen in stärkerem als Transmissionsmessungen zur Bestimmung der Doppelbrechung, die außerhalb des Absorptionsgebietes erfolgen können. Die gemessenen Absorptionswerte der Abbildung 5.16 sind nur geringfügig von der Meßrichtung abhängig.



#### Abbildung 5.16

Schaltzustandspektren (analog zu [19]) auf der Basis von Absorptionsdaten Azobenzen-beladener Molekularsiebkristalle. Erreichen Nach des photostationären Zustands durch Bestrahlung mit  $\lambda_{irr}$ wurden die Absorptionsspektren der Kristalle bestimmt. Die Messungen erfolgten, wie in Abbildung 5.15 beschrieben, ausgehend von einer langwelligen Bestrahlung im Bereich von  $\lambda_{irr}$  = 600 nm bis  $\lambda_{irr}$  = 280 nm (ausgefüllte Symbole). Die Meßrichtungen sind durch Pfeile gekennzeichnet. Zur Untersuchung des Einflusses der Meßrichtung wurden nachfolgende Bestrahlungen im Bereich von  $\lambda_{irr}$  = 300 nm bis  $\lambda_{irr}$  = 500 nm und punktuelle Nachmessungen bei speziellen Bestrahlungswellenlängen durchgeführt, die durch offene, durchkreuzte Symbole gekennzeichnet sind.

Aus den Schaltzustandspektren in Abbildung 5.15 kann abgeleitet werden, dass die Bildung von Nanokompositen mit einem höheren Anteil an trans-Azobenzen durch langwellige Bestrahlung mit  $\lambda_{irr}$  > 400 nm favorisiert wird. Bei allen untersuchten Wirtssystemen wird bei der Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich zwischen 275 nm <  $\lambda_{irr}$  < 375 nm verstärkt *cis*-Azobenzen gebildet. Es wurde kein entscheidender Unterschied zwischen den Schaltzustandspektren von AIPO<sub>4</sub>-5- und ZSM-5-Materialien gefunden, die unterschiedliche trans/cis-Zusammensetzungen und damit unterschiedliche Doppelbrechungsänderungen auch bei der verwendeten Bestrahlungswellenlänge verursachen könnten. Minima der Doppelbrechung werden für Azobenzen/AIPO<sub>4</sub>-5 bei einer Bestrahlungswellenlänge  $\lambda_{irr}^{cis}$ = 345 nm und für Azobenzen/ZSM-5 bei  $\lambda_{irr}^{cis}$  = 350 nm gefunden.

#### 5.2.3. Schaltparameter modifizierter AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite

Neben der Frage nach dem Einfluß der zeolithischen Wirtsstruktur wurde auch die Auswirkung einer Variation der Gastmoleküle im AIPO<sub>4</sub>-5-Wirtsgitter auf die schaltbaren Eigenschaften untersucht. Eine intrazeolithische Photoisomerisierung konnte für verschiedene, in Lösungen schaltbare Gastmoleküle vom Azobenzen-Typ UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen werden (Tabelle 5.7).

#### Tabelle 5.7

Photosensitive Änderungen der Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  oder Schultern (sh) aufgrund der Photoisomerisationsreaktion von zeolithgekapselten Azo-Farbstoffen. Die Daten für die cis- bzw. trans-Isomere entsprechen den photostationären Zuständen nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 nm bzw. 436 nm.

Wirt	Gast	$\lambda_{ ext{max}}^{\pi\pist}$ /nm	$\lambda_{ ext{max}}^{\scriptscriptstyle n\pi^*}$ /nm	$\lambda_{ ext{max}}^{\pi\pist}$ /nm	$\lambda_{ ext{max}}^{\scriptscriptstyle n\pist}$ /nm
		tra	ns	C	cis
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	318	410	304	408
AIPO <sub>4</sub> -5	Me-AB	334	430	331	425
AIPO <sub>4</sub> -5	4,4'-Me-AB	341	462sh	340	462sh
AIPO <sub>4</sub> -5	MeO-AB	349	474	347	472

Die Gastmoleküle besitzen aufgrund unterschiedlicher Absorptionsspektren auch unterschiedliche optimale Schaltwellenlängen. Analog zur Registrierung der Abhängigkeit der Doppelbrechung Azobenzen-beladener Molekularsiebe von der Bestrahlungswellenlänge, die bestimmten photostationären Zuständen entsprechen, wurden auch für die modifizierten AIPO<sub>4</sub>-5-Nanokomposite die optimalen Bestrahlungswellenlängen  $\lambda_{irr}^{cis}$  untersucht. Die Ergebnisse für Azofarbstoffe im Molekularsieb AIPO<sub>4</sub>-5 sind in Abbildung 5.17 dargestellt.



#### Abbildung 5.17

Schaltzustandspektren (analog zu [19]) von AIPO<sub>4</sub>-5-Nanokompositkristallen mit Azofarbstoffen als Gastmolekülen. Die Untersuchungen erfolgten analog zu den in Abbildung 5.15 dargestellten Messungen mit angepaßten Bestrahlungszeiten. Die offenen Symbole entsprechen den Doppelbrechungswerten  $n'_{650nm}$  der zeolithischen Wirt/Gast-Materialien vor Beginn der Bestrahlung. Wie in Abbildung 5.15 entspricht ein Minimum der Doppelbrechung auch hier einem Komposit-Kristall mit einem maximalen Gehalt an *cis*-Isomeren, der durch Bestrahlung mit der Schaltwellenlänge  $\lambda_{irr}$  erhalten wird. Die Variation der eingeschlossenen photochromen Gastmoleküle beeinflußt die optimalen Schaltwellenlängen  $\lambda_{irr}^{cis}$ , die in Tabelle 5.8 zusammengefaßt sind, in viel stärkerem Maß als die Variation des mikroporösen Wirtsmaterials (siehe Tabelle 5.5).

#### Tabelle 5.8

Ergebnisse der mikrospektroskopischen Bestimmung der Schaltparameter für verschiedene AIPO<sub>4</sub>-5-Nanokomposite: optimale Bestrahlungswellenlänge  $\lambda_{irr}^{cis}$ , Doppelbrechungsänderung  $\Delta n'_{max}$ , Sensitivität  $S_{n'2}$  (trans-cis), und Lebensdauer  $\tau_{cis}$  des cis-Zustandes (analog zu [17,18,19]).

Wirt	Gast	В	$\lambda_{\scriptscriptstyle irr}^{\scriptscriptstyle cis}$	$\Delta n'_{\rm max}$	$S_{n'2}$	$\vartheta_{1/2}$	$k_{therm}$	$ au_{\it cis}$
	-	%	nm		cm²kJ⁻¹	S	S⁻¹	h
AIPO <sub>4</sub> -5	AB	≈10	345	0.045	-4.1	630	2.0x10 <sup>-6</sup>	140
AIPO <sub>4</sub> -5	Me-AB	<1	347	0.006	-2.1	680	3.6x10 <sup>-6</sup>	78
AIPO <sub>4</sub> -5	4,4'-MeAB	<1	340	0.005				
AIPO <sub>4</sub> -5	MeO-AB	<1	360	0.003	-1.6	254	3.6x10⁻⁵	8

Das Verhältnis der *trans*- und *cis*-Isomere im photostationären Zustand hängt von der relativen Absorption der beiden Isomere bei der Bestrahlungswellenlänge ab. Damit spiegeln die verschiedenen optimalen Bestrahlungswellenlängen  $\lambda_{irr}^{cis}$  verschiedene Absorptionsverläufe der zeolithgekapselten Gastmoleküle wider. Durch eine Variation der photochromen Gastmoleküle ist somit eine Anpassung der Schaltwellenlänge der optischen Mikroschalter an bestimmte technische Erfordernisse möglich.

Analog zu den in Kapitel 5.2.2.1 dargestellten Ergebnissen konnte für die unterschiedlichen Azofarbstoffe in AIPO<sub>4</sub>-5 den Poren von aus den thermischen Relaxation die Geschwindigkeitskonstanten der Stabilität der metastabilen *cis*-Zustände bzw. die Lebensdauern  $au_{cis}$  bestimmt werden. Die ebenfalls in Tabelle 5.8 dargestellten Werte für  $k_{therm}$  bzw.  $\tau_{cis}$  wurden unter

Berücksichtigung der bereits beschriebenen Meßlichteinflüsse aus Meßreihen mit unterschiedlicher Meßfrequenz bestimmt. Sie sind wegen der sehr geringen Doppelbrechungsänderungen mit Unsicherheiten zwischen 50 und 60% des Wertes behaftet. Innerhalb der Reihe substituierter Azobenzenfarbstoffe AB, Me-AB, MeO-AB als Gastmoleküle ist, auf der Basis der vorliegenden Daten, ein Anstieg der thermischen Relaxation zu verzeichnen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Relaxationsdaten von Azofarbstoffen in Lösung. Danach zeigen psubstituierte Azofarbstoffe gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Farbstoffen generell eine schnellere thermische Relaxation [222].

Durch den Nachweis der intrazeolithischen photochromen Reaktionen konnte die prinzipielle Eignung von AIPO<sub>4</sub>-5 als anorganische Wirtsmatrix für schaltbare Azo-Chromophore gezeigt werden, ein möglicher Stabilisierungseffekt des *cis*-Isomers durch die Wechselwirkung mit dem Zeolithgitter und die geometrischen Beschränkungen durch die Molekularsiebstruktur wurde jedoch nicht gefunden.

Ebenso wie die Lebensdauer der cis-Zustände wird auch der Dynamikbereich der photosensitiven Änderung der Doppelbrechung  $\Delta n'_{max}$  durch die Adsorbatmoleküle verändert. Als Hauptursache für die beobachtete Verringerung der  $\Delta n'_{max}$ -Werte, die für die untersuchten Systeme eine Größenordnung unter um den Doppelbrechungsänderungen der AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposite liegt (Tabelle 5.8), wird die unterschiedliche Gastkonzentration gesehen. Neben dem Beladungsgrad können jedoch auch andere Faktoren, wie z.B. die oben beschriebene schnellere Relaxation der metastabilen cis-Isomere der substituierten Azofarbstoffe zu einer Verringerung des Dynamikbereiches gegenüber dem für Azobenzen gefundenen photosensitiven Effekt beitragen.

Die experimentellen Untersuchungen der intrazeolithischen Isomerisierungsprozesse zeigen die Abhängigkeit des Schaltvorganges von beiden Komponenten der photosensitiven Nanokomposite. Sowohl das zeolithische Wirtsgitter als auch die eingeschlossenen Gastmoleküle beeinflussen die gefundenen Schaltparameter. Die Variation der photochromen Gastmoleküle im Wirtsgitter AIPO<sub>4</sub>-5 führte gegenüber den Azobenzen/AIPO<sub>4</sub>-5-Nanokompositen zu keiner Verbesserung der Parameter. Eine Erweiterung des Spektrums an interessanten schaltbaren Wirt/Gast-Systemen

wäre durch den Ersatz der zeolithischen Wirtskristalle durch mesoporöse MCM-41-Materialien denkbar [223]. Die einstellbaren Porendimensionen dieser silikatischen Festkörper erlauben die Einlagerung weiterer photochromer Gastmoleküle, wie Fulgide [224], Spiropyrane [225] oder Diarylethene [226], die ebenfalls die Präparation photoschaltbarer Systeme ermöglichen [227]. Durch die Fortschritte hinsichtlich der Kontrolle der Morphologie dieser Wirtsmaterialien [228] wären weiterführende Untersuchungen zu photoinduziert schaltbaren optischen Eigenschaften denkbar, die analog zu den hier vorgestellten Untersuchungen, beispielsweise an MCM-41-Fasern [35,36,229,230], erfolgen könnten.

#### 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die UV/VIS-spektroskopischen und photoschaltbaren Eigenschaften von zeolithischen Wirt/Gast-Materialien beschrieben, die erstmals mit Hilfe der polarisationsabhängigen Mikrospektroskopie untersucht wurden.

Die Einlagerung von Gastmolekülen in die Poren von Molekularsieben bietet die Möglichkeit, definierte Anordnungen organischer Moleküle in einer anorganischen, kristallinen Matrix zu realisieren. Dies konnte durch die Präparation einer Vielzahl von anorganisch/organischen Hybridmaterialien gezeigt werden. Polare und unpolare organische Gastmoleküle wurden über Adsorptionsprozesse aus der Gas- oder der Flüssigphase in die kristallinen Wirtsmatrices eingebracht. Die erhaltenen Materialien sind beispielsweise im Zusammenhang mit den Miniaturisierungstendenzen in der Informationstechnologie für neuartige optische Anwendungen auf der Basis einzelner Mikrokristalle interessant.

Als neue Methode zur zerstörungsfreien spektroskopischen Charakterisierung einzelner zeolithischer Nanokompositkristalle wurde die polarisationsabhängige UV/VIS-Mikrospektroskopie erstmalig intensiv genutzt. Die mikrospektroskopische Analyse der elektronischen Zustände liefert neben Aussagen über die intrazeolithische Mikroumgebung allem Informationen den vor zu polarisationsabhängigen spektroskopischen Eigenschaften der zeolithgekapselten Gastmoleküle. So konnten erstmals quantitative Aussagen zur Lage des Übergangsdipolmomentes der Gastmoleküle bezüglich der Längsachse der Molekularsiebkanäle erhalten und der Beladungsgrad einzelner Nanokompositkristalle durch UV/VIS-spektroskopische Messungen bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Doppelbrechung von Molekularsiebkompositen wurde eine ebenfalls mikrospektroskopische Methode angewendet, die auf Transmissionsmessungen einzelner Zeolithkristalle zwischen zwei Polarisatoren des Mikroskopspektrometers basiert. Durch Absorptionsmessungen an Einzelkristallen wurde die *trans-cis*-Photoisomerisierungsreaktion von Azofarbstoffen in den Kanälen von einzelnen AFIund MFI-Kompositkristallen sowie in den Käfigen von Faujasiten erstmals direkt spektroskopisch nachgewiesen.

Die Stabilität der metastabilen Schaltzustände wurde über die Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Relaxation der *cis*-Zustände der Azofarbstoffe bestimmt. Die Experimente zeigten eine starke Beeinflussung der Ergebnisse durch das Meßlicht, die sich durch kinetische Untersuchungen mit unterschiedlicher Meßfrequenz nachweisen ließ. Dieses bislang nicht beschriebene Problem tritt unter den Bedingungen der Mikrospektroskopie wahrscheinlich generell auf und wird der erhöhten photochemischen Belastung der Probe durch die fokussierte Mikroskopbeleuchtung zugeschrieben.

Aus systematischen Meßreihen mit variierter Meßfrequenz konnten jedoch aus einem linearen Zusammenhang zwischen den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und der Meßfrequenz die Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Relaxation bestimmt werden, die bezüglich des Meßlichteinflusses korrigiert sind.

Ein sehr interessanter Effekt wurde bei den mikrospektroskopischen Untersuchungen der intrazeolithischen Photoisomerisierungsreaktionen gefunden. Die großen chromophorbeladenen Zeolithkristalle zeigen starke photoinduzierte Doppelbrechungsänderungen, die auf einem neuen Effekt beruhen. der entscheidend durch die Orientierungsphänomene im Molekularsieb hervorgerufen wird. Ein geordnetes Molekülensemble wird zwischen zwei Zuständen geschaltet, was hohe Doppelbrechungsänderungen verursacht.

Die maximal erreichbaren Doppelbrechungsänderungen und andere Schaltparameter der Nanokomposite können durch die Gastmoleküle und die Art des zeolithischen Wirtsmaterials beeinflußt werden, was durch die experimentelle Untersuchung der spektroskopischen und schaltbaren Eigenschaften in Abhängigkeit von der Wirt/Gast-Zusammensetzung gezeigt werden konnte. Durch Optimierung der Kompositzusammensetzung und der Bestrahlungsparameter wurde mit dem System Azobenzen in AIPO<sub>4</sub>-5 ein photoschaltbares anorganisch/organisches Hybridmaterial mit starken photosensitiven Doppelbrechungsänderungen gefunden. Die hier erreichten Doppelbrechungsänderungen von bis zu  $\Delta n'_{max} = 0.045$  übersteigen bisher berichtete Werte von schaltbaren Materialien auf der Basis von Azofarbstoffen zum Teil deutlich.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum photoinduziert schaltbaren Brechungsindex zeolithischer Wirt/Gast-Materialien zeigen die prinzipielle Möglichkeit, Azobenzenbeladene Zeolithe als molekulare Schaltelemente einzusetzen. Die Dimensionen derartiger miniaturisierter optischer Komponenten werden durch die Kristallgröße bestimmt und liegen somit im Bereich von 10 µm. Der auf einer photoinduzierten intrazeolithischen Umorientierung eines geordneten Molekülensembles beruhende Schalteffekt hat besonders in den eindimensionalen Kanälen des Molekularsiebes AIPO<sub>4</sub>-5 hohe und reversibel schaltbare Doppelbrechungsänderungen zur Folge. Für potentielle Anwendung können sowohl der thermodynamisch stabile *trans*-Zustand mit hoher Doppelbrechung als auch der metastabile *cis*-Zustand mit niedrigerer Doppelbrechung und wirtsabhängigen Lebensdauern zwischen 9 und 140 h als langzeitstabile Schaltzustände betrachtet werden.

Wichtige Fragen bezüglich des Einflusses der zeolithischen Matrix auf funktionelle Eigenschaften eingelagerter Farbstoffe konnten bislang nicht ausreichend beantwortet werden. Eine immer wieder auftretende Fragestellung ist mit der Photostabilität der Wirt/Gast-Materialien verknüpft. Es wird vielfach angenommen [3,79], dass organische Moleküle aufgrund der Kapselung in einem kristallinen anorganischen Material mit streng definierten Umgebungseigenschaften eine erhöhte Photostabilität aufweisen. Durchgeführte Langzeituntersuchungen über einen Zeitraum von ca. 3 Jahren weisen zwar auf eine allgemeine Stabilität der doppelbrechenden Eigenschaften der Nanokomposite hin, lassen aber ohne systematische Experimente keine quantitativen zukünftige Aussagen zur Photostabilität zu.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen anorganisch/organischen Hybridmaterialien auf der Basis der wohldefinierten Molekularsiebkristalle stellen hinsichtlich ihrer besonderen optischen Eigenschaften eine spezielle Materialklasse dar. Die Aufklärung der Gaststrukturen und die Charakterisierung der photosensitiv schaltbaren Eigenschaften zeolithischer Wirt/Gast-Materialien sind ein faszinierendes Aufgabenfeld der Schnittstelle zwischen Chemie, Physik an und Materialwissenschaft.

# 7. Anhang

# Tabelle A 1:

# Abkürzungen und Formelzeichen

AB	Azobenzen (Diphenyldiazen)
AFI	IUPAC-Code für Zeolithgittertyp AFI, Vertreter AIPO <sub>4</sub> -5
DMABN	p-N,N-Dimethylaminobenzonitril
ESIPT	<u>e</u> xcited <u>s</u> tate <u>i</u> ntramolecular <u>p</u> roton <u>t</u> ransfer
FAU	IUPAC-Code für Zeolithgittertyp, Vertreter: NaX
MFI	IUPAC-Code für Zeolithgittertyp, Vertreter: ZSM-5; Silikalith-1
NLO	<u>n</u> on- <u>l</u> inear <u>o</u> ptics
OGM	<u>o</u> riented <u>g</u> as <u>m</u> odel
PMA	Polymethacrylat
pNA	p-Nitroanilin
pNDMA	p-Nitro-dimethylanilin
SSW	Spektrale Spaltbreite
TICT	<u>t</u> wisted <u>i</u> ntramolecular <u>c</u> harge <u>t</u> ransfer
В	Beladung (in Masseprozent; Masse%)
C <sub>Gast</sub>	Intrazeolithische Gastkonzentration
d	Kristalldicke
D	dichroitische Verhältnis $D = E_{\perp} / E_{\parallel}$
δ	Phasenverschiebung
$\Delta n'_{\rm max}$	Maximale Doppelbrechungsänderung
$\Delta n'_{rel}$	relative Doppelbrechungsänderung $\Delta n'_{rel} = \Delta n' / n'_{trans}$
$E_{iso}$	Extinktion in isotroper Lösung
$E_{\parallel}$	Extinktion parallel zu Kanallängsachse der Kompositkristalle
$E_{\perp}$	Extinktion parallel zu Kanallängsachse der Kompositkristalle
Г	Bestrahlungsstärke in mW/cm <sup>2</sup>
k <sub>mess</sub>	Beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Dunkelreaktion
k <sub>therm</sub>	Geschwindigkeitskonstante der thermischen Relaxation

$\lambda_{_{irr}}$	Bestrahlungswellenlänge
$\lambda_{\scriptscriptstyle irr}^{\scriptscriptstyle cis}$	Optimale Bestrahlungswellenlänge zu Erzeugung einer maximalen Konzentration an <i>cis</i> -Isomeren
$\lambda_{\max}^{n\pi^*}$	Maximum der n $\pi^*$ -Absorption
$\lambda_{\max}^{\pi\pi^*}$	Maximum der $\pi\pi^*$ -Absorption
m <sub>Gast</sub>	Gesamtmasse der Gastmoleküle
m <sub>LM</sub>	Masse Lösungsmittel
M <sub>Gast</sub>	molare Masse der Gastmoleküle
n <sub>Gast</sub>	Molarität der Gastmoleküle
$n'_{\lambda}$	Doppelbrechung ( $n'=n_e^{}-n_o^{}$ ) bei der Wellenlänge $\lambda$
V <sub>mess</sub>	Meßfrequenz, reziprokes Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden spektroskopischen Messungen, $v_{mess} = 1/\Delta t$
$N_{_{1/2}}$	"Halbwertszeit" für Schaltprozesse auf der Basis beliebiger Meßgrößen
Р	Polarisationsgrad $P = (I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp})$
arphi	Neigungswinkel der Moleküle bezogen auf Kanalachse
<b>q</b> <sub>Gast</sub>	Massenverhältnis
ρ <sub>ΑFI</sub>	Dichte von AIPO <sub>4</sub> -5
$ ho_{LM}$	Dichte des Lösungsmittels
$ ho_{Lsg}$	Dichte der Lösung
$S_{n'2}$	Sensitivität $S_{n'^2} = \partial n' / \partial w$
$ au_{\it cis}$	Lebensdauer des metastabilen <i>cis</i> -Zustandes $ au_{cis} = 1/k_{therm}$
$\vartheta_{1/2}$	Einflußfaktor des Meßlichtes
V	Volumen
$W_0$	Eingestrahlte Energiedichte
x	Schichtdicke der Küvette
<i>x</i> <sub>cis</sub>	cis-Anteil im photostationären Zustand
$x_{trans}$	trans-Anteil im photostationären Zustand
$Z_{50}$	"Halbwertszeit" für Schaltprozesse auf der Basis von Absorptionsmessungen

# Tabelle A2:

Bezeichnung der verwendeten Gastmoleküle



I

Farbstoff-Nr.	Struktur	X,Y	R	R'	R"	Abkürzung
1	Ι	Ν	-H	-H	-H	AB
2	Ι	Ν	-CH₃	-H	-H	Me-AB
3	Ι	Ν	-OCH₃	-H	-H	MeO-AB
4	Ι	Ν	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	4,4'-Me-AB
5	Ι	Ν	-H	-NH <sub>2</sub>	-H	рААВ
6	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	-H	DO3
7	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	PNDMAAB
8	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-H	PNDEAAB
9	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	-H	DR1
10	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	-Cl	DR13
11	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	$-N(C_2H_5)(C_2H_4CN)$	-H	DO25
12	Ι	Ν	-NO <sub>2</sub>	-OH	-H	pHNAB
13	Ι	Ν	-CF <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	pDATAB
14	Ι	Ν	-CF <sub>3</sub>	-OH	-H	pHTAB
15	Ι	СН	-NO <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	DMANS
16	Ι	СН	-NO <sub>2</sub>	-OH	-H	pHNS



-	-	_	-

Farbstoff-Nr.	Struktur	X,Y	R	R'	R"	Abkürzung
17	II	-	-NO <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	-	pNA
18	II	-	-NO <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	pNDMA
19	II	-	-CN	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	DMABN

# Weitere Gastmoleküle

Farbstoff-Nr.	Gastmolekül	Abkürzung
20	N NH <sub>2</sub>	2-Aminopyridin
21	$O_2N$ $N$ $O_2N$ $O_2$	NPNO
22		PPO
23	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N O O CF <sub>3</sub>	Cou 152
24	$C_2H_5HN$ $O$ $O$ $H_3C$ $CF_3$	Cou 307
25	H <sub>2</sub> N CH <sub>3</sub>	Cou 120
26		BP(OH) <sub>2</sub>

# Tabelle A3:

Verzeichnis der verwendeten Lösungsmittel und Farbstoffe

Aceton	Aldrich (spectrophotometric grade)
Acetonitril	Merck (Uvasol)
Cyclohexan	Fluka (for UV-spectroscopy)
Ethanol	Merck (Uvasol)
HCI 30%	Merck (suprapur)
n-Hexan	Aldrich (spectrophotometric grade)
1,3,5-Triisopropylbenzol	Aldrich und Fluka
AB	Merck
2-Aminopyridin	Aldrich
BP(OH) <sub>2</sub>	Aldrich
Cou 120	Lambda-Physik
Cou 152	Lambda-Physik
Cou 307	Lambda-Physik
DMABN	Fluka
DMANS	Acros
DO3	K. Gille (Leipzig)
DO25	K. Gille (Leipzig)
DR1	Sigma
DR13	K. Gille (Leipzig)
Me-AB	Sigma-Aldrich
4,4'-Me-AB	Sigma-Aldrich
MeO-AB	Fluka
NPNO	Sigma
pAAB	Aldrich
pDATAB	D. Prescher (Berlin)
pHNAB	D. Prescher (Berlin)
pHNS	J. Jansen (Delft)
pHTAB	D. Prescher (Berlin)
pNA	Fluka
PNDEAAB	C. Schomburg (Bremen)
pNDMA	Kodak
PNDMAAB	C. Schomburg (Bremen)
PPO	Lambda-Physik

# Tabelle A 4:

Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von p-Nitro-dimethylanilin in 1,3,5-Triisopropylbenzol ( $c_{pNDMA}$ =0.86 10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>)

Versuch	Х	$\lambda_{_{ m max}}$	Е	ε	$\stackrel{-}{arepsilon}$ (pNDMA in TIPB)
	cm	nm		cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>
1	0.1	368	1.39096	16174 ·10 <sup>3</sup>	
2	0.1	368	1.39096	16174 ·10 <sup>3</sup>	
3	0.1	368	1.39401	16209 ·10 <sup>3</sup>	
4	0.1	368	1.39605	16233 ·10 <sup>3</sup>	(16 200 ± 25) 10 <sup>3</sup>

### Tabelle A 5:

Bestimmung des Beladungsgrades B von AIPO<sub>4</sub>-5 mit pNDMA durch die UV/VIS-spektroskopische Untersuchung der Beladungslösung der Flüssigphasenbeladung (Verdünnung der Beladungslösung für die Absorptionsspektroskopie 1:20, Berechnung der Konzentrationsangaben siehe Anhang A 12).

Ver- such	Spe	ktroskop	oische Datei	ו	Konzentration der Beladungslösung nach 17 h; 110 °C			pNDMA- Zeolith-Einsatz Aufnahme			В
	x	$\lambda_{_{ m max}}$	E	<b>C</b> <sub>PNDMA</sub>	1/20q <sub>рNDMA</sub>	$q_{pNDMA}$	pNDMA in Lsg.	m <sub>pNDMA</sub>	m <sub>Syntheseform</sub>	m <sub>kalziniert</sub>	%
	cm	nm		mol cm⁻³	g <sub>pndma</sub> /g <sub>lm</sub>	g <sub>pndma</sub> /g <sub>lm</sub>	mg	mg	mg	mg	
0	0.1	368	1.39437	0.86·10 <sup>-6</sup>	1.67·10 <sup>-4</sup>	3.34·10 <sup>-3</sup>	3.34				
1	0.1	368	0.02429	1.50·10 <sup>-8</sup>	291.57·10 <sup>-8</sup>	5.83·10 <sup>-5</sup>	0.058	3.28			
	0.5	368	0.14004	1.73·10 <sup>-8</sup>	336.28·10 <sup>-8</sup>	6.72·10 <sup>-5</sup>	0.067	3.27			
	1.0	368	0.28678	1.77·10 <sup>-8</sup>	344.05·10 <sup>-8</sup>	6.88·10 <sup>-4</sup>	0.069	3.27	50.7	38.6	7.8
2	0.5	368	2.30741	2.85·10 <sup>-7</sup>	553.98·10 <sup>-7</sup>	11.08·10 <sup>-4</sup>	1.11	2.24			
	0.2	366	0.95709	2.95·10 <sup>-7</sup>	573.42·10 <sup>-7</sup>	11.46·10 <sup>-4</sup>	1.15	2.19	29.9	23.8	8.4
3	0.2	368	1.45875	4.50·10 <sup>-7</sup>	874.71·10 <sup>-7</sup>	17.52·10 <sup>-4</sup>	1.75	1.59	19.9	15.5	9.3
4	0.2	367	2.19091	6.76·10 <sup>-7</sup>	1314.01·10 <sup>-7</sup>	26.28·10 <sup>-4</sup>	2.63	0.72			
	0.1	368	1.13132	6.98·10 <sup>-7</sup>	1356.77·10 <sup>-7</sup>	26.8·10 <sup>-4</sup>	2.68	0.66	10.8	7.3	8.3
5	0.1	368	1.32969	8.21·10 <sup>-7</sup>	1595.85·10 <sup>-7</sup>	31.9·10 <sup>-4</sup>	3.19	0.15			
	0.1	368	1.33500	8.24·10 <sup>-7</sup>	1601.69·10 <sup>-7</sup>	32.0·10 <sup>-4</sup>	3.20	0.14	0	0	-

#### Abbildung A 6:

Thermogravimetrische Bestimmung des Beladungsgrades der Probe des Versuches 1 (Tabelle A5). Es wurde ein Gesamtmasseverlust von ca. 10.7 % ermittelt. Im Temperaturbereich < 100 °C wird eine endotherme Wasserdesorption von ca. 1-1.5 % beobachtet. Die exotherme Reaktion im Temperaturbereich > 100 °C wird dem Farbstoffverlust zugeordnet



# Abbildung A 7:

Skizze eines Präparates für die mikrospektroskopischen Untersuchungen.



# Abbildung A 8:

Aufbau und Strahlengang des Mikroskopspektrometers UMSP 80.



# Tabelle A 9:

Verwendete Filterkombinationen Mikroskopspektrometer UMSP 80.

Fluoreszenzmessungen	am

	00	05	00	4.4
Filtersatz	02	05	09	14
Anregungsfilter	G365	PB 395-440	PB 450-490	PB 510-560
Farbteiler	FT395	FT460	FT510	FT580
Sperrfilter	LP420	LP470	LP520	LP590

für

# Abbildung A 10:

Berechnung der Schichtdicke d aus den Dimensionen der Molekularsiebkristalle. (Darstellung der Draufsicht und des Kristallquerschnitts)

### ZSM-5:



Quadratischer Querschnitt durch Verzwillingung der orthorhombischen Struktur (getestet durch statistische Auswertung mikroskopisch vermessener Kristallschüttungen)

# AIPO<sub>4</sub>-5:



Hexagonaler Querschnitt

 $d = b/2 \sqrt{3}$ 

d = b

NaX:



Regelmäßiger Oktaeder

d = b/3  $\sqrt{6}$ d: Abstand von oberer und unterer Fläche

# Tabelle A 11:

Fehler der Kristalldickenbestimmung von Azobenzen-beladenen AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositen.

Kristall		Kristalldicke $d / \mu m$								
	3.4.97	23.3.98	13.8.98	3.9.98	27.10.98	10.10.2000				
V11Bb	7.1	7.1	8.5	8.5	8.5	6.6	$7.72\pm0.8$			
V11Ca	10.65	10.65	10.4	10.4	10.4	10.9	$10.56\pm0.2$			
V11D	17.3	17.3	16.1	17.3	16.1	17.1	$16.86\pm0.5$			
V11Ea	8.8	8.8	8.9	8.9	8.9	-	$8.86 \pm 0.1$			
V11F	10.6	8.9	9.5	9.5	9.5	11.8	$10.0\pm0.9$			
V11Ga	7.1	7.1	6.6	6.6	7.1	-	$6.90\pm0.2$			
V11Ha	7.1	7.1	7.6	7.6	7.6	7.6	$\textbf{7.40} \pm \textbf{0.2}$			
V11Hb	10.6	10.6	10.4	10.4	10.6	-	$10.52\pm0.1$			
V11Hc	8.8	8.8	8.9	8.9	8.8	-	$8.84 \pm 0.1$			

### Anhang A 12:

Umrechnung der verwendeten Konzentrationsangaben

# Stoffmengenkonzentration

$$c_{Gast} = \frac{n_{Gast}}{V} = \frac{E_{iso}}{\varepsilon_{iso}d}$$

#### Massenverhältnis

$$q_{Gast} = \frac{m_{Gast}}{m_{LM}} = \frac{c_{Gast}M_{Gast}}{\rho_{Lsg} - c_{Gast}M_{Gast}}$$

Vereinfachung wegen

 $c_{Gast} M_{Gast} \ll \rho_{Lsg}$  und  $\rho_{Lsg} \approx \rho_{LM} = \rho_{1,3,5-triisopropylbenzol} = 0.854 g \cdot cm^{-3}$ 

$$q_{Gast} = \frac{c_{Gast}M_{Gast}}{\rho_{LM}}$$

# Massenprozent, Beladungsgrad

$$B = \frac{100\% m_{Gast}}{m_{Gast} + m_{LM}} = \frac{c_{Gast} \cdot M_{Gast}}{\rho_{Lsg}} 100\%$$

Vereinfachung wegen

$$\rho_{Lsg} \approx \rho_{LM} = \rho_{AFI} = 1.78g \cdot cm^{-3}$$

$$B = \frac{c_{Gast} \cdot M_{Gast}}{\rho_{IM}} 100\%$$

# Tabelle A 13:

$\varepsilon_{cis}$ / $\varepsilon_{trans}$ -Werte,	Bestrahlungswellenlänge	$\lambda_{_{irr}}$	und	cis-Anteil	$x_{cis}$	im
photostationären	Gleichgewicht für Azobenzen	in vers	chieder	nen Matrices.		

Matrix	$oldsymbol{arepsilon}_{cis}$ / $oldsymbol{arepsilon}_{trans}$	$\lambda_{_{irr}}$ /nm	$x_{cis}$	Referenz
Hexan	0.052	320		[162]
i-Oktan	0.050	313	0.80	[206]
Polystyren	0.050	315	0.69	[204]
amphiphile Polysulfonate	0.055	355	0.78	[201]

### Tabelle A 14:

Langzeituntersuchung der photosensitiven Doppelbrechungsänderung.

Kristall-Nr.	Doppelbrechungsänderung $\Delta n'_{750nm}$									
-	Monat 0	Monat 12	Monat 16	Monat 18	Abfall auf					
V11Bb	0.0232	0.0208	0.0245	0.0215	92%					
V11a	0.0206	0.0218	0.0154	0.0103	50%					
V11D	0.0216	0.0058	0.0107	-	-					
V11Ea	0.0246	0.0227	0.0212	0.0145	58%					
V11F	0.0223	0.0104	0.0110	0.010	44%					
V11Ga	0.0268	0.0241	0.0271	0.0188	70%					
V11Ha	0.0333	0.0208	0.0165	0.0135	40%					
V11Hb	0.0167	0.0176	0.0129	0.0115	68%					
V11Hc	0.0279	0.0270	0.0146	0.0122	43%					

## Tabelle A 15:

Langzeituntersuchung der Doppelbrechung von ausgewählten AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Kompositen

Kristall-Nr.	Doppelbrechung $n'_{750nm}$							
	Monat 0	Monat 12	Monat 16	Monat 18	Monat 42			
V11Bb	0.0742	0.0673	0.0773	0.0824	0.0886			
V11Ca	0.0611	0.0580	0.06360	0.0651	0.0656			
V11D <sup>*)</sup>	0.0541	0.0573	0.0609	-	0.0130			
V11F	0.0601	0.0623	0.0632	0.0608	0.0567			
V11Ha	0.0921	0.0788	0.0831	0.0894	0.0843			

\*) Auswertung bei 650 nm

#### Anhang A 16:

Zeitabhängig gemessene Absorptionsspektren und ED-Diagramme

a) Änderung der Absorptionsspektren während cis-trans-Dunkelreaktion nach einmaliger Bestrahlung mit 360 nm (3 min; SSW 25) und

b) das daraus berechnete ED-Diagramm der cis-trans-Relaxation.



**Abbildung 7.1** Azobenzenhaltiges Polymethacrylatpolymer ( $\Delta t$ = 120s)



# Abbildung 7.2

AB/AIPO<sub>4</sub>-5-Komposit ( $\Delta t$ = 60s).

## Anhang A 17:

Bestimmung der die Lebensdauer  $\tau_{\rm cis}$  des metastabilen cis-Zustandes von AB/NaX-Kompositen.

Obwohl die in Kapitel 5.1.1. und 5.2.2.1. beschriebenen Meßlichteinflüsse bei der Messung von Absorptionsspektren zu besonders starken Abweichungen vom linearen Verhalten führen (siehe Abbildung 5.4) wurde zum Vergleich die *cis-trans*-Relaxation des metastabilen *cis*-Zustandes von NaX-Kristalle ohne Bestrahlung über die zeitabhängige Abnahme der Intensität der  $\pi\pi^*$ -Bande ( $E_{370 nm}$ ) spektroskopisch verfolgt. Aus Meßreihen mit unterschiedlicher Meßfrequenz  $V_{mess}$  wurde eine mittlere Geschwindigkeitskonstante für die thermischen Relaxation  $k_{therm}$  bzw. die Lebensdauer des durch Bestrahlung erzeugten metastabilen *cis*-Zustandes des AB/NaX-Kompositsystems bestimmt.



# Abbildung 7.3

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$  der cis-trans-Dunkelreaktion von AB/NaX-Nanokompositen von der Meßfrequenz  $v_{mess}$  (analog zu [19]).

#### Tabelle A 18:

Mikrospektroskopische Messung der cis-trans-Dunkelreaktion von verschiedenen AB/NaX-Kristallen nach einmaliger Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 360 nm (SSW 25; 5 min). Aus der Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{mess}$  von der Meßfrequenz  $v_{mess}$  wurde analog zu [19], die Lebensdauer  $\tau_{cis}$  des metastabilen cis-Zustandes berechnet.

Kristall	V <sub>mess</sub>	$\Delta t$	k <sub>mess</sub>	$\vartheta_{_{1/2}}$	$k_{{}_{therm}}$	$ au_{\it cis}$	${ au}_{\scriptscriptstyle cis}$
	$10^{-3}  \mathrm{s}^{-1}$	S	10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	S	S⁻¹	S	h
NaX-A	16.7	60	18.7				
NaX-A	5.56	180	7.06				
NaX-A	1.67	600	3.3	657	1.56 x 10 <sup>-4</sup>	6410	1.8
NaX-B	16.7	60	26.1				
NaX-B	5.56	180	10.5				
NaX-B	1.1	900	3.19	906	1.64 x 10 <sup>-4</sup>	6100	1.7
NaX-C	16.7	60	25.0				
NaX-C	5.56	180	10.1				
NaX-C	1.67	600	3.64	1079	1.33 x 10 <sup>-4</sup>	7520	2.1
			Mittelwerte:	830	1.5 x 10 <sup>-4</sup>	6680	1.85±0.2

### Tabelle A 19:

Schaltparameter verschiedener AB/AIPO<sub>4</sub>-5 und AB/MFI-Molekularsiebkomposite.

Wirt	Kristall-Nr.	Kristallgröße	В	Schaltparameter			Mittelwerte	der Wirt/Gas	t-Systeme
		$\mu m^2$	%	n' <sub>trans</sub>	$\Delta n'_{650nm}$	$\Delta n'_{rel}$	$\overline{n'}_{trans}$	$\overline{\Delta n'}_{650nm}$	$\overline{\Delta n'}_{rel}$
AIPO <sub>4</sub> -5	V11Bb-V11Hc	10 x 15	10	0.0541-0.0921	0.0206-0.0333*)	0.26			
AIPO <sub>4</sub> -5	V11Z			0.0996	0.0446	0.4	0.082	0.033	0.3
7911 5		20 x 100	7	0.02.0.04	0 0015 0 0047	0.2			
23101-3	V 140A-V 140D	20 x 100	1	0.02-0.04	0.0015-0.0047	0.2			
ZSM-5	V24b		3	0.0278	0.0035	0.13			
ZSM-5	V14bM			0.0389	0.007	0.18	0.032	0.0042	0.2
_									
Silikalith-1	V23	16 x 58	3.5	0.0124	0.0027	0.21			
Silikalith-1	V23a			0.0236	0.0026	0.11	0.018	0.00265	0.15

\*)  $\Delta n'_{750 \text{ nm}}$ 

#### Abbildung A 20:

#### Zeitkorrektur der Lampenintensität XBO 75 W.

Für die Bestimmung der Schaltzustandspektren wurde die wellenlängenabhängige Bestrahlungsstärke durch die unterschiedliche Lampenleistung (□) durch angepaßte Expositionsdauern (•) der Bestrahlung ausgeglichen.



#### Anhang A 21:

Spektroskopische Eigenschaften fluoreszenzfähiger zeolithischer Wirt/Gast-Kristalle



# Abbildung 7.4

Polarisationsabhängige Fluorophore.

Absorptionsspektren

AIPO<sub>4</sub>-5-gekapselter



Ξ. 80 Fluoreszenzintensität arb. 60

100

40

20

0



#### Abbildung 7.5

Polarisationsabhängige Absorptionsspektren und unkorrigiertes Emissionsspektrum von Coumarin 152 in den Kanälen von AIPO<sub>4</sub>-5.

# Tabelle A 22:

Zusammenstellung der spektroskopischen Eigenschaften fluoreszenzfähiger zeolithischer Wirt/Gast-Systeme. Zum Vergleich sind spektroskopische Daten in Ethanol angegeben.

Gast	EtOH		AIPO	AIPO <sub>4</sub> -5		
	$\lambda_{abs}$ / nm	λ <sub>em</sub> / nm	$\lambda_{abs}$ / nm	$\lambda_{em}$ / nm		
PPO	303	365	314		0.002	
2-Aminopyridin	310	370	300		1.23	
Coumarin 120	354	435	363		0.33	
Coumarin 152	397	510	435	532	0.23	
Coumarin 307	395	490	416		0.2	

### Anhang A 23:

### Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Veröffentlichungen und Tagungsbeiträgen publiziert:

## Publikationen:

K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro J. Fluoresc. 4 (1994) 73. Fluorescence of DMABN Incorporated in Pores of Molecular Sieves

I. Girnus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, G. Döring Micropor. Mater. 2 (1994) 537. Large CoAPO-5 Single Crystals: Microwave Synthesis and Anisotropic Optical Absorption

K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, S. Dähne Zeolites, 16 (1996) 138-141. Modification of Fluorescence of p-N,N-Dimethylaminobenzonitrile by Adsorption in Molecular Sieves

F. Marlow, K. Hoffmann, G.-G. Lindner, I. Girnus, G. van de Goor, J. Kornatowski, J. Caro Microp. Materials, 6 (1996) 43-49.

Polarized Absorption Spectroscopy on Microcrystals - An Essential Tool for the Characterization of Zeolite New Materials

K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro Zeolites, 16 (1996), 281-286. Optical Characterization of Organized Adsorbates in Zeolite Microcrystals: Polarised absorption spectroscopy

K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro Adv. Mater. 9 (1997) 567-570. Photoinduced Switching in Nanocomposites of Azobenzene and Molecular Sieves

F. Marlow, K. Hoffmann Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 101 (1997) 1731-1734. Switching of Optical Properties in Zeolitic Nanocomposites

K. Hoffmann, D. Prescher, F. Marlow J. Inf. Rec. 24 (1998) 191-196. New Zeolite-encapsulated Chromophores with Nonlinear and Photosensitive Optical Properties F. Marlow, K. Hoffmann

in: "Proceedings of the 12th International Zeolite Conference", Materials Research Society, Warrendale, PA, 1999, (M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher and J.B. Higgins, eds.), Vol. III (1999) 2121-2127.

New Zeolite/Dye Composites with Second-Order Nonlinear and Switchable Optical Properties

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow,

Microp. Mesop. Mater. 41 (2000) 99-106.

Photoinduced Switching of Nanocomposites Consisting of Azobenzene and Molecular Sieves: Investigation of the Switching States

K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.P. Schröder, J. Caro Microp. Mesop. Mater. 54 (2002) 15-26. Change of gas permeation by photoinduced switching of zeolite-azobenzene membranes of type MFI and FAU

K. Rurack, K. Hoffmann, W. Al-Soufi, U. Resch-Genger, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9744-9752. 2,2'-Bipyridyl-3,3'-diol Incorporated into AIPO<sub>4</sub>-5 Crystals and Its Spectroscopic Properties as Related to Aqueous Liquid Media

F. Marlow, W. Dong, K. Hoffmann, J. Loerke in: Handbook of Porous Solids, Chapter 6.12, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, (F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, eds.), im Druck. Optically and electronically functional materials

K. Hoffmann, F. Marlow

in: Handbook of Zeolite Catalysts and Microporous Materials, Chapter 20, Marcel Dekker Inc., 2002, (M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, eds.), im Druck. Molecular sieve-based materials for photonic applications

### Konferenzbeiträge:

K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, S. Dähne 6. Deutsche Zeolith-Tagung, Bochum, März 1994. Dipole Chains in molecular sieve channels

K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro,
7. Deutsche Zeolith-Tagung, Konstanz, März 1995.
Spectroscopy on Zeolite Microcrystalites for Characterization of Ordered Adsorbate Systems

K. Hoffmann, F. Marlow9. Deutsche Zeolith-Tagung, Halle 1997.Optical Characterization of Photoreorganisation of Dye/Zeolite Composites
F. Marlow, K. Hoffmann, Ch. Striebel, J. Caro Gordon Research Conf. on Zeolitic and Layered Materials, Plymouth NH, Juni 1997. Optical Materials based on Nanoscaled Host/Guest Compounds

K. Hoffmann, J. Caro, F. Marlow26. GDCh-Hauptversammlung, Wien, September 1997.Zeolithische Nanocomposite mit photosensitivem Brechungsindex

F. Marlow, K. Hoffmann, Ch. Striebel, U. Resch Photonik-Symposium der VW-Stiftung, Würzburg, Oktober 1997. Photonische Mikroschalter auf Nanocompositbasis

K. Hoffmann, D. Prescher, F. Marlow
15. Vortragstagung der GDCh-Photochemie, Köln 1997.
Neue zeolithgekapselte Chromophore mit photosensitiven und nichtlinearen optischen Eigenschaften

K. Hoffmann, Ch. Striebel, U. Resch, F. Marlow
10. Deutsche Zeolith-Tagung, Bremen 1998.
Nonlinear and photosensitive optical properties of nanocomposites containing
Azobenzene and Stilbene dyes

F. Marlow, K. Hoffmann,

12th Int. Zeolite Conference, Baltimore, Juli 1998. New Zeolite/Dye Composites with Second-order Nonlinear and Switchable Optical Properties

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow,

11. Deutsche Zeolith-Tagung, Stuttgart 1999.

Stability and Dynamics of Photosensitive Switching States of Molecular Sieve Encapsulated Azobenzene

F. Marlow, K. Hoffmann, M.D. McGehee, D. Zhao, G.D. Stucky International Symposium of Intercalation Compounds (ISIC 10), Okasaki, Juni 1999. Optical Materials based on nanoscaled guest/host composites

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, 37<sup>th</sup> IUPAC Congress – 27<sup>th</sup> GDCh General Meeting, Berlin 14. – 19. August 1999. Photoswitchable Molecular Sieve Composites

F. Marlow, K. Hoffmann

16.	Vortragstagung	Photochemie	der	GdCH	mit	Sonderforum
Inform	ationstechnologie,	München, 1113.	Oktober	<sup>.</sup> 1999.		
Schalt	bare Chromophor/N	/lolekularsieb-Nan	okompo	site		

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow,12. Deutsche Zeolith-Tagung, München, März 2000.Azobenzene Switching in Pores of AIPO<sub>4</sub>-5 and ZSM-5

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow,
13. Deutsche Zeolith-Tagung, Erlangen, 7.-9. März 2001.
New Photoswitchable Molecular Sieve Composites by Variation of Guest/Host Composition

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, 10<sup>th</sup> International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS'01), Le Diablerets, Switzerland, 4.-8. September 2001. Photochromic Molecules in Molecular Sieve Pores - Reversible Photosensitive Refractive Index Changes

K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, GDCh-Jahrestagung Chemie 2001, Würzburg, 23.-29. September 2001 Photoswitching of Molecules within the Constrained Environment of Zeolite Pores

K. Hoffmann, K. Rurack, U. Resch-Genger, F. Marlow,
14. Deutsche Zeolith-Tagung, Frankfurt/Main, 6.-8. März 2002.
Absorption and Fluorescence Properties of Dyes Incorporated in Pores of AIPO<sub>4</sub>-5

## Patent:

F. Marlow, K. Hoffmann DE-Patentanmeldung 196 44 636.8 Anmeldetag: 17.10.1996; Offenlegungstag: 23.4.1998 Photorefraktives optisches Material

## 8. Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1 F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit* **1995**, 1, 42-42.
- P. Behrens, G.D. Stucky. In: "Comprehensive Supramolecular Chemistry, J..L Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.M. Lehn (Eds.), Pergamon" Press, Oxford, 1996, pp 722-768.
- a) G. Schulz-Ekloff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 85, 145-175.
  b) G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R.A. Schoonheydt, Microp. Mesop. Mater. 51, 2002, 91-138.
- 4 G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 71-76.
- 5 G. D. Stucky, J. E. MacDougall, *Science* **1990**, 247, 669-678.
- 6 G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 359-376.
- 7 G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612-649.
- 8 F. Marlow, Habilitationsschrift Freie Universität Berlin, **1998**.
- 9 S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky, J.D. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2986-2987.
- 10 M. Alvaro, M.N. Chretien, B. Ferrer, V. Fornes, H. Garcia, J.C. Scaiano, *Chem. Comm.* **2001**, 2106-2107.
- 11 J.L. Meinershagen, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 448-449.
- 12 U. Vietze, O Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4628-4631.
- 13 L. Scandella, G. Binder, T. Mezzacasa, J. Gobrecht, R. Berger, H.P. Lang, C. Gerber, J.K. Gimzewski, J.H. Koegler, J.C. Jansen. *Microp Mesop Mater.* **1998**, 21, 403-409,.
- 14 G. Calzaferri, M. Pauchard, H. Maas, S. Huber, A. Khatyr, T. Schaafsma, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1-13.
- 15 L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, *Zeolites* **1992**, 12, 658-663.
- 16 F. Marlow, J. Caro, L. Werner, J. Kornatowski, S. Dähne, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11286-11290.
- 17 K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 567-570.
- 18 F. Marlow, K. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1731-1734.
- 19 K. Hoffmann, U. Resch-Genger, F. Marlow, *Microp. Mesop. Mater.* 2000, 41, 99-106.
- 20 A. Corma, H. Garcia, S. Iborra, V. Marti, M.A. Miranda, J. Primo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2177-2180.
- 21 Z. Lei, A. Vaidyalingam, P.K. Dutta, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 8557-8562.
- 22 V. Ramamurthy, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemical Reviews* **2000**, 1, 145-166.
- 23 A. Lalitha, K. Pitchumani, C. Srinivasan, *J. Photochem, Photobiol. A: Chemistry*, **2000**, 134, 193-197.
- 24 *"Molecular Switches"*, B.L. Feringa (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- 25 F. Marlow, K. Hoffmann, *DE-Patentanmeldung* 196 44 636.8; 17.10.1996.
- 26 V. Ramamurthy, in: "*Photochemistry in Organized and Constrained Media*", V. Ramamurthy (Ed.), VCH-Publishers Inc., New York, **1991**, pp. 429.
- 27 V. Ramamurthy, D.F. Eaton, Chem. Mater. 1994, 6,1128-1136.
- 28 T. Shichi, K. Takagi, J. Photochem., Photobiol. 2000, 1, 113-130.
- 29 M. Ogawa, K. Kuroda, Chem. Rev. 1995, 95, 399-438.
- 30 In dieser Arbeit werden Wirt/Gast-Systeme, bei denen der Wirt ein zeolithischer Kristall ist, der Gastmoleküle enthält, als Nanokomposite bezeichnet. Zur Verwendung des Begriffs, siehe: S. Komarneni, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1219-1230.
- 31 K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, *Nano Letters*, **2001**, 1, 197-199.
- 32 IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

33 34	Poren mit 2 nm < w < 50 nm und Poren mit w > 50 nm heißen Meso- bzw. Makroporen. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, <i>Nature</i> <b>1992</b> , 359, 710				
35	Q. Huo, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth Adv. Mater. <b>1997</b> , 9, 974-978				
36	F. Marlow, M.D. McGehee, D. Zhao, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, <i>Adv. Mater.</i> <b>1999</b> , 11, 632-636.				
37 38	N. Melosh, P. Davidson, B. Chmelka, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2000</b> , 122, 823-829. H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G.A. Ozin, <i>Nature</i> <b>1996</b> , 379, 703-705				
39	A.Fr. Cronstedt, <b>1756,</b> Übersetzung A.G. Kastner, Abhandlungen der Königl. Schwedischen Akadamie der Wissenschaften 1757, Band 18, 111-113.				
40	D.W. Breck, " <i>Zeolite Molecular Sieves</i> ", R.E. Krieger (Ed.) Publishing Company, Malabar, FL, <b>1984</b> .				
41	D.S. Coombs, A. Albert, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, <i>European Journal of Mineralogy</i> <b>1998</b> , 10, 1037-1081				
42	W.M. Meier, D.H. Olson, Ch. Baerlocher, <i>"Atlas of Zeolite Structure Types"</i> , 4rd. revised Ed., Butterworth-Heinemann, New York <b>1996</b> .				
43	L. Puppe, Chemie in unserer Zeit <b>1986</b> , 20, 117-121.				
44	R.M. Barrer, Pure Appl. Chem. 1979, 51, 1091-1100.				
45	E.M. Flaningen, J.M. Bennet, R.E. Grose, J.P. Cohen, R.I. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, <i>Nature</i> <b>1987</b> , 271, 512-516.				
46	Für die Überlassung der REM-Aufnahmen von ZSM-5 und NaX danke ich Herrn Dr. Noack (Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof)				
47	R. Kniep, D. Mootz, A. Vegas, Acta Crystallogr, B <b>1977</b> , 33, 263-265.				
48	S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannon, E.M. Flaningen, J. Am. Chem. Soc.				
	<b>1982</b> . 104. 1146-1147.				
49	T. Brar, P. France, P.G. Smirniotis, Ind. & Engin. Chem. Res. 2001, 40, 1133-1139.				
50	N.B. Castagnola, P.K. Dutta, J. Phys. Chem. B 2001, 105,1537-1542.				
51	L. Persaud, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.W. Webber, J.M. White, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>1987</b> , 109, 7309-7314.				
52	J. Schneider, D. Fanter, M. Bauer, C. Schomburg, D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, <i>Microp. Mesop. Mater.</i> <b>2000</b> , 39, 257-263.				
53	M. Alvaro, H. Garcia, S. Corrent, J.C. Scaiano, <i>J. Phys. Chem.</i> <b>1998</b> , 102, 7530-7534.				
54	S. Feng, R. Xu, Acc. Chem. Res. 2001, 34, 239-247.				
55	S. Qiu, J. Yu, G. Zhu, O. Terasaki, Y. Nozue, W. Pang, R. Xu, <i>Microp. Mesop. Mater.</i> <b>1998</b> 21 245-251				
56	R.A. Rakoczy, S. Ernst, M. Hartmann, Y. Traa, J. Weitkamp, <i>Catalysis today</i> <b>1999</b> , 49, 261-266				
57	E.S. Xiao, S. Qiu, W. Pang, R. Xu, <i>Adv. Mater</i> , <b>1999</b> , 11, 1091-1099.				
58	G Finger J Richter-Mendau M Bülow J Kornatowski Zeolites <b>1991</b> 11 443-448				
59	Ö. Weiss, G. Ihlein, F. Schüth, <i>Microp, Mesop, Mater,</i> <b>2000</b> , 35-36, 617-620.				
60	I. Girnus, K. Jancke, R. Vetter, J. Richter-Mendau, J. Caro, <i>Zeolites</i> <b>1995</b> , 13, 33-39.				
61	I. Girnus, M.M. Pohl, J. Richter-Mendau, M. Schneider, M. Noack, D. Venske, J. Caro,				
	Adv. Mater. 1995, 7, 711-714.				
62	J. Warzywoda, M. Valcheva-Traykova. G.A. Rosetti Jr., N. Bac, R. Joesten, S.L. Suib, A. Sacco Jr., J. Cryst. Growth 2000, 220, 150-160.				
63	J. Warzywoda, N. Bac, G.A. Rosetti Jr., N. van der Puil, J.C. Jansen, H. van Bekkum, A. Sacco Jr. <i>Microp Meson Mater</i> <b>2000</b> 38 423-432				
64	S. Engel, U. Kynast, K.K. Unger, F. Schüth, <i>Stud. Surf. Sci. Catal.</i> <b>1994</b> , 84, 477-483.				
65	J. Kornatowski, Zeolites 1988, 8, 77-78.				
66	J. Caro, M. Noack, J. Richter-Mendau, F. Marlow, D. Petersohn, M. Griepentrog, J. Kornatowski, <i>J. Phys. Chem.</i> <b>1993</b> , 97, 13685-13690.				

- I. Girnus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, *GIT special* **1996**, 96, 49-51.
- 68 G.G. Lindner, K. Hoffmann, K. Witke, D. Reinen, C. Heinemann, W. Koch, *J. Solid State Chem.* **1996**, 126, 50-54.
- 69 S. Thiele, S. Radaev, K. Hoffmann, R. Vetter, F. Marlow, Zeolites 1997, 19, 190-196.
- 70 F. Marlow, K. Hoffmann, G.G. Lindner, I. Girnus, G. van de Goor, J. Kornatowski, J. Caro, *Microp. Mater.* **1996**, 6, 43-49.
- 71 I. Girnus, K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, G. Döring, *Micropor. Mater.* **1994**, 2, 537-541.
- 72 M. Bockstette, D. Wöhrle, I. Braun, G. Schulz-Ekloff, *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, 23, 83-96.
- 73 G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, Adv. Mater. 1998, 10, 1117-111.
- I. Braun, G. Schulz-Ekloff, M. Bockstette, D. Wöhrle, *Zeolites* **1997**, 19, 128-132.
- 75 R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D .Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, L. Uytterhoeven, R. Schoonheydt, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 61-64.
- 76 D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, Adv. Mater. 1994, 6, 875-880.
- 77 O. Terasaki, J. Electron. Microsc. 1994, 43, 337.
- 78 V.V. Poborchi, A.V. Kolobov, J. Caro, V.V. Zhuravlev, K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 280, 17-23.
- D. Wöhrle, A.K. Sobbi, O. Franke, G. Schulz-Ekloff, *Zeolites* **1995**, 15, 540-550.
- 80 N. Gfeller, S. Megelski, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1250-1257.
- 81 R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, E.S. Shpiro, O.P. Tkachenko, *Zeolites* **1993**, 13, 222-228.
- 82 C. Schomburg, M. Wark, Y. Rohlfing, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *J. Mat. Chem.* **2001**, 11, 2014-2021.
- 83 M.L. Cona, A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, M. Miranda, C. Baerlocher, C. Lengauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11006-11013.
- 84 M. Pauchard, A. Devaux, G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3456-3470.
- 85 C. Striebel, K. Hoffmann, F. Marlow, *Microp. Mater.* **1997**, 9, 43-50.
- 86 K. Hoffmann, D. Prescher, F. Marlow, J. Inf. Rec. 1998, 24, 191-196.
- 87 L.T. Yuen, J.S. Geilfuß, S.I. Zones, *Micropor. Mater.* **1997**, 12, 229-249.
- 88 M.A. Fox, T.L. Petit, *Langmuir*, **1989**, 5, 1056-1061.
- 89 M. Wark, H.J. Schwenn, G. Schulz-Ekloff, N. Jäger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1727-1731.
- 90 a) N. Herron, J. *Incl. Phenom. and Mol. Recogn. In. Chem.* **1995**, 21, 283. b) N. Herron, D.L. Thorn, *Adv. Mater.* **1998**, 10,1173-1184.
- 91 S.D. Cox, T.E. Gier, G.D. Stucky, J.D. Bierlein, *Solid State Ionics* **1989**, 32/33, 514-520.
- 92 T. Bein, P. Enzel, Angew. Chem. 1989, 101, 1737-1738.
- 93 C.G. Wu, T. Bein, Science 1994, 264, 1757-1759.
- 94 T. Bein, P. Enzel, Mol. Cryst. Liqu. Cryst. 1990,181, 315-324.
- 95 C. Pereira, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, J. Phys. Chem. 1991, 95, 705-709.
- 96 S.D. Cox, G.D. Stucky, J. Phys. Chem. 1991, 95, 710-720.
- 97 S. Spange, A. Graeser, H. Müller, Y. Zimmermann, P. Rehak, C. Jäger, H. Fuess, C. Baehtz, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3698-3708.
- 98 F. Marlow, J. Caro, Zeolites 1992, 12, 433-434.
- 99 G. Reck, F. Marlow, J. Kornatowski, W. Hill, J. Caro, *J. Phys . Chem.* **1996**, 100, 1698-1704.
- 100 F. Marlow, W. Hill, J. Caro, J. Raman Spectrosc. 1993, 24, 603-608.
- 101 F. Marlow, D. Demuth, G. Stucky, F. Schüth, J. Phys. Chem. 1995, 99, 1306-1310.
- 102 G. van de Goor, K. Hoffmann, S. Kallus, F. Marlow, F. Schüth, P. Behrens, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 65-69.
- 103 G. Calzaferri, N. Gfeller, J. Phys. Chem. 1992, 96, 3428-3435.
- 104 H. van Koningsfeld, H. van Bekkum, J.C. Jansen, Zeolites 1990, 10, 235.
- 105 F. Marlow, M. Wübbenhorst, J. Caro, J. Phys. Chem. 1994, 98, 12315-12319.
- 106 M. Hunger, J. Weitkamp, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3040-3059.

- 107 R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, *Langmuir* **1994**, 10, 1517-1523.
- 108 L. Abrams, D.R. Corbin, J. Inclusion Phenom. and Mol. Recogn. In Chem. 1995, 21, 1.
- 109 M. Yasunobu, K. Naonobu, N. Niwa, Microp. Mesop. Mater. 2000, 40, 271-281
- 110 W. Hill, F. Marlow, J. Kornatowski, *Appl. Spectr.* **1994**, 48, 224-230.
- 111 C. C. Eggeling, J. Widengren, R. Rigler, C.A.M. Seidel, in: "Applied Fluorescence in Chemistry, Biology and Medicine", W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert (Eds.), Springer Verlag 1999, 193-240.
- 112 A. Vaidyalingam, P.K. Dutta, Anal. Chem. 2000, 72, 5219-5224.
- 113 A. Dubois, M. Canva, A. Brun, F. Chaput, J.P. Boilot, *Synth. Metals* **1996**, 81, 305-308.
- 114 M. Ehrl, F. W. Deeg, C. Bräuchle, O. Franke, A. Sobbi, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 47-52
- 115 M. Ehrl, H. Kindervater, F. W. Deeg, C. Bräuchle, R. Hoppe, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11756-11763.
- 116 B. Meier, T. Werner, I. Klimant, O.S. Wolfbeis, *Sensors and Actuators B* **1995**, 29, 240-245.
- 117 J.T. Remillard, J.R. Jones, B.D. Poindexter, C.K. Narula, W.H. Weber, *Appl. Opt.* **1999**, 38, 5306-5309.
- 118 S. Mintova, S.Y. Mo, T. Bein, Chem. Mater. 2001, 13, 901-905.
- 119 L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 313-334.
- 120 Y.S.S. Wan, J.L.H. Chau, A. Gavrilidis, K.L. Yeung, *Microp. Mesop. Mater.* **2001**, 42, 157-175.
- 121 M.B. Berry, B.E. Libby, K. Rose, K.H. Haas, R.W. Thompson, *Microp. Mesop. Mater.* **2000**, 39, 205-217.
- 122 G. Binder, L. Scandella, J. Kritzenberger, J. Gobrecht, *J. Phys. Chem.* B **1997**, 101, 483-490.
- 123 J.C. Scaiano, H. Garcia, Acc. Chem. Res. 1999, 32, 783-793.
- 124 G. Calzaferri, *Chimia* **1998**, 52, 525-532.
- 125 P.K. Dutta, M. Ledney, Progr. Inorg. Chem. 1997, 44, 209-271.
- 126 J.R. Kincaid, Chem. Eur. J. 2000, 6, 4055-4061.
- 127 V. Balzani, F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", New York: Horwood, **1990**, pp 355-385.
- 128 G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenninger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, 2, 421-447.
- 129 J.S. Krueger, J.E. Mayer, T.E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 8232-8234.
- 130 M. Vitale, N.B. Castagnola, N.J. Ortins, J.A. Brooke, A. Vaidyalingam, P.K. Dutta, *J. Phys. Chem.* B **1999**, 103, 2408-2416.
- 131 S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A.J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* B **2001**, 105, 25-35.
- 132 R. Sastre, A. Costela, Adv. Mater. 1995, 7, 198-202.
- 133 A.V. Deshpande, E.B. Namdas, Appl. Phys. B 1997, 64, 419-422.
- 134 B. Dunn, J.I. Zink, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 903-913.
- 135 Y. Takahashi, R. Shimada, A. Maeda, K. Kojima, K. Uchida, *J. Luminescence* **1996**, 68, 187-192.
- 136 F. Laeri, J.U. Nöckel, In: "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", S. Nalwa (Ed), Vol. 6. New York: Academic Press, **2001**.
- 137 Ö. Weiss, F. Schüth, L. Benmohammadi, F. Laeri, *Proc. 13. Int. Zeolite Conf.* Montpellier, **2001.**
- 138 I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J.U. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, F. Schüth, U. Vietze, Ö. Weiß, D. Wöhrle, *Appl. Phys.* B **2000**, 70, 335-343.
- 139 J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 18717 und dort angegebene Referenzen.
- 140 H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Pure Appl. Chem. 2001, 73, 639-665.
- 141 Y. Hirshberg, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences 1950, 231, 903.

- a) J. Fritsche, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences 1867, 69, 1035.
  b) E. ter Meer, Ann. Chem. 1876, 181, 1.
- 143 "*Photochromism Molecules and Systems*", H. Dürr und H. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- 144 H. Meier, Angew. Chem. 1992, 104, 1425-1446.
- 145 H. Rau, in: "*Photochromism Molecules and Systems*", H. Dürr und H. Bouas-Laurent (Eds.) Elsevier, Amsterdam, **1990**, S. 165.
- 146 D.L. Ross, *Applied Optics* **1971**, 10, 571.
- 147 G. Gauglitz, S. Hubig, J. Photochem. 1985, 30, 121-125.
- 148 *"Nonlinear optics of organic Molecules and Polymers"*, H.S. Nalwa, S. Miyata (Eds.) CRC Press, Boca Raton, Florida 1997.
- 149 J.M. Endtner, F. Effenberger, A. Hartschuh, H. Port, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3037-3046.
- 150 F. Matsui, H. Taniguchi, Y. Yokoyama, K. Sugiyama, K. Kurita, *Chem. Lett.* **1994**, 5, 1869.
- 151 A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, M.A. Miranda, J. Primo, M. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2276-2280.
- 152 D. Wöhrle, G. Schulz-Ekloff, I. Braun, C. Schomburg, F. Laeri, U. Vietze, M. Ganschow, Y. Rohlfing, T. Bogdahn-Rai, *J. Inform. Rec.* **2000**, 25, 87-94.
- 153 I. Casades, S. Constantine, D. Cardin, H. Garcia, A. Gilbert, F. Marquez, *Tetrahedron* **2000**, 56, 6951
- 154 V. Ramamurthy, *Chimia* **1992**, 46, 359-376.
- 155 V. Ramamurthy, J.V. Caspar, D.R. Corbin, D.F. Eaton, J.S. Kauffman, J.S. Dybowski, *J. Photochem. Photobiol.* A **1990**, 51, 259-265.
- 156 M. Baldovi, A. Corma, H. Garcia, V. Marti, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9447-9450.
- 157 E.H. Ellison, J.K. Thomas, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 2757-2760.
- 158 F. Chaput, J. Biteau, K. Lahlil, J.P. Boilot, B. Darracq, Y. Levy, J. Peretti, V.I. Safarov, G. Parent, A. Fernandez-Acebes, J.M. Lehn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 344, 77-83.
- 159 M. Kojima, T. Takagi, T. Goshima, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000, 344, 179-184.
- 160 Y. Kuriyama, S. Oishi, *Chem. Lett.* **1999**, 1045-1046.
- 161 H. Rau, in: "*Photochemistry and Photophysics*", J.F. Rabek (Ed.), Vol. 4, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, **1990**, pp. 120-146.
- 162 H.H. Perkampus, "*UV-Vis Atlas of Organic Compounds*", 2. Ed., **1992**, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

(n-Hexan:  $\mathcal{E}_{\pi\pi^*}^{trans}$  =22400;  $\mathcal{E}_{n\pi^*}^{trans}$  =405;  $\mathcal{E}_{\pi\pi^*}^{cis}$  =5000;  $\mathcal{E}_{n\pi^*}^{cis}$  =1250 [l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>])

- 163 K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.P. Schröder, J. Caro, *Microp. Mesop. Mater.* **2002**, 54, 15-26.
- 164 C. Weidenthaler, R.X. Fischer, R.D. Shannon, J. Phys. Chem. 1994, 98, 12687-12694.
- 165 F. Gessner, A. Olea, J.H. Lobaugh, L.J. Johnston, J.C. Scaiano, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 259-261.
- 166 S. Megelski, G. Calzaferri, Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 277-286.
- 167 J. Caro, F. Marlow, M. Wübbenhorst, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 413-416.
- 168 D. Demuth, G.D. Stucky, K.K. Unger, F. Schüth, *Microp. Mater.* 1995, 3, 473-487.
- 169 K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, S. Dähne, Zeolites 1996, 16, 138-141.
- 170 K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, Zeolites 1996, 16, 281-286.
- 171 K. Hoffmann, F. Marlow, J. Caro, J. Fluoresc. 1994, 4, 75-77.
- 172 V.L. Broude, E.I. Rashba, E.F. Sheka, in: Springer Series in Chemical Physics 16, *"Spectroscopy of Molecular Excitons"*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **1985**.
- 173 J. Michl, E.W. Tulstrup, in: Spectroscopy with Polarized Light, VCH Publishers, 1986.
- 174 J. Kärger, R. Danz, J. Caro, Feingerätetechnik 1978, 27, 539.
- 175 F. Marlow, K. Hoffmann, in: "MRS Proceedings of the 12th International Zeolite Conference", Vol. III, M.M.J. Treacy, B.K. Marcus, M.E. Bisher and J.B. Higgins (Eds.), Materials Research Society, Warrendale, PA, **1999**, pp. 2121.

- 176 V. Ramamurthy, D.R. Sanderson, D.F. Eaton, *J. Photochem. Photobiol.* **1992**, 56, 297-303.
- 177 E. Lippert, W. Lüder, H. Boss, in: "*Advances in Molecular Spectroscopy*" A. Mangini (Ed.), Oxford: Pergamon **1962**, p. 443.
- 178 K. Rotkiewicz, K.H. Grellmann, Z.R. Grabowski, Chem. Phys. Lett. 1973, 19, 315-318.
- 179 W. Rettig, in: "Modern models of bonding and delocalization" (Molecular Structure and Energetics. Vol. 6), J. Liebmann and A. Greenberg (Eds), New York, VCH-Publishers 1988, p. 229.
- 180 C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, B. Ben Brahim, G. Nouchi, P. Cazeau, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem.Sci)* **1992**, 104,209-217.
- 181 C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, S. Ait Lyazidi, G. Nouchi, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98, 511-514.
- 182 W. Rettig, G. Wermuth, E. Lippert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979, 83, 692-697.
- 183 P.R. Bangal, S. Panja, S. Chakravorti, *J. Photochem. Photobiol.* A **2001**, 139, 5-16.
- 184 H. S. Banu, K. Pitchumani, C. Srinivasan, *J. Photochem. Photobiol.* A **2000**, 131, 101-110.
- 185 W. Rettig, B. Bliss, K. Dirnberger, Chem. Phys. Lett. 1999, 305, 8-14.
- 186 K.A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 8-13.
- 187 H. Bulska, A. Grabowski, Z.R. Grabowski, J. Lumin. 1986, 35, 189-197.
- 188 K. Rurack, R. Radeglia, Eur. J. Inorg. Chem. 2000, 2271-2282.
- 189 H. Bulska, Chem. Phys. Lett. 1983, 98, 398-402.
- 190 M. Eyal, R. Reisfeld, V. Chernyak, L. Kaczmarek, A. Grabowska, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 531-535.
- 191 A. Ghanadzadeh, M.A. Zanjanchi, Spectrochim. Acta A 2001, 57, 1865-1871.
- 192 G. Müller, J. Bodis, G. Eder-Mirth, J. Kornatowski, J.A. Lercher, *J. Molec. Struct.* **1997**, 410-411, 173-179.
- 193 D.B. Akolekar, *Zeolites*, **1994**, 14, 53.
- 194 K. Rurack, K. Hoffmann, W. Al-Soufi, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem.* B **2002**, 106, 9744-9752.
- 195 Zur Vereinfachung werden die nach kurzwelliger ( $\lambda_1$ =360 nm) bzw. nach langwelliger Bestrahlung ( $\lambda_2$ =436 nm) erhaltenen photostationären Zustände cis- bzw. trans-Isomer genannt.
- 196 K. Weh, M. Noack, R. Ruhmann, K. Hoffmann, P. Toussaint, J. Caro, *Chem. Eng. Technol.* **1998**, 21, 408-412.
- 197 H. Mauser, Z. Naturforsch. 1968, 23b, 1021-1025.
- 198 H.H. Perkampus, *"UV-Vis-Spectroscopy and Its Applications"*, SpringerVerlag, Berlin, **1992**.
- 199 Y. Imai, K. Naka, Y. Chujo, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1013-1017 und dortige Referenzen.
- 200 R.A. Velapoldi, M.S. Epstein, ACS Symposium Series (Ed. M.C. Goldberg) **1989**, 383, 104-126.
- 201 Y. Morishima, M. Tsuji, M. Kamachi, K. Hatada, *Macromolecules* **1992**, 25, 4406-4410.
- 202 E. Fischer, J. Phys. Chem. 1967, 71, 3704-3705.
- 203 S.J. Grebenkin, B.V. Bolshakov, Chem. Phys. 1998, 234, 239-248.
- 204 J.G. Victor, J.M. Torkelson, *Macromolecules* **1987**, 20, 2241-2250.
- 205 A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Matsumoto, A. Ouchi, *Thin Solid Films* **1988**, 160, 33-41.
- 206 G. Zimmermann, L. Chow, U. Paik, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3528-3531.
- 207 C.D. Eisenbach, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2489-2506.
- 208 N. Tamai, H. Miyasaka, Chem. Rev. 2000, 100, 1875-1890.
- 209 S.W. Afanasiev, L.W. Moiseeva, L.P. Salukaev, Z. Fiz. Khim. 1978, 52, 2507-2508.
- 210 P.M. Lunquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R.J. Twieg, M. Jurich, V.Y.Lee, C.R. Moylan, D.M. Burland, *Science* **1996** 274, 1182-1185.
- 211 Y.D. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, J. Mater. Chem. 1998, 8, 809-828.

- 212 F. Wang, Z. Chen, Z. Huang, Q. Gong, Y. Chen, H. Chen, *Appl. Phys. B* **1998**, 67, 207-210.
- 213 a) Z. Sekkat, D. Morichere, M. Dumont, R. Loucif-Saibi, J. A. Delaire, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 1543-1545. b) N. Tanio, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, 33, 3942-3946.
- 214 J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, G.M. Tsivgoulis, J.M. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Levy, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1945-1950.
- 215 T. Todorov, N. Tomova L. Nikolaeva, Optics. Comm. 1984, 47, 123-126.
- 216 L. Nikolaeva, L. Nedelchev, T. Todorov, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 657-659.
- 217 F.L. Labarthet, S. Freiberg, C. Pellerin, M. Pezolet, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6815-6823.
- 218 T. Nägele, R. Hoche, W. Zinth, J. Wachtveitl, Chem. Phys. Lett. 1997, 272, 489-495.
- 219 N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1875-1890.
- P. Günther, J.P. Huignard (Eds.), *Topics in Applied Physics* Vol. 61, 62,
   *"Photorefractive Materials and Their Application"* Vols. 1, 2 (Springer, Berlin 1988 und 1989). pp. 1-53.
- 221 H. Tagaya, T. Nagaoka, T. Kuwahara, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, 21, 395-402.
- 222 E.R. Talaty, J.C. Fargo, Chem. Comm. 1967, 2, 65.
- 223 B.J. Scott, G. Wirnsberger, G.D. Stucky, Chem. Mater. 2001, 13, 3140-3150.
- 224 Y. Yokoyama, Chem. Rev. 2000, 100, 1717-1740.
- 225 G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiß, Chem. Rev. 2000, 100, 1741-1754.
- 226 M. Irie, Chem. Rev. 2000, 100, 1683-1684.
- 227 G. Wirnsberger, B.J. Scott, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1450-1454.
- 228 D.Y. Zhao, J.Y. Sun, Q.Z. Li, G.D. Stucky, Chem. Mater. 2000, 12, 275-279.
- 229 F. Kleitz, F. Marlow, G.D. Stucky, F. Schüth, Chem. Mater. 2001, 13, 3587-3595.
- 230 F. Kleitz, U. Wilczok, F. Schüth, F. Marlow, *PhysChemChemPhys.* 2001, 3, 3486-3489.

## Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen verfaßt habe. Die dargestellten experimentellen Arbeiten wurden eigenständig im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Nanoporöse Kristalle" unter der wissenschaftlichen Projektbetreuung von Herrn PD Dr. F. Marlow (jetzt Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) durchgeführt. Kooperationen mit anderen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern und bereits publizierte Teilergebnisse der Dissertation sind in der Arbeit gekennzeichnet. Einige dieser Ergebnisse sind auch in der Habilitationsschrift (1998) von Dr. F. Marlow beschrieben.

Außerdem erkläre ich, dass ich keine weitere Anmeldung der Promotionsabsicht bei einer anderen Hochschule oder einem anderen Fachbereich beantragt habe.

Berlin, den

Katrin Hoffmann