
Photolumineszenz und Photochromie in Lösungen und in Feststoffmatrices – Interaktionsbox Photo-Mol

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Nico Meuter

geb. in Mettmann

Wuppertal 2018

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20190102-153948-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20190102-153948-6>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2014 bis Oktober 2018 im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch**.

1. Gutachter: Prof. Dr. M. W. Tausch
2. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2018

For Bran
who left this
world far too soon

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Chemie und ihre Didaktik unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen habe ich als solche gekennzeichnet. Weiterhin erkläre ich, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch einer anderen Fassung einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Wuppertal, den 30.10.2018

(Nico Meuter)

„All the problems of the world could be settled easily if men were only willing to think. The trouble is that men very often resort to all sorts of devices in order not to think, because thinking is such hard work.“

– Thomas J. Watson

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater **Herrn Prof. Dr. M. W. Tausch** für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die interessante Themenstellung. Ich möchte ihm insbesondere für die vielen Anregungen und interessanten Gespräche danken.

Herrn Prof. Dr. U. Scherf möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit danken.

Ich danke auch **Isabell Geisler**, die mich bei der Bestimmung der Quantenausbeuten und der Aufnahme der dafür nötigen Spektren unterstützt hat.

Herrn Prof. Dr. Lehmann danke ich für die Aufnahme der Röntgenkristallstrukturen der Spiropyranokristalle.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Chemie und ihre Didaktik für die freundliche Aufnahme und die anregenden Diskussionen. Insbesondere **Sebastian Spinnen** für die produktive Zusammenarbeit am RESOLFT-Modellexperiment und **Ingrid Reisewitz-Swertz** für ihre stete Hilfsbereitschaft und ihre Anregungen.

Meiner **Mutter** möchte ich für ihre vorausschauende Unterstützung danken und meinem **Bruder** für seine Hilfe über die letzten Jahre.

Mein weiterer Dank gilt den OpenSource-Gemeinschaften der folgenden Projekte, ohne die die Gestaltung dieser Arbeit weniger ansprechend ausgefallen wäre:

Scribus das für den professionellen Satz der Seiten verwendet wurde, **Inkscape** in dem die vielen gezeichneten Abbildungen entstanden sind, **Darktable** für die Entwicklung der RAW-Bilddateien einer Digitalkamera, **GIMP** für die Nachbearbeitung von Fotos, **gnuplot** für das Zeichnen der diversen Diagramme, **LaTeX** für das setzen der mathematischen Formeln, **JabRef** für die Verwaltung der Literaturstellen und **Mercury** vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) um Kristallstrukturdaten auszulesen und in einem anderen Format zu speichern, das per **OpenBabel** und **Patrick Fuller's Python-Script blender-chemicals** ein dreidimensionales Modell für **Blender** erzeugt hat.

Auch möchte ich den Erstellern der OpenFont **Linux Libertine** und **Linux Biolinum** danken, die für den Satz dieser Arbeit verwendet wurden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung.....	5
2 Fachliche Grundlagen.....	7
2.1 Grundzustand und elektronisch angeregter Zustand.....	7
2.1.1 Angeregter Zustand durch Lichtabsorption.....	8
2.1.2 Der angeregte Triplett-Zustand.....	10
2.1.3 Desaktivierung des angeregten Zustands.....	10
2.1.3.1 Strahlungslose Desaktivierung.....	11
2.1.3.2 Fluoreszenz.....	11
2.1.3.3 Phosphoreszenz.....	12
2.1.3.4 Verzögerte Fluoreszenz.....	12
2.1.4 Energietransfer.....	13
2.1.4.1 Förster-Resonanzenergietransfer.....	14
2.1.4.2 Dexter-Energietransfer.....	14
2.1.4.3 Exciplex und Excimer.....	15
2.1.4.4 Aggregation Caused Quenching.....	16
2.1.5 Elektronentransfer.....	16
2.1.6 Stokes-Shift.....	17
2.1.7 Photon Upconversion.....	17
2.1.7.1 Two-Photon Absorption.....	17
2.1.7.2 Triplett-Triplett-Annihilation.....	18
2.1.8 Aggregation Induced Emission.....	19
2.1.9 Fluoreszenz Quantenausbeuten.....	19
2.2 Photochromie durch Photoisomerisierung.....	21
2.2.1 Photoisomerisierung am Beispiel Spiropyran/Merocyanin.....	22
2.2.2 Photostationärer Zustand.....	24
2.3 Solvatochromie.....	24
2.3.1 Lösemittelpolarität.....	24
2.3.2 Negative Solvatochromie.....	25
2.4 STED- und RESOLFT-Mikroskopie.....	26
2.4.1 Stimulierte Emission.....	26
2.4.2 Apparative Umsetzung.....	27
2.4.3 RESOLFT.....	28
3 Ergebnisse experimenteller Arbeiten.....	29
3.1 Fluorophore in verschiedenen Umgebungen.....	29
3.1.1 Phosphoreszenzproben.....	29
3.1.2 Fluoreszenzquantenausbeuten.....	32
3.1.3 Esculin-Weinsäure-Kristall.....	34
3.1.4 Die verwendeten Matrices.....	35
3.1.4.1 Erstarrte Weinsäure-Schmelze.....	35
3.1.4.2 Weinsäure-Kristall.....	36
3.1.4.3 Polyvinylalkohol PVA.....	42
3.1.4.4 Gelatine.....	43
3.1.5 Einfluss der Temperatur auf die Phosphoreszenz.....	44
3.2 Aufwärtskonvertierung durch Triplett-Triplett-Annihilation.....	45
3.3 Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin.....	48

3.4 Photochromie von Spiropyran in rigiden Medien.....	50
3.4.1 Photochromie von Spiropyran in Feststoff-Matrices.....	51
3.4.1.1 Spiropyran in Polystyrol-Matrix.....	53
3.4.1.2 Spiropyran in Polylactat-Matrix.....	57
3.4.1.3 Spiropyran in Polymethylmethacrylat-Matrix.....	58
3.4.1.4 Fluoreszenz der „intelligenten Folien“.....	59
3.5 Das „Hell“-Experiment – RESOLFT im Modell.....	60
3.5.1 Machbarkeitsnachweis / Proof of Concept.....	60
3.5.2 Der „Donut“ im Fokus.....	62
3.5.3 Optimierungen und Rückkehr zum vertikalen Aufbau.....	65
3.5.4 Diskussion der Ergebnisse des RESOLFT-Modellexperiments.....	67
3.5.5 Dicke Probenfolie versus dünne Probenfolie.....	70
3.5.6 Fazit zu den RESOLFT-Untersuchungen.....	74
4 Design eines Experimentierkoffers.....	77
4.1 Existierende Experimentiersets.....	77
4.1.1 Gemeinsamkeiten der Experimentiersets.....	78
4.1.2 Implementationshemmnisse.....	79
4.2 Allgemeines zum Inhalt eines Experimentiersets.....	79
4.2.1 Erstellung des Begleitmaterials.....	81
4.2.1.1 Versuchsvorschriften.....	81
4.2.1.2 Gedrucktes Arbeitsmaterial.....	82
4.2.1.3 Interaktive Animationen.....	82
4.2.1.4 Lehr- Lernfilme.....	83
4.3 Didaktische Aufarbeitung.....	83
4.4 Auswahl der Experimente und Materialien.....	93
4.5 Erstellung und Auswahl des Begleitmaterials.....	97
4.5.1 Digitale Assistenz.....	97
4.5.2 Online Ergänzungen.....	98
4.6 Distribution und Vorstellung des Koffers.....	99
4.7 Fazit zur Erstellung des Experimentierkoffers „Photo-Mol“.....	100
4.8 Ausblick für die Zukunft von „Photo-Mol“.....	100
5 Zusammenfassung.....	101
5.1 Ausblick.....	101
6 Experimenteller Teil.....	103
6.1 Stokes-Shift von Fluorophoren in wässriger Lösung.....	104
6.1.1 Bestimmung von Standards.....	105
6.1.2 Esculin und Pyranin bei verschiedenen pH-Werten.....	105
6.2 Einbringen von Fluorophoren in verschiedene Matrices.....	106
6.2.1 Einbringen der Fluorophore in Metaweinsäure.....	106
6.2.2 Einbringen der Fluorophore in Polyvinylalkohol.....	107
6.2.2.1 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von Esculin in PVA.....	108
6.2.3 Einbringen der Fluorophore in Gelatine.....	108
6.2.4 Züchten von Weinsäure-Esculin-Co-Kristallen.....	108
6.2.4.1 Fluoreszenzquantenausbeuten der Weinsäure-Esculin-Co-Kristalle.....	109
6.2.5 Einfluss der Temperatur auf die Halbwertszeit der Phosphoreszenz.....	109
6.3 Photon-Upconversion mittels Triplett-Triplett-Annihilation.....	109

6.3.1 Herstellen einer Upconversion-„Ampulle“	110
6.4 Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin.....	112
6.4.1 Extraktion von Chlorophyll aus Blattgrün.....	112
6.4.2 Emissionsverhalten von Chlorophyll und β -Carotin.....	112
6.4.3 Photoprotektion bei Bestrahlung mit einem Diaprojektor.....	112
6.4.4 Photoprotektion bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe.....	113
6.4.5 Paprikagewürz als Carotinquelle.....	113
6.5 Synthese von Spiropyran und Züchtung von Kristallen.....	114
6.5.1 Photochromie der Spiropyrankristalle.....	114
6.6 Photochromie von Spiropyran in Feststoff-Matrices.....	115
6.6.1 Spiropyran in Polystyrol-Matrix.....	115
6.6.1.1 Variation der Spiropyran-Menge.....	116
6.6.1.2 Variation der Trocknungsdauer.....	116
6.6.1.3 Bestimmung der Photostabilität.....	117
6.6.2 Spiropyran in Polylactat-Matrix.....	117
6.6.3 Spiropyran in Polymethylmethacrylat-Matrix.....	118
6.6.4 Fluoreszenzspektren von Merocyanin in Polymer-Matrices.....	118
6.7 RESOLFT-Modellexperimente.....	118
6.7.1 Machbarkeitsnachweis / Proof of Concept.....	119
6.7.2 Waagerechter Aufbau.....	119
6.7.2.1 PMMA\Spiropyran-Folie.....	120
6.7.2.2 PMMA\TCA\Spiropyran.....	120
6.7.2.3 Quecksilberdampflampe.....	120
6.7.3 RESOLFT-Modellexperiment.....	121
6.7.3.1 Erstellung von Folien per Spincoating.....	121
6.8 „BOSS-Bären“	122
7 Verzeichnisse.....	123
7.1 Abkürzungsverzeichnis.....	123
7.1.1 Einheiten.....	124
7.1.2 Formelzeichen.....	124
7.1.3 Verbindungen.....	124
7.2 Literaturverzeichnis.....	127
7.3 Abbildungsverzeichnis.....	135
7.4 Diagrammverzeichnis.....	139
7.5 Tabellenverzeichnis.....	141
8 Anhang.....	143
8.1 Spezifikation der Lichtquellen.....	143
8.1.1 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$	143
8.1.2 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 405 \text{ nm}$	143
8.1.3 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 450 \text{ nm}$	144
8.1.4 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 530 \text{ nm}$	144
8.1.5 UV-LED-Taschenlampe WF-501b.....	145
8.1.6 Mehrfarben LED-Taschenlampe T 9029S.....	145
8.2 Messergebnisse.....	146
8.2.1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Lösungen.....	146
8.2.1.1 Chinin-Sulfat.....	146
8.2.1.2 H-Säure.....	147

8.2.1.3 Fluorescein-Natrium.....	147
8.2.1.4 Pyranin.....	148
8.2.2 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Metaweinsäure-Matrix.....	150
8.2.2.1 Chinin-Sulfat.....	150
8.2.2.2 H-Säure.....	150
8.2.2.3 Fluorescein-Natrium.....	151
8.2.2.4 Pyranin.....	151
8.2.3 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in PVA-Matrix.....	152
8.2.3.1 Chinin-Sulfat.....	152
8.2.3.2 H-Säure.....	152
8.2.3.3 Fluorescein-Natrium.....	153
8.2.3.4 Pyranin.....	153
8.2.4 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Gelatine.....	154
8.2.4.1 Chinin-Sulfat.....	154
8.2.4.2 H-Säure.....	154
8.2.4.3 Fluorescein-Natrium.....	155
8.2.4.4 Pyranin.....	155
8.2.5 Ergänzendes Diagramm zum RESOLFT-Modellexperiment.....	156
8.3 Arbeitsblätter Photo-Mol.....	156

1 Einleitung und Zielsetzung

Seit der Industrialisierung benötigt die Menschheit mehr und mehr Energie und Prognosen zeigen, dass dieser Trend für die nächsten Jahrzehnte anhält. „Erneuerbare Energien“ stellen dabei einen immer größeren Anteil am globalen Energiemix dar, um den Energieanforderungen gerecht zu werden. Wind- und Solarenergie werden dabei stärker ausgebaut, als andere Formen der Erneuerbaren Energien. Im „International Energy Outlook 2017“ der U.S. Energy Information Administration bleiben in den Voraussagen bis 2040 allerdings die Anteile an Kohle-Energieträgern auf einem stabilen Niveau, während die anderer fossiler Energieträger (Öl, Erdgas) aufgrund des wirtschaftlichen Wachstums u.a. in Asien weiter zunehmen [1].

Angesichts steigender Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen in der Atmosphäre und stetig steigender Temperaturen in den letzten Jahren, sollten klimafreundlichere Technologien zur Stromerzeugung noch weiter ausgebaut werden.

Die Europäische Union hat individuelle Ziele für alle Mitgliedsländer festgelegt, in denen die Bereitstellung von Energie aus sogenannten "Erneuerbaren Energien" bis 2020 mindestens 10 % (Malta), über 18 % (Deutschland) bis zu 49 % (Schweden) betragen soll [2]. Deutschland ist mit einem Bruttoendenergieverbrauch von 14,6 % (2016) bei den Erneuerbaren Energien auf einem guten Weg dieses Ziel einzuhalten. Einen großen Anteil stellen die Erneuerbaren Energien bei der Bruttostromerzeugung dar: 2016 betrug der Anteil an Erneuerbaren Energien bereits 31,7 % des Bruttostromverbrauchs aus Erneuerbaren Energien, wobei 6,4 % (2016) durch Photovoltaik und 13,3 % durch Windenergie bereitgestellt wurden [3]. Neben Windenergie bieten Solarzellen eine wichtige Möglichkeit, um die Vorgaben und die selbstgesteckten Ziele zu erreichen.

Solarzellen auf Basis organischer Polymere und kleiner Moleküle bieten viel Potential, um die anstehende Energieproblematik zu lösen und fossile Energieträger abzulösen.

Eine Grundvoraussetzung, um die Effizienz von Solarzellen weiter verbessern zu können, ist ein umfassendes Verständnis der Interaktion zwischen Licht und Materie, bzw. die Interaktion zwischen Photonen und Molekülen.

Obwohl diese Interaktion die Grundlage vieler Alltagsprozesse ist, fristet sie in der chemischen Schul- und oft auch universitären Bildung weiterhin ein Schattendasein. Um die Bedeutung dieser Interaktion hervorzuheben, seien hier einige Phänomene genannt, die darauf beruhen:

- Photosynthese
- Biolumineszenz (z.B. Glühwürmchen)
- Fluoreszenz (z.B. blau leuchtende T-Shirts unter „Schwarzlicht“)
- Phosphoreszenz (z.B. nachleuchtende Spielzeuge oder Notausgangsschilder)
- Elektrolumineszenz (insbesondere die Display-Technik OLED in Mobiltelefonen und Fernsehern)
- anorganische und organische Photovoltaik
- molekulare Schalter und intelligente Materialien
- medizinische Anwendungen (z.B. photodynamische Krebstherapie)

Ziel dieser Arbeit ist, den Lehrkräften das Einbinden dieser Inhalte in die Lehre zu vereinfachen, indem Anknüpfungspunkte zu lehrplanrelevanten Themen gefunden und aufgezeigt werden.

Die zu entwickelnden Versuche und Materialien sollen ohne großen Aufwand eingesetzt werden können und gleichzeitig den strengen Anforderungen für den Einsatz in der Schule genügen, da zuvor verwendete Stoffe seit einigen Jahren Beschränkungen, bis hin zum Verwendungsverbot unterliegen [4].

Das primäre Ziel dieser Arbeit ist es daher alle Varianten der Photolumineszenz, insbesondere die Phosphoreszenz, mit neuen Systemen umzusetzen. Die Beobachtungen und die Materialien sollen didaktisch prägnant, wissenschaftlich konsistent und bei möglichst einfachem Einsatz in der Lehre auch sicherheitstechnisch unbedenklich sein.

Ergänzend zu den bei der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gängigen Abwärtskonvertierung von Photonen soll ein Experiment zur Triplett-Triplett-Aufwärtskonvertierung von Photonen (TTA-Upconversion) entwickelt und entsprechend didaktisch aufbereitet werden.

Ein weiterer Aspekt des Hauptziels ist es, bereits existierende Experimente zur Photochromie und zu molekularen Schaltern wissenschaftlich vertiefend zu untersuchen und experimentell und didaktisch aufzuarbeiten.

Als tertiäres Ziel soll mit diesen Voraussetzungen als weiterführendes Anwendungsbeispiel ein Modellexperiment zur RESOLFT-Mikroskopie entwickelt werden. Die RESOLFT-Mikroskopie verspricht, ebenfalls wie die nobelpreisgekrönte STED-Mikroskopie von Stefan Hell, scharfe Bilder unterhalb der Auflösungsgrenze von normalen Lichtmikroskopen zu erzeugen. Durch den Einsatz von photochromen Stoffen, bzw. molekularen Schaltern, kommt die RESOLFT-Mikroskopie mit geringeren Lichtintensitäten aus als die STED-Mikroskopie.

2 Fachliche Grundlagen

Fast alle Phänomene, bei denen Photonen und Moleküle interagieren haben ein gemeinsames Merkmal: Den elektronisch angeregten Zustand. N. J. Turro bezeichnet diesen in seinem Buch „Modern Photochemistry“ nicht umsonst als „das Herz aller Photoprozesse“ [5]. Er geht sogar einen Schritt weiter und bezeichnet ihn als elektronisches Isomer des Grundzustands:

„The ‘photo’ part of molecular photochemistry is a historical prefix and is now too restrictive. It is now clear that electronically excited states of molecules are the heart of all photoprocesses. The excited state is in fact an electronic isomer of the ground state.“

Die Bezeichnung „elektrisches Isomer des Grundzustandes“ weist darauf hin, dass Moleküle im angeregten Zustand andere chemische Eigenschaften besitzen als im Grundzustand. Als Beispiel sei hier die Acidität des 2-Naphthols genannt: $pK_a(S_0) = 9,5$, $pK_a(S_1) = 3,2$ [6], wobei S_0 den Grundzustand und S_1 den ersten elektronisch angeregten Singulett Zustand bezeichnet.

2.1 Grundzustand und elektronisch angeregter Zustand

Die Elektronenkonfiguration eines Moleküles entspricht normalerweise der des Grundzustandes. Eine elektronische Anregung entspricht einer Änderung der Elektronenkonfiguration. Vereinfacht wird dies als der Übergang *eines* Elektrons aus dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) in das LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) betrachtet. Diese Betrachtung reicht aus, um eine geänderte Elektronenkonfiguration und somit ein geändertes chemisches Verhalten zu erklären.

Der elektronisch angeregte Zustand kann z.B. gebildet werden, indem

- ein Molekül ein Photon geeigneter Energie absorbiert,
- aus einer chemischen Reaktion heraus ein Molekül direkt im angeregten Zustand gebildet wird oder
- ein Elektron durch Anlegen einer elektrischen Spannung aus dem HOMO eines Moleküls extrahiert und ein anderes ins LUMO injiziert wird.

Aus dem angeregten Zustand heraus kann das elektronisch angeregte Molekül A^* verschiedene photochemische Prozesswege beschreiten (Abb. 1).

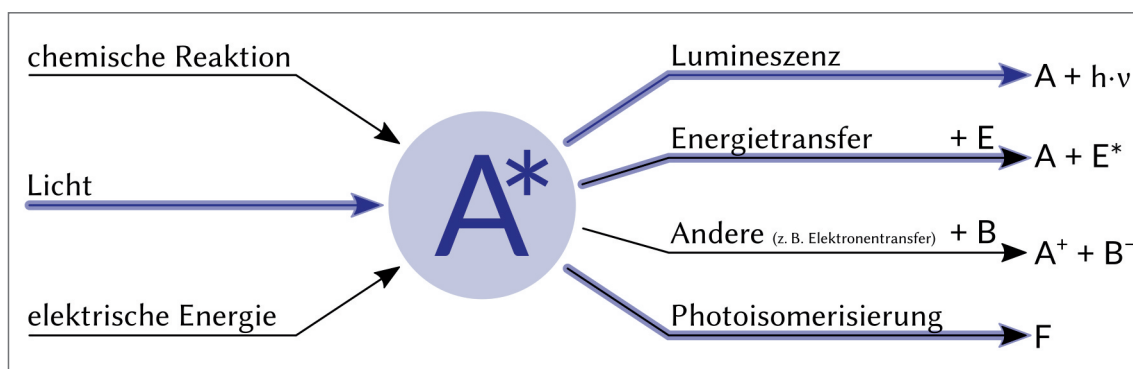


Abb. 1: Mögliche Wege für die Bildung und Desaktivierung des angeregten Zustands A^* (nach [5]). Die für diese Arbeit relevanten Prozesse sind hervorgehoben.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigen Teilschritte der Interaktion zwischen Licht und Materie näher erläutert:

- Die Bildung des angeregten Zustands durch Lichtabsorption,
- die Desaktivierung des angeregten Zustands durch Lumineszenz,
- der Energietransfer eines Moleküls im angeregten Zustand auf ein anderes Molekül und
- die Änderung der Molekülstruktur einer Spezies über den angeregten Zustand.

Für die weiteren Prozesswege werden Beispiele genannt und auf andere Arbeiten verwiesen.

2.1.1 Angeregter Zustand durch Lichtabsorption

Licht ist Teil der elektromagnetischen Strahlung, welche mit Materie in Wechselwirkung treten kann. Neben der Anregung von Valenzelektronen, welche für die Bildung des elektronisch angeregten Zustands notwendig ist, kann das gesamte Spektrum der elektromagnetischen Strahlung verschiedene Veränderungen in Molekülen hervorrufen. Darunter fallen z.B. die Anregung von inneren Elektronen, Molekülschwingungen oder -rotationen (vgl. Abb 2).

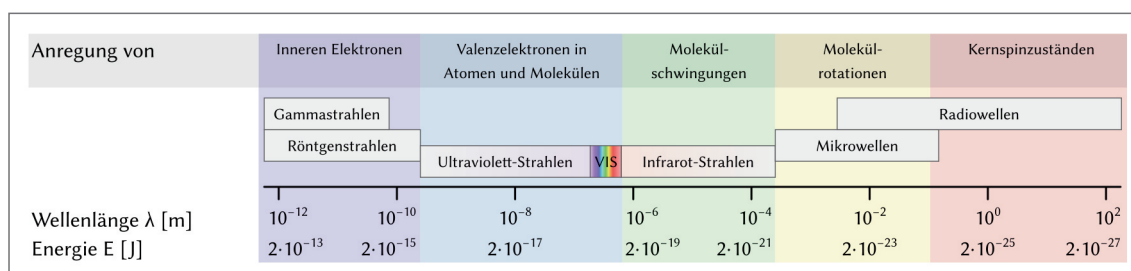


Abb. 2: Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Für den Menschen sichtbares Licht ist nur ein sehr kleiner Teil der elektromagnetischen Strahlung (im Diagramm mit VIS bezeichnet). Die Anregung von Valenzelektronen in Atomen und Molekülen kann auch durch energiereichere, ultraviolette Strahlung erfolgen. Diese Strahlungsarten werden als UV/VIS zusammengefasst.

Eine Anregung von Valenzelektronen erfolgt nur, wenn die anregende Strahlung eine dafür geeignete Energie besitzt. Welche Energien geeignet sind, hängt vom energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO ab. Dies bedeutet, dass die Energie der benötigten Photonen stoffspezifisch ist.

Innerhalb des Grundzustands bzw. des elektronisch angeregten Zustands weisen Moleküle jeweils mehrere Schwingungszustände ($v = 0, 1, 2, \dots$) auf. Diese Schwingungszustände unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Energie. Die energetischen Abstände zwischen diesen Zuständen ist relativ gering, so dass ein Wechsel zwischen diesen durch energieärmere Strahlung (z. B. Wärme) hervorgerufen werden kann.

Im Allgemeinen führen Moleküle bei Normaltemperatur nur die Nullpunktschwingung ($v = 0$) aus. Von dort aus erfolgt die elektronische Anregung durch ein Photon geeigneter Wellenlänge (Abb. 3).

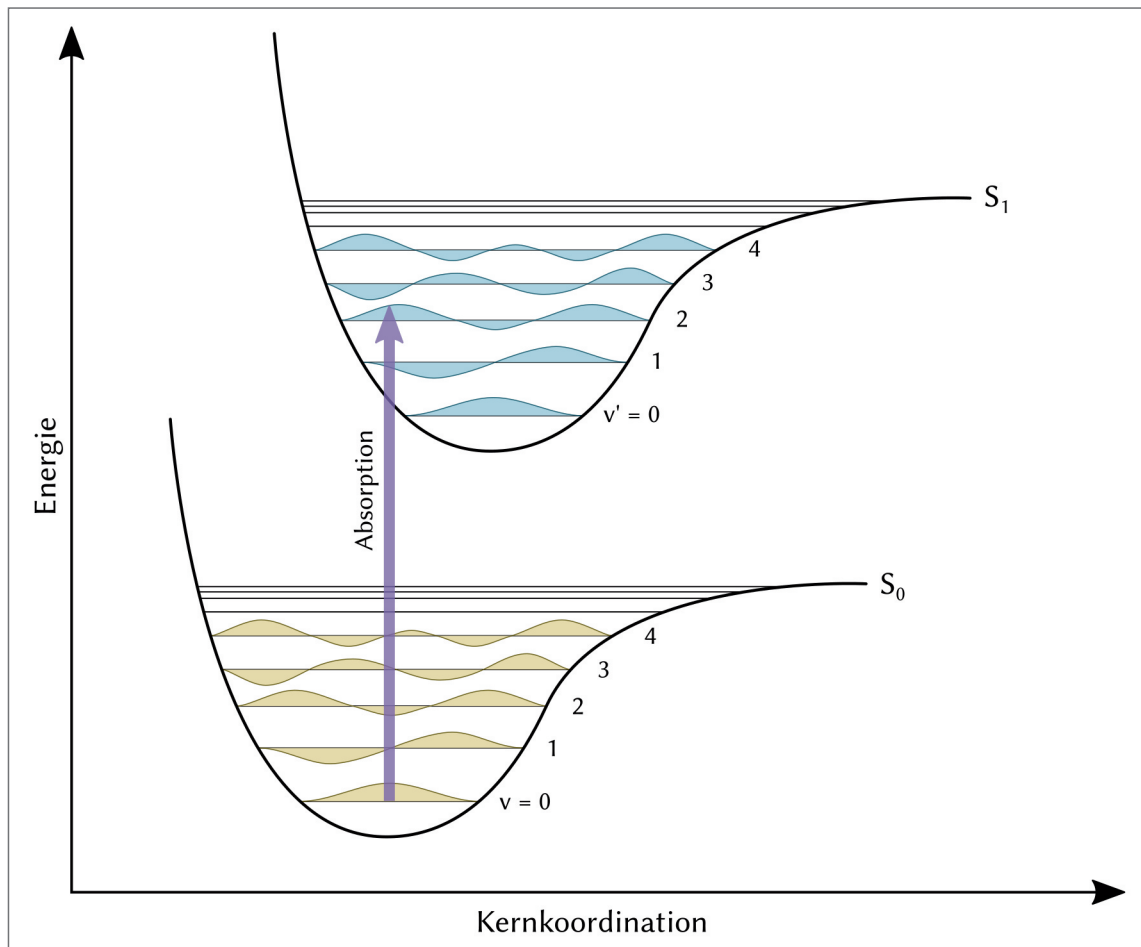


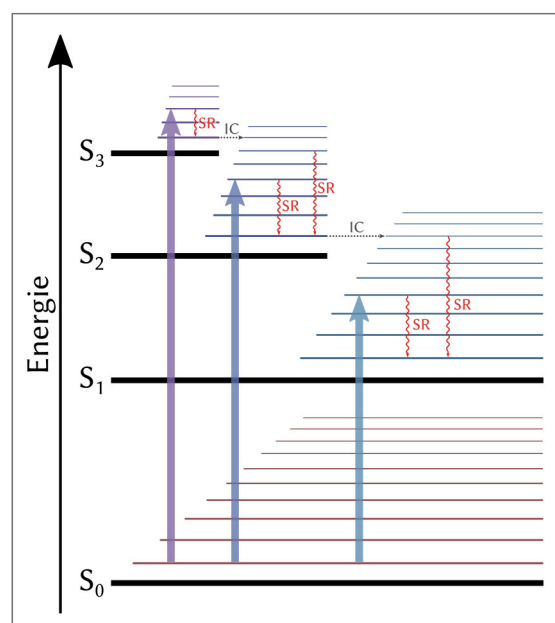
Abb. 3: Ausbildung eines angeregten Zustands unter Absorption elektromagnetischer Strahlung

Die Absorption und die damit einhergehende Änderung der Elektronenkonfiguration erfolgt innerhalb von 10^{-15} Sekunden. Die im Vergleich zu den Elektronen 1000- bis 10 000-mal massereicheren Atomkerne sind so träge (*Born-Oppenheimer-Approximation*), dass sich die Kernkoordination kaum oder gar nicht ändert und eine elektronische Anregung nur vertikal erfolgen kann (*Franck-Condon-Prinzip*, Abb. 3).

Aus diesem Prinzip folgt auch, dass die Anregung in der Regel in höhere Schwingungsniveaus des angeregten Zustands erfolgt. Dieser Anregung schließen sich Schwingungsrelaxationen SR an, und das Molekül erreicht innerhalb von 10^{-12} Sekunden den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands.

Nach der *Regel von Kasha*, welche auch als „photochemisches Dogma“ bezeichnet wird, erfolgt die Desaktivierung stets aus dem untersten Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustands S_1 (Abb. 4).

Abb. 4: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Regel von Kasha



Es wird hauptsächlich zwischen der strahlungslosen Desaktivierung, der Fluoreszenz (strahlende Desaktivierung aus einem angeregten Zustand gleicher Multiplizität) und der Phosphoreszenz (strahlende Desaktivierung aus einem angeregten Zustand verschiedener Multiplizität) unterschieden.

2.1.3.1 Strahlungslose Desaktivierung

Bei der strahlungslosen Desaktivierung wird die aufgenommene Energie durch Schwingungsrelaxationen in Wärme umgewandelt. Diese Möglichkeit ist am wahrscheinlichsten, wenn das entsprechende Molekül über viele innere Freiheitsgrade (Schwingungen und Rotationen) verfügt. Eine geeignete Molekülstruktur erlaubt die strahlungslose Desaktivierung sowohl aus dem Singulett als auch aus dem Triplett-Zustand (vgl. Abb. 5): Nach Anregung A und Relaxation in das unterste Schwingungsniveau des S_1 -Zustands, kann das Molekül durch Internal Conversion IC in den S_0 -Zustand wechseln und den Rest der Energie durch Schwingungsrelaxation SR abgeben. Eine weitere Möglichkeit der Desaktivierung von S_1 besteht im Inter System Crossing ISC nach T_1 , Relaxation in das unterste Schwingungsniveau von T_1 anschließend ISC nach S_0 und Abgabe der restlichen Energie unter SR .

Ein Beispiel für ein solches Molekül ist das β -Carotin-Molekül: Seine Struktur ermöglicht es ihm, als Photoprotektor für z.B. Chlorophylle in Blättern zu fungieren [8].

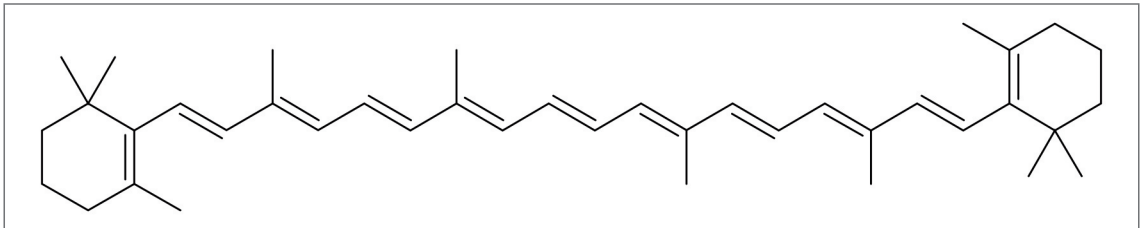


Abb. 6: Struktur eines β -Carotin-Moleküls

2.1.3.2 Fluoreszenz

Verfügt ein Molekül über wenige innere Freiheitsgrade, so wird die Desaktivierung unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung wahrscheinlicher. Ein solcher Übergang, zwischen Zuständen gleicher Multiplizität, wird als Fluoreszenz bezeichnet. Im Folgenden wird der Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ stellvertretend für alle möglichen Übergänge dieser Art betrachtet.

Die Lebensdauer (Halbwertszeit) des angeregten Zustands beträgt in der Regel 10^{-9} s, dies entspricht ca. 1000 Molekülschwingungen. Dadurch können weitere Desaktivierungsprozesse mit der Fluoreszenz in Konkurrenz treten (vgl. Abb. 1).

Der Übergang aus dem angeregten Zustand, in den nach dem Franck-Condon-

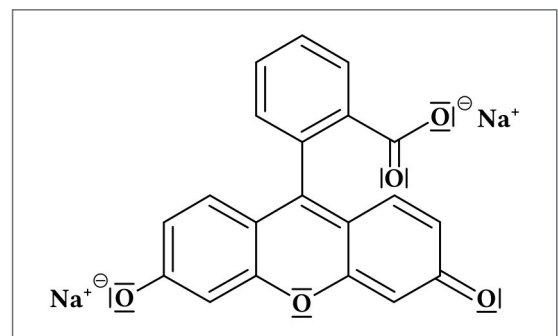


Abb. 7: Strukturformel des Fluorescein-Dianions

Prinzip mehr oder weniger schwingungsangeregten Grundzustand, erfolgt wiederum innerhalb von 10^{-15} s (vgl. Abb. 5).

Bekannte Beispiele für fluoreszierende Stoffe sind Fluorescein (vgl. Abb. 7), oder die in Blattgrün vorkommenden Chlorophylle (vgl. Abb. 8). Chlorophylle fluoreszieren allerdings nur dann, wenn sie in einem Lösemittel, wie z.B. Aceton, vorliegen. Die unmittelbare Umgebung eines (Farbstoff-)Moleküls kann einen Einfluss darauf haben, ob ein Stoff zur Fluoreszenz neigt oder nicht (vgl. auch 2.1.4 Energietransfer).

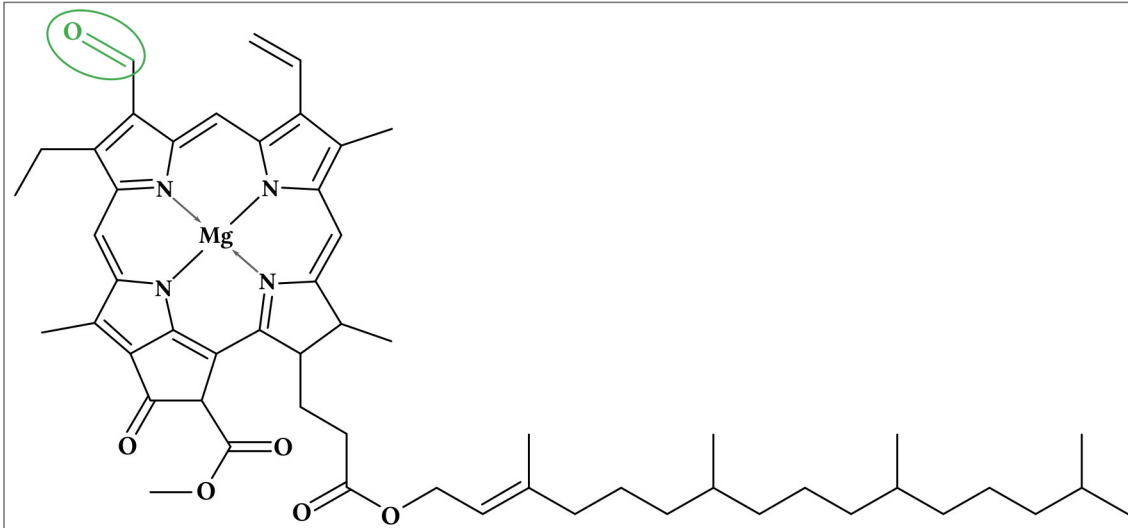


Abb. 8: Strukturformel der Moleküle von Chlorophyll a (ohne markierte Gruppe) bzw. Chlorophyll b (mit markierter Gruppe).

2.1.3.3 Phosphoreszenz

Im Gegensatz zur Fluoreszenz handelt es sich bei der Phosphoreszenz um den strahlenden Übergang zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität. Bei organischen Molekülen ist dies im Allgemeinen der direkte Wechsel aus dem angeregten Triplett-Zustand T_1 in den Grundzustand S_0 .

Der T_1 -Zustand wird nicht direkt gebildet. Vielmehr erfolgt die Bildung aus dem S_1 -Zustand durch Inter System Crossing ISC. Da der T_1 -Zustand energetisch niedriger liegt als der S_1 -Zustand (vgl. Abb. 5), ist eine Rückkehr in diesen und die strahlende Desaktivierung aus diesem nicht unbedingt möglich.

Um aus dem angeregten Triplett-Zustand T_1 zu desaktivieren muss der Übergang bei gleichzeitigem Wechsel der Multiplizität erfolgen. Dies ist quantenmechanisch „verboten“, also sehr unwahrscheinlich. Infogedessen hat der angeregte Triplett-Zustand Lebenszeiten, die von einigen Mikrosekunden (1000000-mal länger als die des angeregten Singulett-Zustands), bis zu einigen Stunden in bestimmten Festkörpern reichen.

Nach erfolgter Desaktivierung wird auch hier, dem Franck-Condon-Prinzip folgend, erst ein schwingungsangeregter Zustand besetzt, der innerhalb einer Pico-sekunde zur Nullpunktschwingung relaxiert (vgl. Abb. 9).

2.1.3.4 Verzögerte Fluoreszenz

Moleküle deren energetischer Abstand zwischen angeregtem Singulett-Zustand S_1 und angeregtem Triplett-Zustand T_1 relativ gering ist ($\leq 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), können

zur verzögerten Fluoreszenz neigen (Thermally Activated Delayed Fluorescence TADF): Der T_1 -Zustand wird thermisch aktiviert und das Molekül kann, nach Rückkehr in den S_1 -Zustand durch Fluoreszenz strahlend desaktivieren. Das Emissionsspektrum entspricht dabei dem der normalen Fluoreszenz, die Lebenszeit des angeregten Zustands ist, durch die Verweildauer im Triplett-Zustand, jedoch stark erhöht.

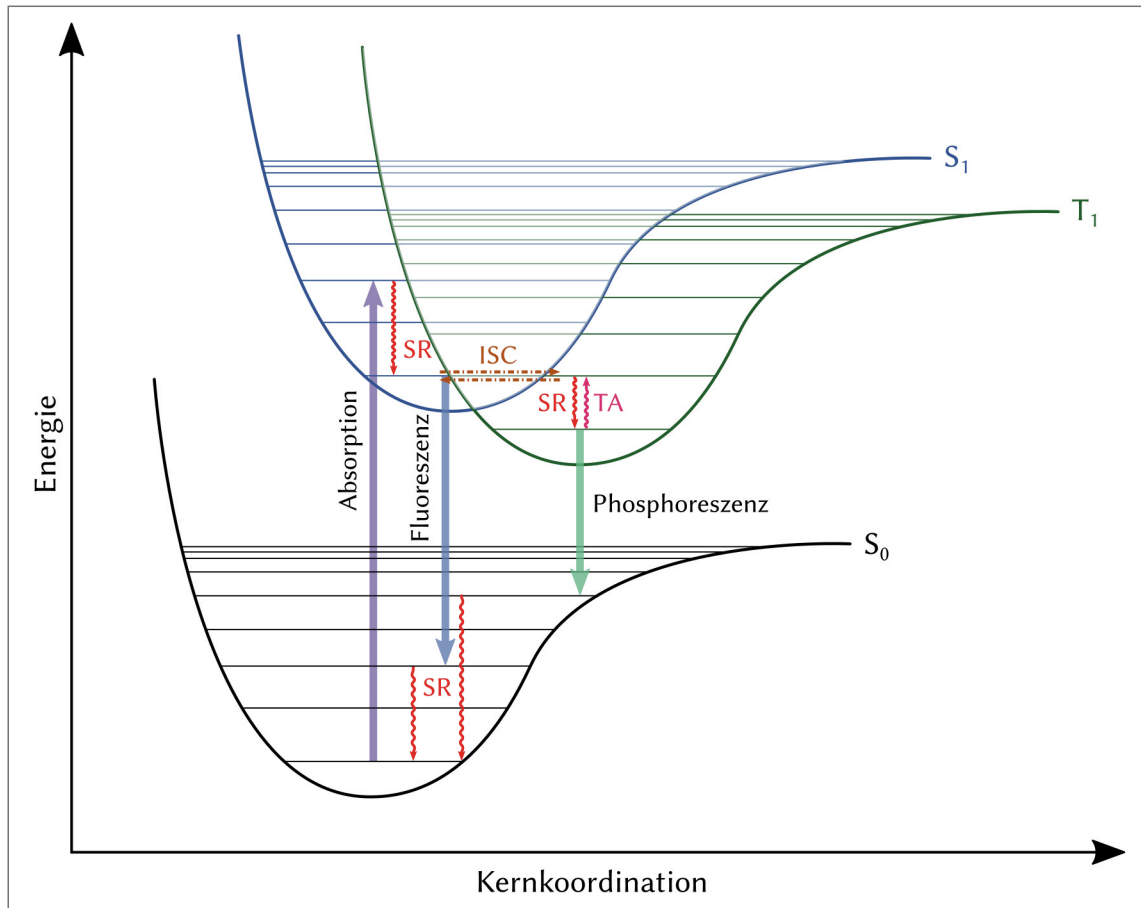
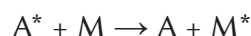


Abb. 9: Möglichkeiten der strahlenden Desaktivierung: Nach Absorption A und Erreichen des untersten Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands kann ein Molekül strahlend desaktivieren (Fluoreszenz) oder durch ISC in den T_1 -Zustand wechseln. Vom untersten Schwingungsniveau des T_1 -Zustands erfolgt entweder die strahlende Desaktivierung (Phosphoreszenz) oder, nach Thermischer Aktivierung TA , ein weiteres ISC zurück in den S_1 -Zustand.

2.1.4 Energietransfer

Angeregte Moleküle können auch desaktivieren, indem sie ihre Energie an andere Moleküle übertragen. Sofern ein geeignetes Molekül M vorliegt, kann es die Energie eines angeregten Moleküls A^* übernehmen:



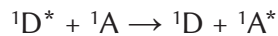
A fungiert als Donator und M als Akzeptor. M^* kann anschließend wie in 2.1.3 beschrieben strahlungslos oder unter Emission eines Photons desaktivieren.

Die Energieübertragung erfolgt entweder nach dem Mechanismus des Förster-Resonanzenergietransfers FRET [10] oder nach dem des Dexter-Energietransfers [11]. Dies unterdrückt die strahlende Desaktivierung von A^* . Auf Stoffebene kommt es zur Fluoreszenzlöschung, dem sogenannten Quenching.

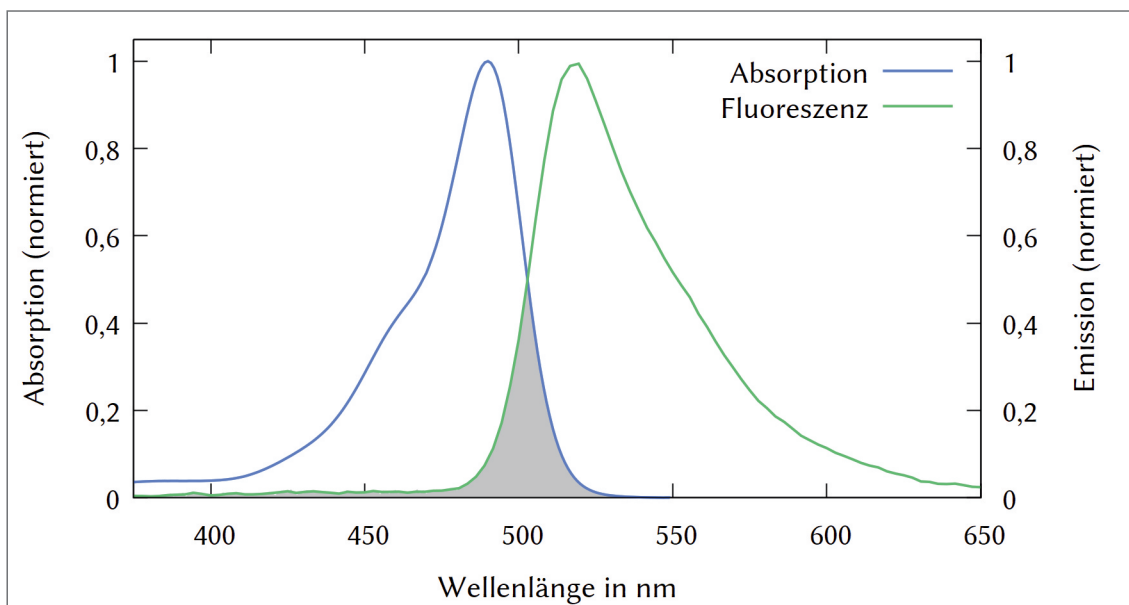
2.1.4.1 Förster-Resonanzenergietransfer

Beim Förster-Resonanzenergietransfer FRET wird die Energie eines Moleküls strahlungslos auf ein anderes übertragen, wenn der Abstand kleiner ist als der doppelte Van-der-Waals-Radius. In der Regel ist dies der Fall, wenn der Abstand zwischen zwei Molekülen weniger als 70 Å oder 7 nm beträgt [10].

Der Förster-Energietransfer funktioniert nur zwischen Teilchen, die in der gleichen *Multiplizität* vorliegen, nach dem Schema:



Eine weitere Einschränkung ist, dass das Emissionsspektrum des Donors D^* mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors A partiell überlappen muss [6] (vgl. Diagr. 1).

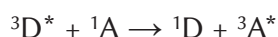
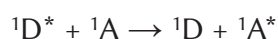


Diagr. 1: Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Dinatriumsalz in wässriger Lösung. Der Bereich, in dem sich beide überschneiden ist grau markiert.

2.1.4.2 Dexter-Energietransfer

Beim Dexter-Energietransfer, auch teilweise Dexter-Elektronentransfer, müssen sich Akzeptor und Donator „direkt berühren“ [11].

Im Gegensatz zum FRET erlaubt der Dexter-Energietransfer auch die Übertragung von Energie bei Zuständen *verschiedener Multiplizität*. Unter der Annahme, dass der Akzeptor A im Singulett-Zustand vorliegt, ist neben der Energieübertragung von einem Singulett-Donor auch die Energieübertragung von einem Triplett-Donor möglich. In diesem Fall wird der Spin erhalten, sodass folgende Prozesse möglich sind:



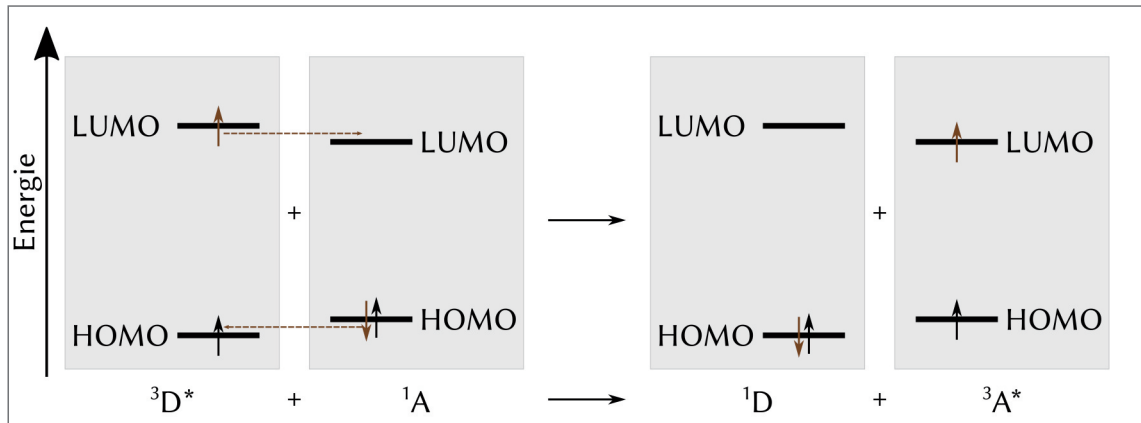
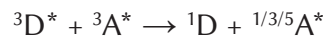


Abb. 10: Schema zur Veranschaulichung eines Triplet-Transfers durch Dexter-Energietransfer. Das Elektron aus dem LUMO des angeregten Donator-Moleküls wird in das LUMO des Akzeptor-Moleküls übertragen. Bei diesem Vorgang wird ein entsprechendes Elektron aus dem HOMO des Akzeptor-Moleküls in das HOMO des Donator-Moleküls übertagen.

Der Triplet-Zustand kann so von einem Molekül auf ein anderes übertragen werden. So können Triplet-Zustände bei Molekülen erzeugt werden, die selbst nicht zum ISC neigen. In diesem Fall wird der Donator als Photosensibilisator bezeichnet [6].

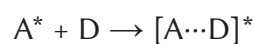
Da Moleküle im Triplet-Zustand vergleichsweise langlebig sind, kann es dazu kommen, dass zwei Moleküle im Triplet-Zustand aufeinander treffen. In diesem Fall ist es möglich, dass sich die Triplet-Zustände gegenseitig „vernichten“ (sog. Triplet-Triplet-Annihilation TTA).



Der Akzeptor liegt danach alleine im angeregten Zustand vor - entweder im Singulett, im Triplet oder sogar im Quintett-Zustand. Von dort aus kann das Molekül A über die bekannten Wege deaktivieren. Geschieht dies aus dem Singulett-Zustand unter Emission von Photonen, so handelt es sich um eine Art der verzögerten Fluoreszenz [14].

2.1.4.3 Exciplex und Excimer

Befindet sich ein Molekül im angeregten Zustand, so kann es mit weiteren Molekülen interagieren, ohne seine Energie vollständig an dieses zu übertragen. Es bildet sich ein Komplex, der nur solange existiert wie das Molekül im angeregten Zustand vorliegt. Man spricht allgemein von einem Exciplex (*Excited Complex*) und im speziellen, wenn es sich um zwei gleiche Moleküle handelt, von einem Excimer (*Excited Dimer*):



Ein solcher angeregter Komplex hat, aufgrund der Interaktion zwischen den HOMO und den LUMO, andere photophysikalische Eigenschaften, zum Beispiel eine längerwellige Emission als A^* [15].

2.1.4.4 Aggregation Caused Quenching

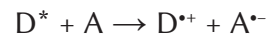
Bei organischen Fluorophoren kann oft beobachtet werden, dass die Fluoreszenz angeregter Moleküle von benachbarten Molekülen des selben Stoffs gelöscht wird. Dieses *Aggregation Caused Quenching* ACQ [12] (durch Aggregation hervorgerufene Fluoreszenzlöschung) tritt zum einen bei hohen Konzentrationen auf und zum anderen wenn die Moleküle aufgrund des verwendeten Lösemittels näher zusammenrücken.

Fluorescein-Dinatriumsalz (vgl. Abb. 7) zum Beispiel zeigt in Lösung dieses Verhalten. Bei hohen Konzentrationen in wässriger Lösung kommt es zu einer gut sichtbaren Fluoreszenzlöschung. Wird hingegen einer gering konzentrierten Fluorescein-Dinatriumsalzlösung Aceton zugesetzt, so ist ab Konzentrationen von mehr als 60 % Aceton ebenfalls eine Löschung der Fluoreszenz zu beobachten [12].

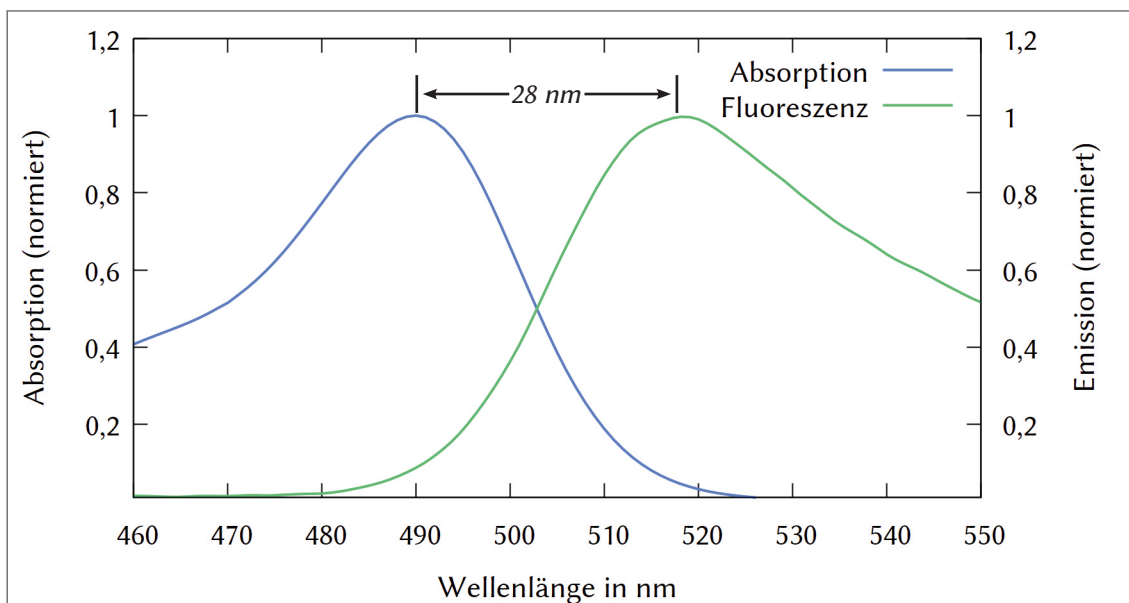
Bei organischen Fluorophoren, die mehrere kondensierte aromatische Ringe im Molekül enthalten, wird dies auf die Bildung von Excimeren zurückgeführt: Der angeregte Zustand wird im Komplex so weit stabilisiert, dass eine Desaktivierung vorzugsweise strahlungslos erfolgt. Dies ist bei bestimmten Anwendungen, wie z.B. OLEDs, jedoch ein unerwünschtes Verhalten.

2.1.5 Elektronentransfer

Eine Spezies A^* hat im angeregten Zustand andere chemische Eigenschaften als im Grundzustand A. Dies kann sich u.a. in einem geänderten Redox-Potential auswirken, d.h. dass ein Molekül D^* im angeregten Zustand ein Elektron an ein anderes Molekül A im Grundzustand abgeben kann:



Dies bildet die Grundlage für organische Solarzellen und Photokatalysatoren und sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt.



Diagr. 2: Ausschnitt aus dem Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Dinatriumsalz (Abb. 10). Der Stokes-Shift zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum beträgt: 28 nm.

2.1.6 Stokes-Shift

Alle Photoprozesse haben gemeinsam, dass ein Teil der aufgenommenen Strahlungsenergie durch Schwingungsrelaxationen in Wärme umgewandelt wird (vgl. Abb. 5).

Bei der strahlenden Desaktivierung aus dem Singulett-Zustand resultiert dies stets in einer *bathochromen Verschiebung* der Wellenlängen der emittierten Photonen im Vergleich zu denen der absorbierten. Dieses Phänomen wird als *Stokes-Shift* bezeichnet (vgl. auch Diagr. 2).

2.1.7 Photon Upconversion

Die Photon Upconversion (Aufwärtskonvertierung von Photonen) steht dem Prinzip, dass die emittierten Photonen energieärmer sind als die absorbierten, entgegen: Die emittierten Photonen sind in diesem Fall energiereicher als die absorbierten.

Im Wesentlichen wird bei den bekannten Verfahren die Intensität der emittierten Strahlung, im Vergleich zur absorbierten, erheblich vermindert. In der Forschung gibt es dabei zwei Verfahren.

2.1.7.1 Two-Photon Absorption

Bei der Aufwärtskonvertierung von Photonen mittels Zwei-Photonen-Absorption (Two-Photon Absorption TPA), absorbiert ein Molekül zwei Photonen quasi gleichzeitig (simultaneously) [16].

So kann die Energielücke zwischen HOMO und LUMO überwunden werden, obwohl ein einzelnes Photon nicht genügend Energie besitzt, um das Molekül in den angeregten Zustand zu versetzen.

Zur Erklärung des Phänomens wird ein virtuelles Energieniveau zwischen S_0 und S_1 angenommen: Das erste Photon regt das Molekül in diesen virtuellen Zustand an und das zweite Photon regt das Molekül von dem virtuellen Zustand aus in den ersten oder einen höheren angeregten Singulett-Zustand an (vgl. Abb. 11).

Da dieser virtuelle Zustand nicht eingenommen werden darf, müssen zwei Photonen das Molekül „gleichzeitig“ erreichen. Dies ist jedoch nur bei sehr hohen Strahlungsintensitäten im Bereich von einigen $\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ möglich [13].

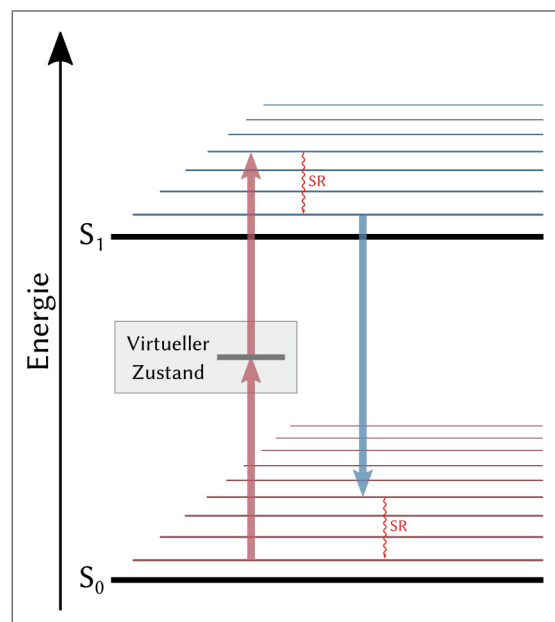


Abb. 11: Jablonski-Diagramm zur Aufwärtskonvertierung von Photonen mittels TPA

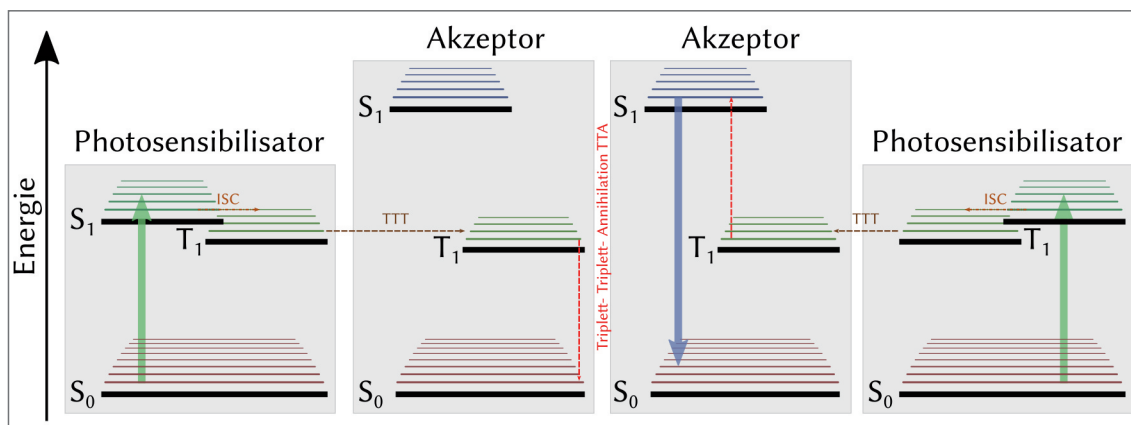


Abb. 12: Jablonski-Diagramm zum Mechanismus der TTA-UC

2.1.7.2 Triplett-Triplett-Anihilation

Photon Upconversion ist ebenfalls mit der in Kapitel 2.1.4.2 erwähnten Triplett-Triplett-Anihilation möglich. In einem System mit einem Photosensibilisator P und einem Triplett-Akzeptor A wird der Triplett-Zustand des Akzeptors A durch Dexter-Energietransfer vom Photosensibilisator im angeregten Triplett-Zustand $^3P^*$ besetzt (In der Literatur als Triplett-Triplett-Transfer TTT [13] oder Triplett-Energie-Transfer TET [17] bezeichnet).

Zwei so erzeugte Akzeptor-Moleküle im Triplett-Zustand untergehen Triplett-Triplett-Anihilation. Es wird ein Akzeptor-Molekül in einem Singulett-Zustand $^1A^\Delta$ erzeugt, der höher liegt als der Triplett-Zustand $^3A^*$. ($^\Delta$ deutet an, dass der energetische Zustand höher liegt als der mit * gekennzeichnete).

Der Photosensibilisator muss für diese Art der Aufwärtskonvertierung im angeregten Zustand in möglichst hohem Maße durch ISC in den Triplett-Zustand übergehen können. Dies ist bei Molekülen, die ein Schweratom enthalten (wie z.B. Platin- oder Paladium-Porphyrin-Komplexe) der Fall. Neben einer ganzen Reihe solcher Verbindungen finden sich in der Literatur auch bereits Triplett-Photosensibilatoren, die ohne schwere Atome auskommen [18].

Im Gegensatz zur TPA-UC reichen bei diesem Verfahren Strahlungsintensitäten von ca. $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ aus (10 000 000-mal weniger), was in etwa der Stärke der Sonneneinstrahlung auf die Erde entspricht.

Da es sich bei Triplett-Triplett-Transfer und Triplett-Triplett-Anihilation jeweils um einen Dexter-Energietransfer handelt, sind direkte Stöße zwischen Photosensibilisator- und Akzeptor-Molekülen notwendig. Das bedeutet, dass hohe Quantenausbeuten zur Zeit nur in Lösung möglich sind. Eine weitere Bedingung ist die Absenz von Sauerstoff, welcher den Vorgang quencht.

Sauerstoff-Moleküle nehmen im Grundzustand den Triplett-Zustand ein (Triplett-Sauerstoff). Diese können daher ebenfalls Triplett-Triplett-Anihilation mit dem Photosensibilisator oder dem Akzeptor eingehen. Dabei wird reaktiver Sauerstoff im Singulett-Zustand (Singulett-Sauerstoff) gebildet.

2.1.8 Aggregation Induced Emission

Die Zusammenlagerung von Molekülen aufgrund der Umgebung kann neben der in 2.1.4.4 Aggregation Caused Quenching beschriebenen Fluoreszenzlöschung auch das Gegenteil bewirken: Moleküle, die „einzeln“ nicht zur Fluoreszenz neigen, zeigen bei Aggregation eine intensive Fluoreszenz [12].

Dies wird damit begründet, dass sich die Moleküle untereinander behindern. Restriktionen der Intramolekularen Bewegungen (Restriction of Intramolecular Motion RIM), also der Intramolekularen Schwingungen (Restriction of Intramolecular Vibrations RIV) und der Intramolekularen Rotationen (Restriction of Intramolecular Rotation RIR) fördern die strahlende Desaktivierung.

Die Restriktion Intramolekularer Bewegungen kann jedoch nicht nur durch Aggregation von Molekülen erzeugt werden, sondern auch durch das Fixieren von Molekülen durch z.B. eine Feststoffmatrix oder durch Komplexierung mit Metall-Ionen [19]. Eine Fixierung in einer Polymermatrix oder in Kristallen kann dafür sorgen, dass die Fluorophore durch einen intermolekularen Schweratom-Effekt zur Phosphoreszenz angeregt werden können [20]. Die Fixierung in einem Polymer hat außerdem den Nebeneffekt, die Absenz von Sauerstoff zu forcieren, welcher Triplett-Zustände quencht [20].

2.1.9 Fluoreszenz Quantenausbeuten

Unter der Quantenausbeute (Quantum Yield QY) versteht man den Quotienten aus der Menge an ausgelösten Photoprozessen und der Menge der eingestrahlt Photonen. Ausgelöste Photoprozesse sind dabei zum Beispiel Vorgänge, bei denen chemische Prozesse stattfinden (z.B. Elektronentransfer oder Zerfall von Molekülen) oder bei denen Moleküle unter Aussendung von Photonen desaktivieren [21].

Im Folgenden wird nur die Fluoreszenzquantenausbeute näher beschrieben. Es gilt:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

Da alle Photoprozesse miteinander konkurrieren und auch bei Fluorophoren ein Teil der Energie stets in Wärme umgewandelt wird, nimmt der Quotient Φ in der Regel nur Werte an, die kleiner 1 sind.

Eine einfache Methode, um Fluoreszenz-Quantenausbeuten zu bestimmen, ist der Bestimmung über Standard-Lösungen, deren Fluoreszenz-Quantenausbeuten bekannt sind (z.B. Chininsulfat in Schwefelsäure, $c = 0,05 \text{ mol/L}$ oder Fluorescein-Dinatriumsalz in Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$).

Für die möglichst genaue Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten (Fluorescence Quantum Yield) wird allerdings eine sogenannte „Integrationssphäre“ eingesetzt, welche die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute ohne Einsatz eines Standards ermöglicht. Die „Integrationssphäre“ verteilt zum einen das von der Lichtquelle stammende monochromatische Licht möglichst gleichmäßig im Probenraum und zum anderen auch das von der Probe emittierte Licht. Dies ist vor allem bei Proben interessant, bei denen das Licht nicht gleichmäßig emittiert sondern aufgrund von z.B. Fluoreszenzkollektoreffekten in bestimmten Raumrichtungen konzentriert wird [22].

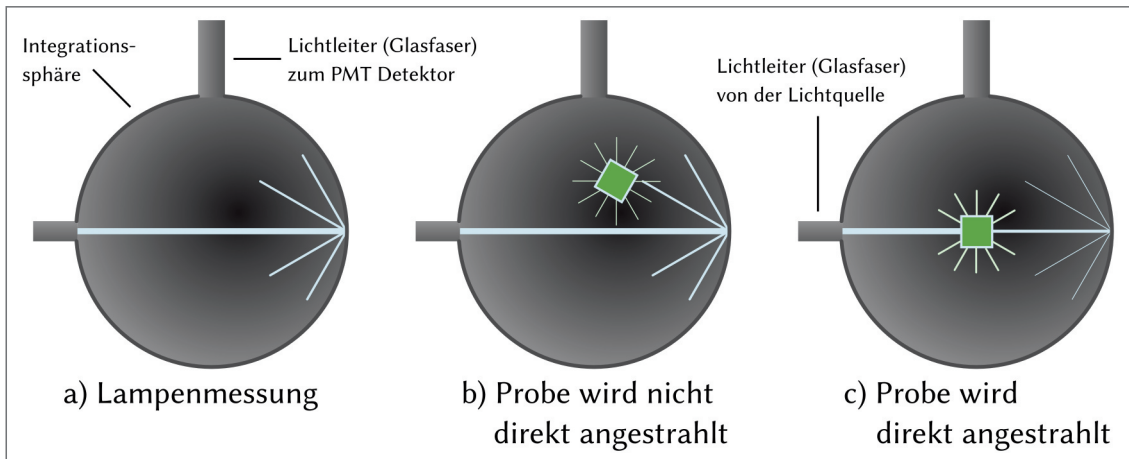


Abb. 13: Art der Messungen zur Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute in einer Integrationssphäre

Des Weiteren sollte die Konzentration des zu bestimmenden Fluorophors in Lösemitteln nicht zu hoch sein, da bei einer zu hohen Optischen Dichte die gemessenen Werte verfälscht werden, oder Quenching-Effekte durch Aggregation (vgl. 2.1.4.4) auftreten können. Ein grober Richtwert ist eine maximale Optische Dichte von 0,05 [23] bzw. eine Konzentration des Fluorophors von weniger als 10^{-5} mol/L.

Für eine akkurate Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute werden insgesamt fünf Messungen durchgeführt (vgl. auch Abb. 13):

- L_a : Lampenmessung mit Blindprobe im Strahlengang
- L_b : Lampenmessung mit Probe außerhalb des Strahlengangs
- L_c : Lampenmessung mit Probe im Strahlengang
- P_b : Probenmessung mit Probe außerhalb des Strahlengangs
- P_c : Probenmessung mit Probe im Strahlengang

Der Detektor zählt die Photonen anhand der elektrischen Anregungen, die durch die eingestrahnten (Lampenmessung) bzw. emittierten (Probenmessung) Photonen ausgelöst werden (vgl. Abschnitt 2.1.5).

Diese Zählungen werden in einem Emissionsspektrum aufgetragen. Um die Anzahl der emittierten Photonen zu bestimmen, wird über das gesamte Spektrum integriert:

$$\int_{\lambda} E(\lambda) d\lambda$$

$E(\lambda)$ gibt dabei die gemessenen (Emissions-)Intensität am Detektor bei Wellenlänge λ an.

Bei den einzelnen Messungen wird angenommen, dass ein Teil μ des gestreuten Anregungslichtes von der eingebrachten Probe absorbiert wird.

$$L_b = (1 - \mu) L_a$$

Beindet sich die Probe direkt im Strahlengang, wird noch zusätzlich angenommen, dass ein Teil A von der Probe absorbiert wird. Der Rest $(1 - A)$ passiert die Probe ungehindert oder wird direkt reflektiert.

$$L_c = (1 - A) (1 - \mu) L_a$$

Mit diesen Angaben lässt sich der Absorptionskoeffizient A berechnen:

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right)$$

Da das gestreute Anregungslicht auch den Detektor erreicht und ein Teil der emittierten Strahlung von der Probe absorbiert wird, lässt sich für das Streuungslicht vereinfacht festhalten:

$$(1 - A) (L_b + P_b)$$

Natürlich hat auch das von der Probe emittierte Licht einen Einfluss auf das aufgenommene Spektrum. Es setzt sich zusammen aus dem Absorptionskoeffizienten A , angewendet auf das eingestrahlte Anregungslicht L_a , und dem Koeffizienten Φ , der die Fluoreszenzquantenausbeute beschreibt: $A\Phi L_a$. Es folgt:

$$L_c + P_c = (1 - A) (L_b + P_b) A\Phi L_a$$

Umstellen nach Φ und vereinfachen ergibt

$$\Phi = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A}$$

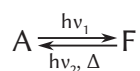
Das Bestimmen der Fluoreszenzquantenausbeute über diese Methode liefert bereits gute Werte. Für noch genauere Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass bei Verwendung einer Integrationssphäre ein Teil der emittierten Strahlung von der zu untersuchenden Probe wieder absorbiert werden kann. Dies ist der Fall, wenn sich, wie in Diagramm 1, Emissions- und Absorptionsspektrum überschneiden.

2.2 Photochromie durch Photoisomerisierung

Bei der Photochromie handelt es sich um die reversible Änderung einer Spezies A in eine Spezies F durch Bestrahlung mit Photonen der Energie $h\nu_1$. Die Rückreaktion wird dabei durch Photonen anderer Energie $h\nu_2$ oder durch thermische Energie Δ ausgelöst. Der Änderung einer Spezies A in eine Spezies B folgt auch eine Änderung des Absorptionsverhaltens und somit eine Änderung der Farbe, die der Betrachter wahrnehmen kann, wenn die Änderung groß genug ist.

Bei der Photoisomerisierung wird ebenfalls eine Spezies A durch Licht in eine Spezies F umgewandelt - diese ist in der Regel ebenfalls reversibel, jedoch nicht zwingend.

Im Laufe dieser Arbeit werden beide Begriffe synonym verwendet und bezeichnen die Isomerisierung von A zu F unter den folgenden Bedingungen:



In der Literatur finden sich insbesondere drei Stoffklassen, die dafür bekannt sind, Photoisomerisierungen durchzuführen [24]. Es handelt sich um Derivate von Stilben und Azobenzol (Abb. 14), die Stoffklasse der Spiropyrane/Merocyanine (Abb. 15), sowie Diarylethene (Abb. 16). Sie dienen unter anderem als Grundlage für molekulare Schalter, welche jedoch nicht Fokus dieser Arbeit sind.

Derivate von Azobenzol führen eine *E-Z*-Isomerisierung durch, während Spiropyrane durch eine intramolekulare pericyclische Ringöffnungsreaktion zu den entsprechenden Merocyaninen reagieren. Bei Diarylethenen finden ebenfalls intramolekulare pericyclische Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktionen statt.

Bei den Spiropyranen ist noch hervorzuheben, dass das ungeladene Spiropyran-Derivat in der Regel zu einem Merocyanin-Derivat mit zwitterionischer Struktur reagiert.

Neben den genannten Reaktionen gibt es weitere photochemisch induzierte Umlagerungen, wie z. B. Valenzisomerisierungen oder Tautomerien. Auf diese wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

2.2.1 Photoisomerisierung am Beispiel Spiropyran/Merocyanin

Dass Spiropyrane photochromes Verhalten aufzeigen, wurde bereits 1952 zum ersten Mal berichtet [25]. Seit dieser Zeit werden die Spiropyrane weiter untersucht, unter anderem auch als mögliche Anwendung für (optische) Datenspeicher [26].

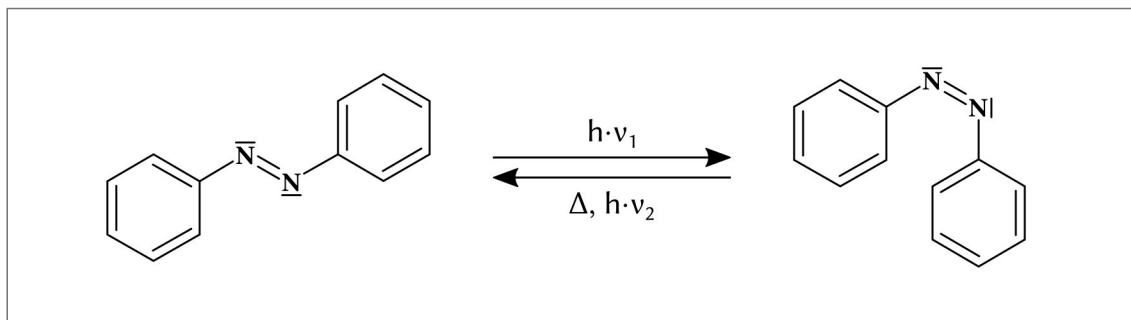


Abb. 14: Photoisomerisierung von Azobenzol (*E*)-Azobenzol zu (*Z*)-Azobenzol

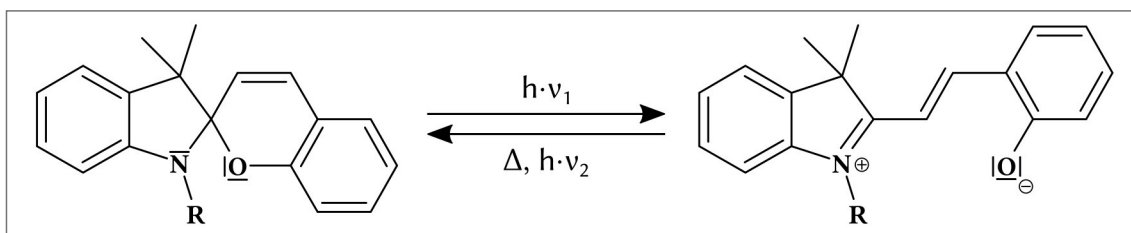


Abb. 15: Photoisomerisierung eines Spiropyrans (links) zu einem Merocyanin (rechts)

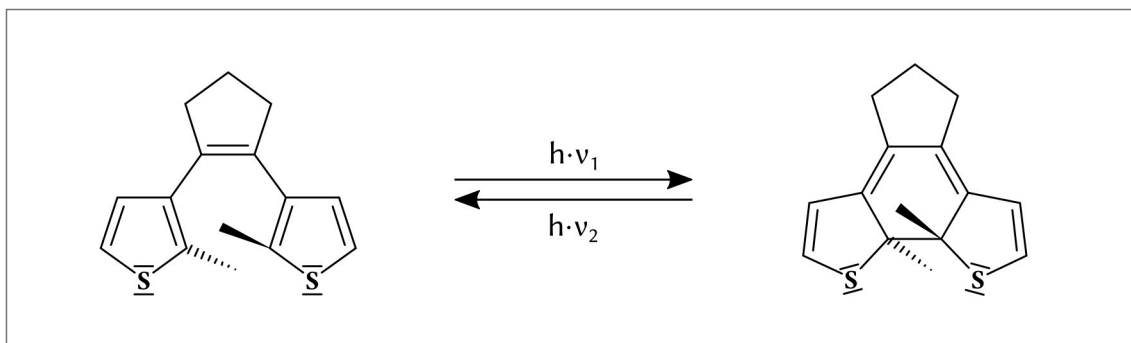
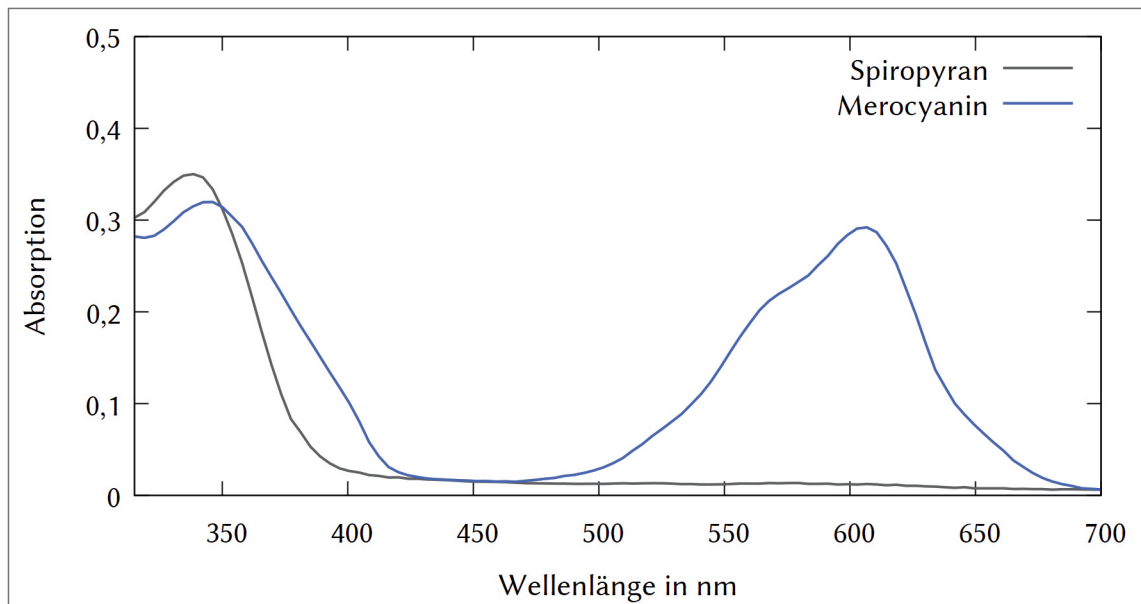


Abb. 16: Photoisomerisierung eines Diarylethens



Diagr. 3: Absorptionsspektren von Spiropyran und Merocyanin in Toluol. Merocyanin wurde durch Bestrahlung mit UV-Licht *in situ* hergestellt und dann vermessen. Die Daten stammen aus der Bachelor-Thesis von S. Spinnen [20].

Das Absorptionsspektrum von 1,3,3-Trimethylindolino-6'-Nitrobenzopyrylospiran (im weiteren nur noch Spiropyran) in Toluol unterscheidet sich z. B. drastisch von dem des entsprechenden Merocyanins (vgl. Diagr. 3). In diesem Fall entspricht Spiropyran der Spezies A und Merocyanin der Spezies F in einem photochromen System.

A wird durch Absorption eines Lichtquants $h\nu_1$ geeigneter Wellenlänge in den angeregten Zustand A^* überführt. Die geänderte Elektronenkonfiguration „zwingt“ das Molekül in eine andere geometrische Anordnung der Atomkerne, die für das angeregte Molekül energetisch stabiler ist. Auf der Energieprofilkurve des angeregten Zustands (vgl. Abb. 17), erreicht das Molekül einen Tiefpunkt, es „fällt“ in einen „Trichter“ [6].

Aus diesem Trichter deaktiviert das Molekül in den Grundzustand. Nach diesem Vorgang ist die Anordnung der Atome des Moleküls im Grundzustand energetisch ungünstig, sie entspricht dem Übergangszustand der thermischen Reaktion zwischen A und F. Dies führt zu einer erneuten Änderung der geometrischen Anordnung der Atomkerne, welche entweder in der des Ausgangsmoleküls A oder in der des Isomers F resultiert.

Da F energetisch höher liegt als A, besteht die Möglichkeit, dass F nach thermischer Aktivierung zu A isomerisiert. Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung von F mit Lichtquanten $h\nu_2$ zu F^* . F^* ändert die geometrische Anordnung der Atomkerne in die gleiche, energetisch günstigere Anordnung wie A^* . Nach Desaktivierung besteht wiederum die Möglichkeit eines der beiden Isomere A oder F zu bilden.

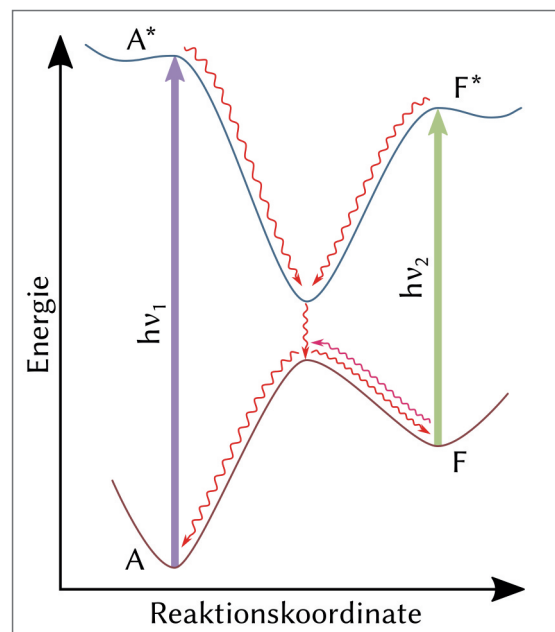


Abb. 17: Energieprofilkurven eines photochromen Isomerenpaares A / F

2.2.2 Photostationärer Zustand

Bei Bestrahlung mit Licht stellt sich ein photostationärer Zustand in einem chemischen System ein, wenn zumindest eine der Komponenten durch Licht zur Reaktion gebracht wird. Im IUPAC Gold Book [28] findet sich folgende Definition:

[A photostationary state is] A steady state reached by a reacting chemical system when light has been absorbed by at least one of the components. At this state the rates of formation and disappearance are equal for each of the transient molecular entities formed.

Das heißt, dass ein photostationärer Zustand durch Licht aufgebaut und aufrecht erhalten wird. In diesem Zustand ist die Rate der sich bildenden Spezies gleich der der verschwindenden Spezies, wenn mindestens eine der beiden Spezies zuvor Licht absorbierte. In der Folge sind auch die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten chemischen Spezies (annähernd) gleich und oft verschieden von denen des thermischen Gleichgewichts.

Ein Beispiel für einen photostationären Zustand ist das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Ozon in der unteren Stratosphäre.

2.3 Solvatochromie

Die unmittelbare Umgebung eines Moleküls A kann sich stabilisierend oder destabilisierend auf dessen Grundzustand S_0 auswirken. Dies kann dazu führen, dass derselbe Stoff in verschiedenen Lösemitteln einen anderen Farbeindruck hervorruft. Dieses Phänomen bezeichnet man als *Solvatochromie*.

E. Buncel und S. Rajagopal beschrieben Solvatochromie folgendermaßen [29]:

„The phenomenon of solvatochromism arises when a solute dissolved in solvents of varying polarity manifests a pronounced change in position, intensity, and shape of an absorption band. A bathochromic (red) shift and a hypsochromic (blue) shift with increasing solvent polarity are called positive and negative solvatochromism, respectively. [...] The pronounced change in the position of the absorption band has been used as a probe to determine one of the properties of the solvent, namely, its polarity. However, the term solvent polarity is yet to be defined precisely.“

2.3.1 Lösemittelpolarität

Der abstrakte Wert der "Polarität" ist weiterhin nicht genau definiert, da verschiedene Parameter Einfluß auf die Interaktion zwischen gelöster Substanz und Lösemittel ausüben [30].

Neben der *Elutropen Reihe*, die auf Wikipedia referenziert wird, wenn man in einer online Suchmaschine "Lösemittel Polarität" eingibt [31], gibt es noch den Multiparameter-Ansatz, der ein Lösemittel über verschiedene wichtige Parameter beschreibt, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante und das Dipolmoment [30].

Eine weitere Möglichkeit, die in den unterschiedlichsten Ausprägungen in der Literatur zu finden ist, ist die empirische Bestimmung mit Hilfe solvatochromer Stoffe.

Die $E_T(30)$ -Skala, bzw. die davon abgeleitete E_T^N -Skala basiert auf Messung der langwelligsten VIS/NIR-Absorptionsbande bei 25 °C und 1 bar Druck eines bestimmten solvatochromen Farbstoffs, dem Reichardt-Farbstoff Betain 30 (Abb. 18). Für Lösemittel, in denen sich der Farbstoff nicht löst, werden ähnliche Farbstoffe verwendet und die Werte in $E_T(30)$ -Werte umgerechnet.

Die E_T^N -Skala normiert die $E_T(30)$ -Skala zwischen Wasser und Tetramethylsilan.

Lösemittel	$E_T(30)$	E_T^N
Wasser	63,1	1,000
1,2-Ethandiol	56,3	0,790
Diethylenglycol	53,8	0,713
Ethanol	51,9	0,654
Propan-1-ol	50,7	0,617
Propan-2-ol	48,4	0,546
DMSO	45,1	0,444
Aceton	42,2	0,355
Butanon	41,3	0,327
Chlorbenzol	36,8	0,188
Toluol	33,9	0,099
p-Xylol	33,1	0,074
n-Heptan	31,1	0,012
n-Pentan	31,0	0,009
Tetramethylsilan	30,7	0,000

Tab. 1: $E_T(30)$ -Werte [32] und die entsprechend normierten Werte der E_T^N -Skala verschiedener Lösemittel. Die $E_T(30)$ -Werte sind in kcal/mol angegeben, die der normierten Skala sind dimensionslos.

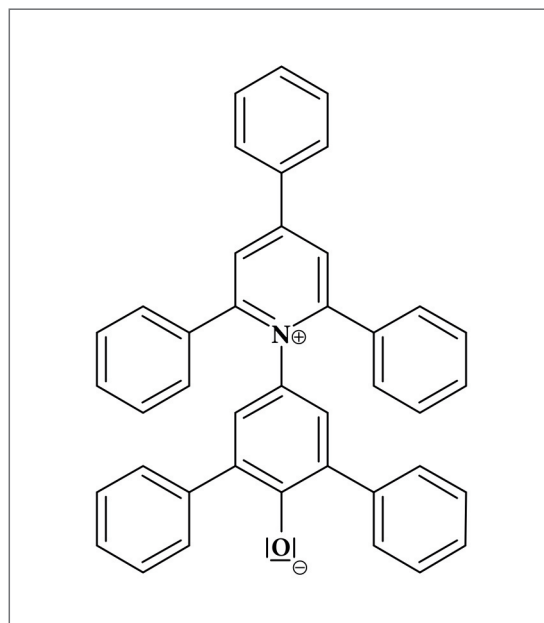


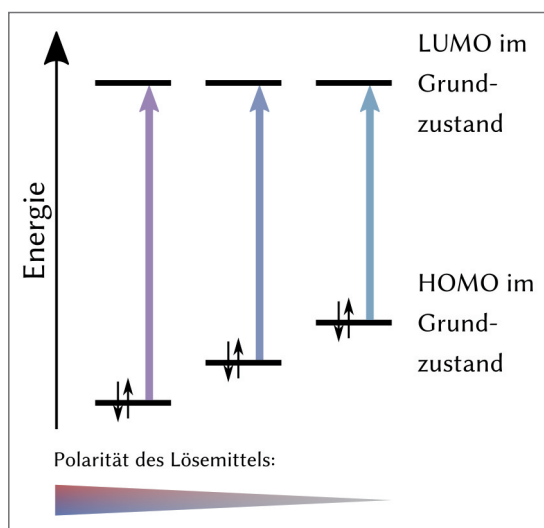
Abb. 18: Strukturformel eines Moleküls des Pyridinium-N-Phenolat-Betainfarbstoffs $E_T(30)$ (auch Reichardt-Farbstoff Betain 30) für die empirische Bestimmung der Polarität eines Lösemittels

2.3.2 Negative Solvatochromie

Solvatochromie beruht auf einer unterschiedlichen Stabilisierung des Grundzustands eines Farbstoff-Moleküls durch die Lösemittel-Moleküle [33]. Die Stabilisierung des Grundzustands bedeutet, dass das HOMO energetisch abgesenkt wird (Abb. 19) [34].

Stoffe, die durch eher unpolare Lösemittel besser stabilisiert werden als durch eher polare, zeichnen sich dadurch aus, dass ihr Absorptionsmaximum in eher unpolaren Lösemitteln im Vergleich

Abb. 19: Veranschaulichung der negativen Solvatochromie (nach [34]). Das HOMO wird mit steigender Lösemittelpolarität energetisch stabilisiert.



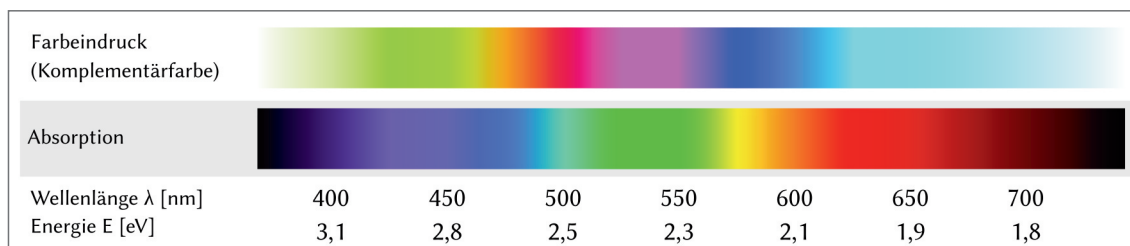


Abb. 20: Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht und wahrgenommener Farbe. Die Farbverläufe wurden in 25-nm-Schritten zwischen 400 und 650 nm angenähert. Die Zuordnungen zwischen Wellenlänge RGB- und der entsprechenden Komplementärfarbe wurden mit Hilfe von Wolfram Alpha [35] erstellt.

zu eher polaren hypsochrom verschoben ist. In diesem Fall spricht man von „negativer Solvatochromie“ (findet eine bathochrome Verschiebung statt, spricht man von „positiver Solvatochromie“).

Eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums kann jedoch dafür sorgen, dass sich der Farbeindruck von unpolaren hin zu polaren Lösungen eines Farbstoffs hingegen von blau nach rot ändert (vgl. Abb. 20).

2.4 STED- und RESOLFT-Mikroskopie

Prof. Dr. Stefan Hell erhielt 2014 den Nobelpreis der Chemie für die STED-Mikroskopie. Stimulated Emission Depletion STED ist eine Methode, um die physikalische optische Auflösungsgrenze, die Ernst Abbe entdeckt hat, zu umgehen [36].

Ernst Abbe hatte bewiesen, dass es mit optischen Mikroskopen nicht möglich ist, Objekte die kleiner sind als die halbe Wellenlänge des sichtbaren Lichts (sogenannte Beugungsgrenze), scharf aufzulösen. Bei Verwendung von violettem Licht, $\lambda = 400$ nm, welches bereits am Rande des sichtbaren Bereichs liegt, können Objekte, die kleiner als 200 nm sind, nicht mehr aufgelöst werden. Strukturen in lebendem Gewebe können jedoch nur wenige Nanometer breit sein.

Stefan Hell gelang es, die in der biologischen Forschung eingesetzte Fluoreszenz-Mikroskopie so zu erweitern, dass auch Objekte, die kleiner als 200 nm sind und enger als 200 nm zusammen liegen, durch STED zu unterscheiden.

Bei der Fluoreszenz-Mikroskopie werden die interessanten Strukturen mit einem fluoreszierenden Stoff (typischerweise Green Fluorescent Protein GFP) markiert, um sie von den umliegenden unterscheiden zu können. Die Probe wird mit Licht der Wellenlänge λ_1 zur Fluoreszenz angeregt und die markierten Strukturen emittieren Licht der Wellenlänge λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$).

Stefan Hells Idee war, einige der angeregten Moleküle durch „Leerräumen des angeregten Zustands (stimulated emission depletion) wieder zu deaktivieren.

2.4.1 Stimulierte Emission

Trifft ein Photon geeigneter Energie auf ein bereits angeregtes Molekül, so kann dessen direkte Desaktivierung unter stimulierter Emission hervorgerufen werden (vgl. Abb. 21). Dabei wird die Lebensdauer des angeregten Zustands so stark reduziert, dass die Rückkehr in den Grundzustand bereits innerhalb weniger Picosekunden erfolgt.

Allerdings muss, ähnlich der Zwei-Photonen-Absorption (2.1.7.1 Two-Photon Absorption), ein stimulierendes Lichtquant das Molekül in dieser Zeit treffen.

Daraus folgt, dass hohe Lichtintensitäten vonnöten sind, um die entsprechenden Moleküle „dunkel zu halten“. Diese sind dennoch erheblich geringer als die für die Zwei-Photon-Anregung benötigten [37].

2.4.2 Apparative Umsetzung

Bei der STED-Mikroskopie kommen zwei verschiedene Lichtquellen zum Einsatz: Die erste regt die Moleküle an und die zweite Desaktiviert Moleküle durch stimulierte Emission. Sowohl Anregungs- als auch STED-Strahlung erzeugen dabei immer Lichthöfe, die in ihrem Durchmesser mindestens der halben Wellenlänge des Lichts entsprechen. Allerdings können Bereiche geschaffen werden, in denen nur eine der beiden Strahlungen vorliegt und die nur wenige Nanometer breit sind (vgl. Abb. 22a).

Das STED-Licht wird jedoch so fokussiert, dass auf der Probenebene ein „Donut“ entsteht: In der Mitte dieses „Lichtflecks“ entsteht ein Bereich niedriger Intensität, in dem die angeregten Moleküle nicht „ausgeschaltet“ werden und auf „natürliche Weise“ fluoreszieren (vgl. Abb. 22b).

Dadurch kann der Ursprungsort eines Fluoreszenzsignals sehr genau bestimmt werden, indem nach Anregung der Moleküle ein Teil innerhalb von 10^{-12} s gelöscht und erst nach ca. 10^{-9} Sekunden das Fluoreszenzsignal, das nur noch aus der Intensitätsnullstelle des Donuts stammen kann, ausgewertet wird.

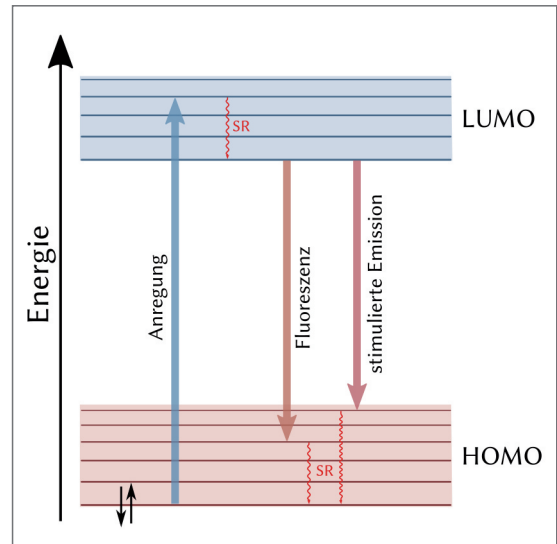


Abb. 21: Desaktivierung durch stimulierte Emission. Das die Emission stimulierende Licht muss dem energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO entsprechen.

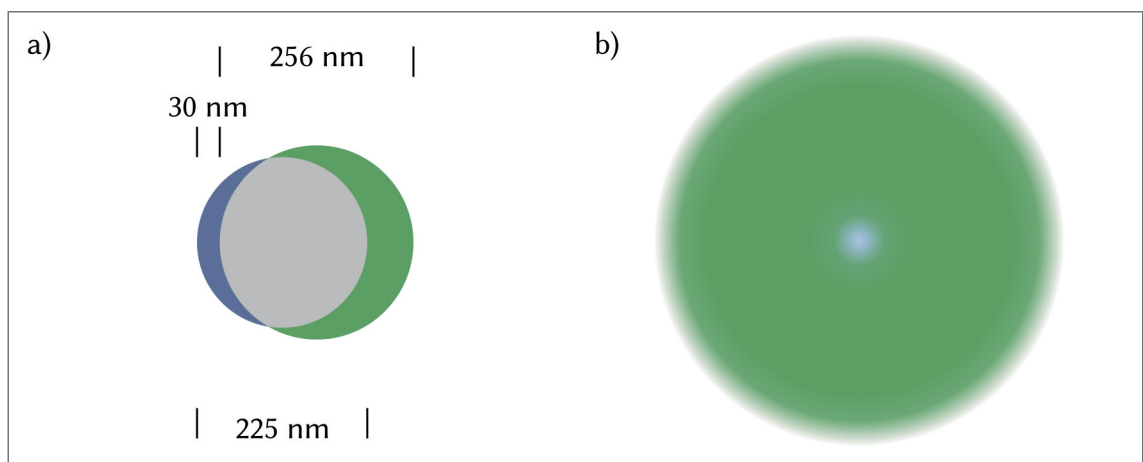


Abb. 22: Durch Überlappen von Anregungs- (Blau, 225 nm Durchmesser) und STED-Strahlung (Grün, 256 nm Durchmesser) können Bereiche geschaffen werden, die z. B. nur 30 nm breit sind und Fluoreszenz zeigen (a). Durch optische Linsen wird der STED-Bereich so fokussiert, dass ein „Donut“ entsteht, in dessen innerem „Loch“ nicht genügend STED-Strahlung vorhanden ist, um die angeregten Moleküle zu desaktivieren (b).

Mit diesem Verfahren wird die Probe „abgetastet“, da nicht direkt das ganze Bild auf einmal, wie bei einem klassischen Mikroskop, aufgenommen werden kann. Durch paralleles Abtasten mit mehreren dieser Donuts ist die Aufnahme vergleichsweise großer und komplexer Strukturen innerhalb von wenigen Sekunden möglich [36], wenn diese parallelen Donuts weiter als die Beugungsgrenze des Lichts voneinander entfernt sind.

2.4.3 RESOLFT

Die RESOLFT-Mikroskopie ist eine Weiterentwicklung der STED-Mikroskopie. Das RESOLFT-Verfahren (*r*eversible *s*aturable/*s*witchable optically *l*inear *f*luorescence *t*ransitions) setzt auf Moleküle, die durch Photoisomerisierung (vgl. Abschnitt 2.2) zwischen einer fluoreszenten und einer nicht-fluoreszenten Form „geschaltet“ werden können [36].

Dadurch, dass in diesem Verfahren mehr Zeit für die Löschung der fluoreszenzaktiven Spezies zur Verfügung steht (einige Millisekunden anstatt Nanosekunden), ist weniger intensives Licht notwendig, um ein „eingeschaltetes“ Molekül „auszuschalten“. Dies erlaubt den Einsatz anderer (günstigerer) Lichtquellen, setzt aber auch die Verwendung entsprechend schaltbarer Fluorophore voraus.

Zum Ablauf des RESOLFT-Bildgebungsverfahrens vgl. Abb. 23 und Abb. 55 auf S. 75.

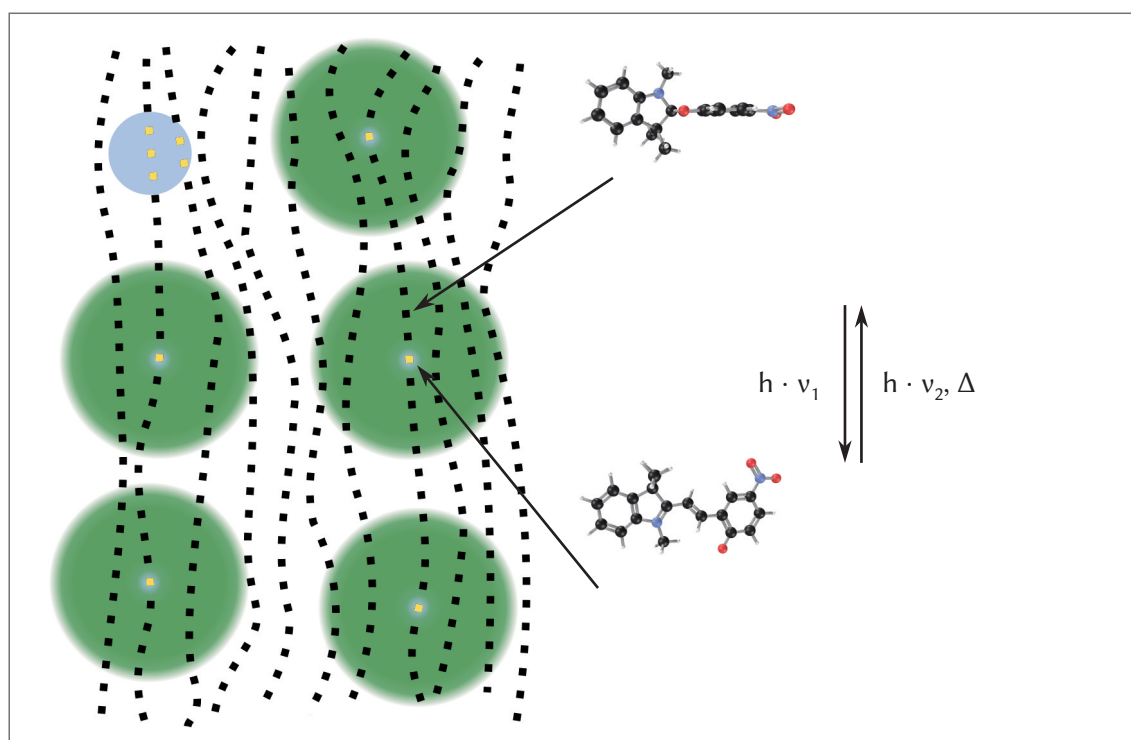


Abb. 23: Modell zur rasterbasierten RESOLFT- bzw. STED-Nanoskopie. Links Anregung von mehreren Molekülen mit Lichtfleck (blauer Fleck) und Desaktivierung bzw. Ausschalten mit rotverschobenem Donut-Licht (grüne Kreise). Rechts ein mögliches Schalterpaar (oben Spiropyran, nicht fluoreszent, unten das entsprechende Isomer Merocyanin, je nach Lösemittel oder umgebender Polymermatrix fluoreszent).

3 Ergebnisse experimenteller Arbeiten

Um die Ziele der Arbeit zu erreichen, wurden die folgenden experimentellen Untersuchungen durchgeführt:

1. Herstellung und Untersuchung von Proben, die bei Raumtemperatur in verschiedenen Farben fluoreszieren und phosphoreszieren.
2. Synthese von Spiropyran und Untersuchungen der synthetisierten Produkte.
3. Einbringen von Spiropyran in verschiedene Matrices.
4. Entwicklung eines Versuches zur Wirkung von β -Carotin als Photoprotektor für Chlorophylle.
5. Entwicklung weiterer Experimente, die mit Experimenten von 1. bis 4. in einem Experimentierkoffer zu den Themen Photolumineszenz und Photochromie zusammengefasst werden.
6. Entwicklung eines Versuches zur Triplett-Triplett-Annihilation-Upconversion.
7. Entwicklung eines Modellversuchs zur RESOLFT-Methode der optischen Mikro- und Nanoskopie.

3.1 Fluorophore in verschiedenen Umgebungen

Die folgenden Verbindungen wurden ausgewählt, da sie ein geringes Gefährdungspotenzial bieten und für den Gebrauch in der Schule leicht zu beschaffen sind:

- Esculin Sesquihydrat (Inhaltsstoff von Kastanienzweigen)
- Pyranin (8-Hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonsäuretrinitratriumsalz, Inhaltsstoff vieler gelber Textmarker)
- Fluorescein-Dinatriumsalz (Fluorescein-Na)
- Chinin (Inhaltsstoff von z.B. Tonic Water)
- H-Säure (4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure Mononatriumsalz, wurde bisher in Verbindung mit Borsäure zur Herstellung von Phosphoreszenzproben genutzt [38])

Von den angegebenen Stoffen (Strukturformeln der Moleküle vgl. Abb. 24) wurde in Lösung jeweils ein Absorptions- und ein Emissionsspektrum aufgenommen. Die Absorptionsmaxima und Emissionsmaxima sind in Tabelle 2 aufgeführt.

3.1.1 Phosphoreszenzproben

Die genutzten Fluorophore zeigen in Lösung keine Phosphoreszenz bei Raumtemperatur. Um einen Effekt, analog zum Schweratom-Effekt bei den Fluorophoren zu induzieren, wurden diese in verschiedene Feststoffmatrices eingebracht.

Als rigide Medien wurden eine erstarrte Weinsäure-Schmelze, Polyvinylalkohol PVA und Gelatine gewählt. Weitere erstarrte Schmelzen (Citronensäure, Borsäure) wurden nicht gewählt, da diese bereits ohne Zusatz von Fluorophoren eine sichtbare Fluoreszenz aufzeigen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 für die Fluoreszenz und Tabelle 4 für die Phosphoreszenz zusammengefasst. Die Verwendung von Pyranin bzw. H-Säure in Weinsäureschmelze ist schwierig und die Ergebnisse sind kaum reproduzierbar. Dies ist

darauf zurückzuführen, dass die Sulfonsäure-Gruppen in stark saurem Medium (üblicherweise Schwefelsäure; eine stark erhitzte Weinsäure-Schmelze dürfte dieses Kriterium ebenfalls erfüllen) als Sulfat-Ionen abgespalten werden. Nach Lösen der Schmelze in Wasser konnte bei Zugabe von Bariumchlorid die Fällung eines feinen weißen Niederschlags beobachtet werden (Fällung von schwer löslichem Bariumsulfat).

In Tabelle 5 sind die Verschiebungen der Phosphoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz der Fluorophore in den verschiedenen Medien zusammengefasst. Für ein didaktisch prägnantes Ergebnis muss die Phosphoreszenz stark genug sein, um sie mit dem bloßen Auge sehen zu können und die bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums sollte dafür sorgen, dass ein farblicher Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit dem bloßen Auge erkannt werden kann.

Esculin erfüllt diese Kriterien in allen drei getesteten rigiden Medien (vgl. Tabelle 5).

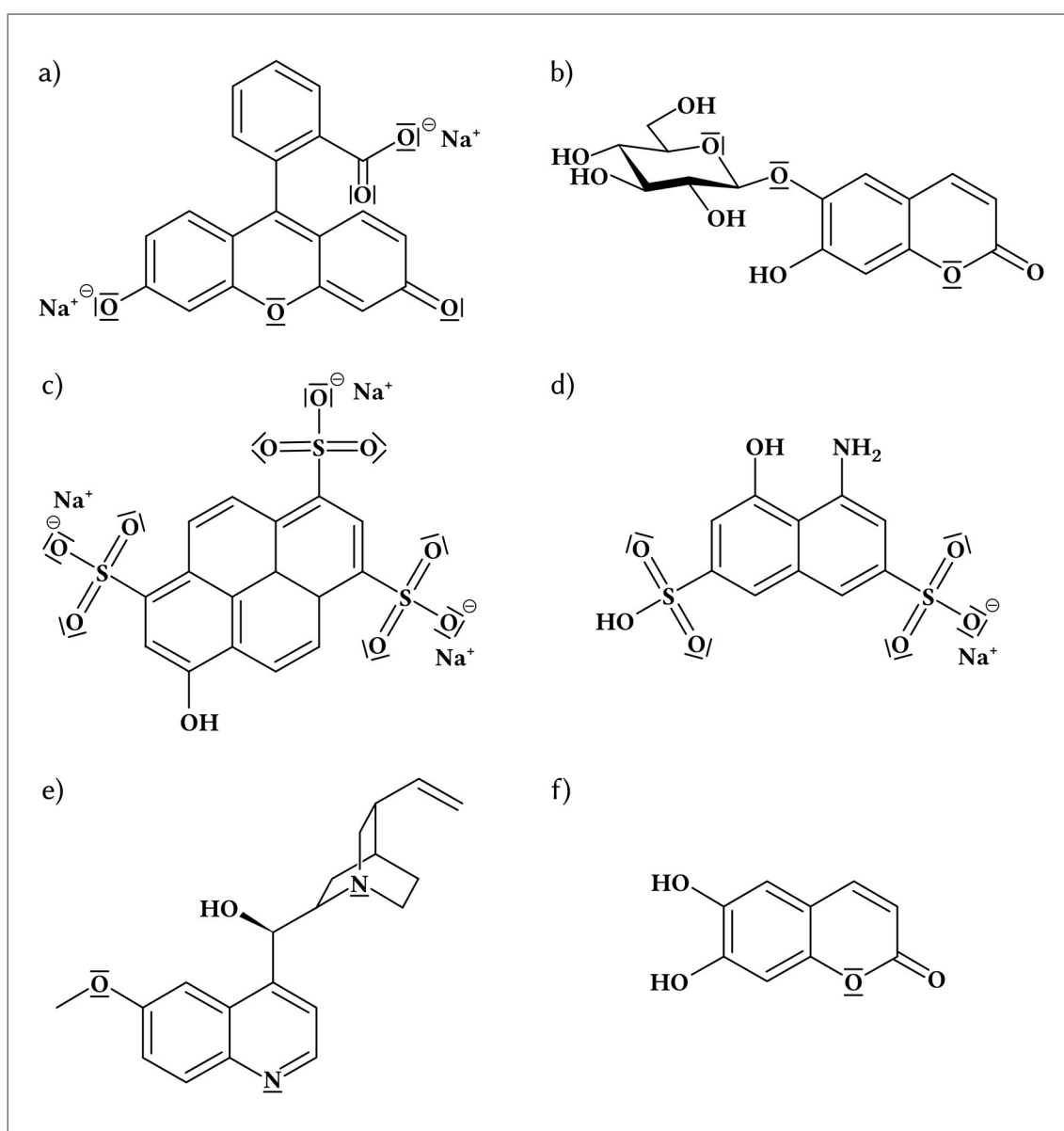


Abb. 24: Strukturformeln der Moleküle der verwendeten Fluorophore. a) Fluorescein-Dinatrium-salz, b) Esculin, c) Pyranin (8-Hydroxy-1,3,6-pyrentrisulfonsäuretrinitriumsalz), d) H-Säure (4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure Mononatriumsalz), e) Chinin, f) Esculetin

Fluorophor	Lösemittel	Konz. [mol · L ⁻¹]	Abs.-Max. [nm]	Em.-Max [nm]	Stokes-Shift [nm]
H-Säure	Wasser (VE)	10 ⁻⁵	358 ●	420 ●	62
Pyranin	Phosphat-Puffer, pH 6	10 ⁻⁵	404 ●	512 ●	108
	Phosphat-Puffer, pH 7	10 ⁻⁵	403 ●	511 ●	108
	Phosphat-Puffer, pH 8	10 ⁻⁵	454 ●	511 ●	57
Fluorescein-Na	Wasser (VE)	10 ⁻⁵	490 ●	515 ●	25
	NaOH (aq), c = 0,1 mol/L	10 ⁻⁵	491 ●	515 ●	24
Chinin-Sulfat	Wasser (VE)	10 ⁻⁵	331 ●	384 ●	53
	H ₂ SO ₄ (aq), c = 0,05 mol/L	10 ⁻⁵	345 ●	456 ●	111
Esculin *	Phosphat-Puffer, pH 6	10 ⁻⁵	335 ●	456 ●	121
	Phosphat-Puffer, pH 7	10 ⁻⁵	347 ●	455 ●	108
	Phosphat-Puffer, pH 8	10 ⁻⁵	373 ●	454 ●	81
Esculin	Wasser (VE)	10 ⁻³		460 ●	

























Tab. 2: Messwerte wasserbasierter Lösungen verschiedener Fluorophore. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Analytik Jena SPECORD 200 Plus UV-VIS-Spektrophotometer, die Fluoreszenzspektren mit einem Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer aufgenommen (die Spektren sind aufgrund fehlender Korrekturdaten unkorrigiert. Dies kann zu einer leichten Verschiebung der wahren Emissionsmaxima führen). Die mit * gekennzeichneten Proben wurden mit einem HORIBA Fluoromax-4 Fluoreszenzspektrometer aufgenommen.

Fluorophor	WS-Schmelze	PVA	Gelatine
Fluorescein-Na	473 nm	542 nm	526 nm
Esculin	421 nm	420 nm	444 nm
Pyranin	395 / 412 nm*	508 nm	510 nm
H-Säure	361 nm*	411 nm	409 nm
Chinin	432 nm	380 nm	378 nm

Tab. 3: Fluoreszenz-Emissionsmaxima verschiedener Fluorophore in erstarrter Weinsäure-Schmelze (WS-Schmelze), Polyvinylalkohol PVA und Gelatine. Die Emissionsspektren wurden mit einem Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer aufgenommen (die Spektren sind aufgrund fehlender Korrekturdaten unkorrigiert. Bei Pyranin in erstarrter Weinsäure-Schmelze waren zwei Peaks sichtbar. Die mit * markierten Messwerte waren nicht reproduzierbar.

Fluorophor	WS-Schmelze	Sichtbar	PVA	Sichtbar	Gelatine	Sichtbar
Fluorescein-Na	473 nm	Y	545 nm*	N	528 nm*	Y
Esculin	513 nm	Y	527 nm	Y	528 nm*	Y
Pyranin	467 nm*	N	N/A	-	510 nm*	N
H-Säure	N/A	-	554 nm	Y	568 nm	Y
Chinin	559 nm*	N	509 nm*	N	529 nm*	N

Tab. 4: Phosphoreszenz-Emissionsmaxima verschiedener Fluorophore in erstarrter Weinsäure-Schmelze (WS-Schmelze), Polyvinylalkohol PVA und Gelatine. Die Emissionsspektren wurden mit einem Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer aufgenommen (die Spektren sind aufgrund fehlender Korrekturdaten unkorrigiert). Der mit * markierte Messwert war nicht reproduzierbar. (* gemittelte Werte aufgrund von hohem Grundrauschen)

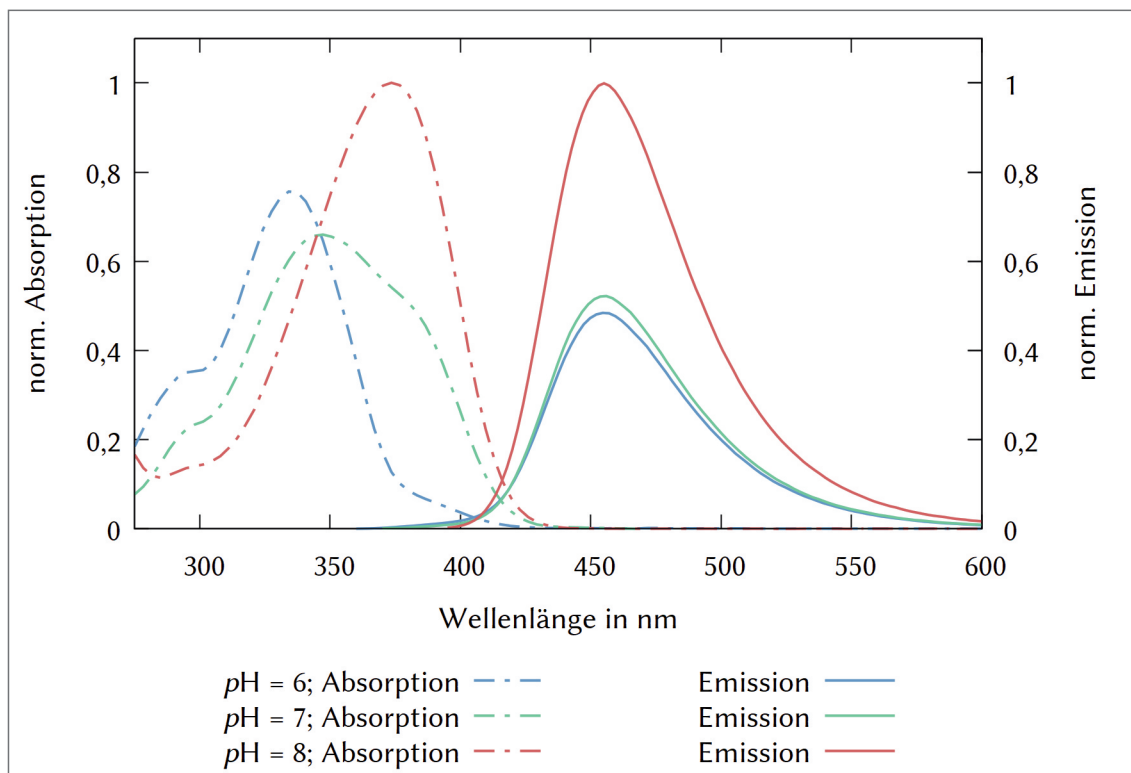
Fluorophor	WS-Schmelze	PVA	Gelatine
Fluorescein-Na	0 nm  → 	3 nm  → 	2 nm  → 
Esculin	92 nm  → 	87 nm  → 	84 nm  → 
Pyranin	-	-	0 nm  → 
H-Säure	-	143 nm  → 	159 nm  → 
Chinin	127 nm  → 	129 nm  → 	151 nm  → 

Tab. 5: Verschiebung der Emissionsmaxima zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz verschiedener Fluorophore in erstarrender Weinsäure-Schmelze (WS-Schmelze), Polyvinylalkohol PVA und Gelatine. Die farbigen Punkte sind die den Emissionsmaxima entsprechenden sichtbaren Farben und wurden mit Hilfe von Wolfram Alpha ermittelt [35]. Die aufgeführten Farben entsprechen nicht den tatsächlichen Farbeindrücken, da keine Linienspektren emittiert werden, sie dienen nur der Verdeutlichung des ungefähren Farbunterschieds.

3.1.2 Fluoreszenzquantenausbeuten

Für Esculin wurden Fluoreszenzquantenausbeuten in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten und je einmal nach Einschluß in Polyvinylalkohol PVA bzw. als „Co-Kristall“ in Weinsäure bestimmt.

Bei den wässrigen Lösungen wurde stets die gleiche Konzentration des Fluorophors in einem entsprechenden Phosphat-Puffer verwendet. Die Auswahl der pH-Werte erfolgte aufgrund des in der Literatur für Esculin angegebenen pK_S -Wertes von 6,56 [39].



Diagr. 4: Absorptions- und Emissionsspektren von Esculin, jeweils $c = 10^{-5}$ mol/L, bei verschiedenen pH-Werten. Die Absorptionsspektren wurden auf das höchste Absorptionsmaximum, die Emissionsspektren auf das höchste Emissionsmaximum normiert. Die Messeinstellungen der jeweiligen Messgeräte waren für die verschiedenen pH-Werte gleich.

Die aufgenommenen Spektren der wässrigen Lösungen sind in Diagr. 4 dargestellt. Obwohl Esculin bei pH-Wert 8 hohe Absorptions- und Emissionsintensitäten zeigt, unterscheiden sich die Fluoreszenzquantenausbeuten bei den pH-Werten nicht wesentlich.

Esculin ist allerdings in wässriger Lösung nicht photostabil, es kommt zu einer intramolekularen Pinakolisierung, deren Produkt nicht fluoresziert [40].

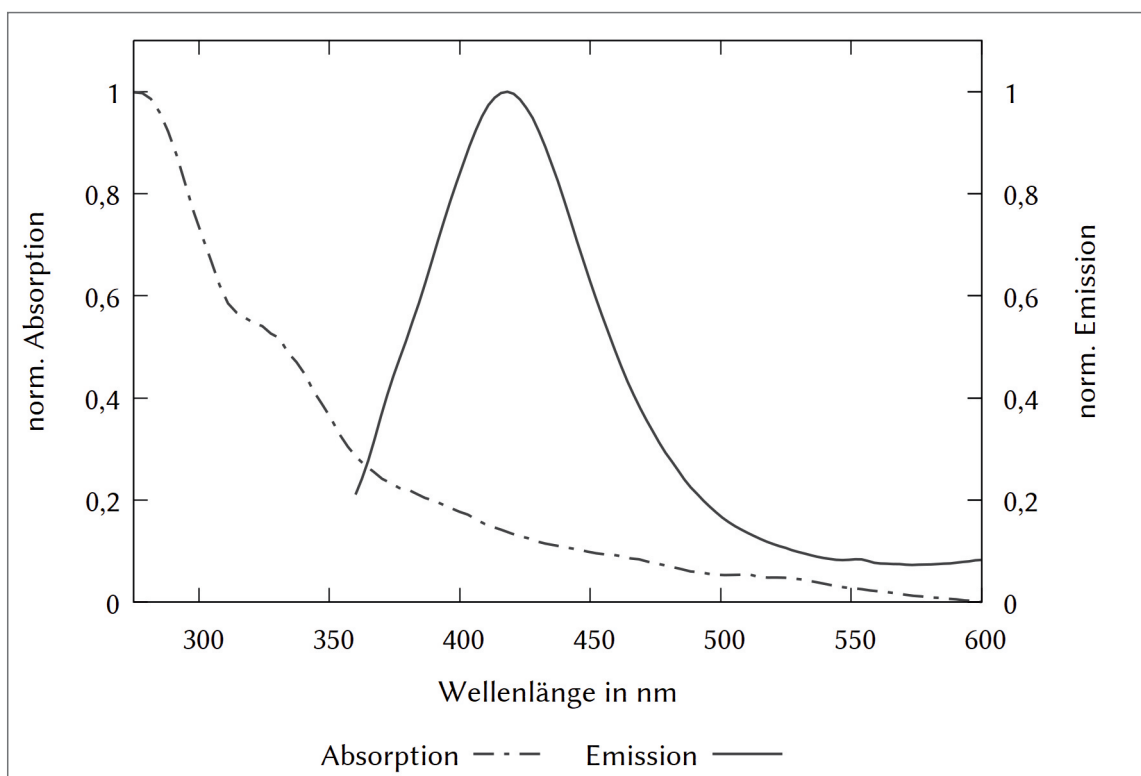
Esculin zeigt in Matrix neben einer bläulichen Fluoreszenz zusätzlich eine grünliche Phosphoreszenz. Um dies näher zu untersuchen wurde die Fluoreszenzquantenausbeute von Esculin in zwei verschiedenen festen Medien bestimmt:

Zum einen in Polyvinylalkohol PVA, und zum anderen in Weinsäure-Kristallen. Für Polyvinylalkohol wurde eine Lösung aus PVA in Wasser vorbereitet, zu der einige Mililiter einer wässrigen Esculin-Lösung gegeben wurden. Die Mischung wurde auf eine PET-Folie gegeben und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Zum Vergleich wurde eine PVA-Lösung ohne Zusatz von Esculin ebenfalls auf eine PVA-Folie gegeben und über Nacht getrocknet. Die Absorptions- und Emissionspektren sind in Diagr. 5 dargestellt. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute der PVA-Esculin-Probe ergab einen Wert von $\Phi = 0,013$.

Dass dieser Wert hinter den Erwartungen zurück bleibt, ist vermutlich auf den Fluoreszenzkollektor-Effekt zurückzuführen. Dieser sorgt dafür, dass ein Teil des

Lösemittel	Φ
Phosphat-Puffer, pH 6	0,85
Phosphat-Puffer, pH 7	0,73
Phosphat-Puffer, pH 8	0,81

Tab. 6: Fluoreszenzquantenausbeuten von Esculin bei verschiedenen pH-Werten.



Diagr. 5: Absorptions- und Emissionsspektrum von Esculin in PVA. Das Emissionsspektrum wurde bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 335$ nm aufgenommen. Das Absorptionsspektrum wurde gegen die Blindprobe aufgenommen und der tiefste Punkt auf 0 gesetzt. Die verwendete Auftragungsmethode konnte keine exakt gleiche Schichtdicke garantieren.

emittierten Lichts zu den Kanten der Folie geleitet wird. An diesen Stellen ist das Fluoreszenzlicht „gefangen“ und kann nicht den Detektor erreichen.

Nach [41] beträgt der Anteil der geführten Lichtleistung

$$\sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}$$

wobei n den spezifischen Brechungsindex des verwendeten Materials bezeichnet. Der Brechungsindex ist wellenlängenspezifisch und beträgt für PVA bei 420 nm ca. 1,5 [42]. Mit diesem Wert ist zu erwarten, dass der nicht-messbare Teil des Fluoreszenzlichtes 0,745 beträgt. Berücksichtigt man diesen Faktor steigt die Fluoreszenzquantenausbeute auf $\Phi \approx 0,05$.

3.1.3 Esculin-Weinsäure-Kristall

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von Esculin in Weinsäure wurden Esculin-Weinsäure-Kristalle gezüchtet. Dazu wurde die verwendete L(+)-Weinsäure aus einer wässrigen Lösung umkristallisiert. Anschließend wurden ca. 2,5 g dieser L(+)-Weinsäurekristalle unter Rühren in Ethanol gelöst. Die Lösung wurde mit ca. 15 mg Esculin versetzt. Das Gemisch wurde in eine Petrischale gegossen und ca. 4 Tage stehen gelassen. Das Lösemittel verdunstete über diesen Zeitraum fast vollständig.

Die Kristalle wurden gemörsert und die Fluoreszenzquantenausbeute wurde nach dem in Abschnitt 2.1.9 beschriebenen Verfahren bestimmt. Als Blindprobe wurde Weinsäure umkristallisiert und ebenfalls gemörsert.

Die Fluoreszenzquantenausbeute der Esculin-Weinsäure-Kristalle betrug $\Phi = 0,26$.

Wie die anderen „Einschluss-Verbindungen“ zeigt auch ein Esculin-Weinsäure-Kristall nach Bestrahlung mit UV-Licht, $\lambda = 365$ nm, eine sichtbare Phosphoreszenz, die wenige Sekunden anhält (vgl. Abb. 25).

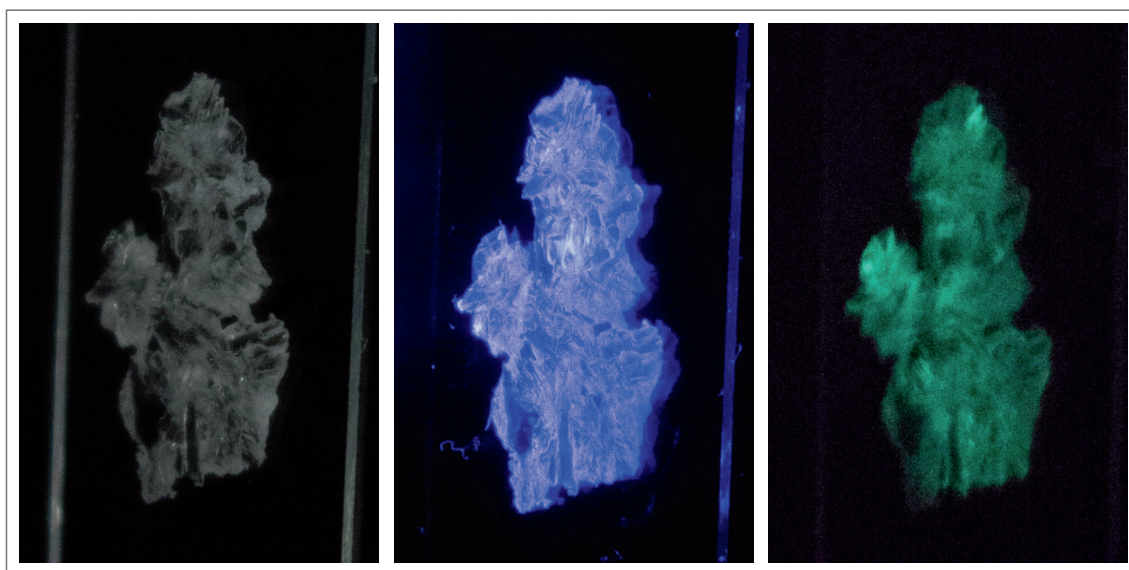


Abb. 25: Esculin-Weinsäure-Co-Kristall. Links unter diffusem Tageslicht, in der Mitte bei Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm von links, rechts Phosphoreszenz unmittelbar nach dem Ausschalten der Lampe. Das Emissionsmaximum der Fluoreszenz liegt bei $\lambda = 411$ nm, das der Phosphoreszenz bei $\lambda \approx 500$ nm.

3.1.4 Die verwendeten Matrices

Bei allen verwendeten Matrices handelt es sich um polare Feststoff-Umgebungen. Dadurch können diese Matrices die intramolekulare Bewegungsfreiheit des Fluorophors teilweise einschränken und so einen analogen Schweratom-Effekt induzieren, auch wenn weder in den Molekülen des Fluorophors noch in denen der umgebenden Moleküle ein solches schweres Atom vorliegt.

3.1.4.1 Erstarrte Weinsäure-Schmelze

Wird L(+)-Weinsäure auf über 170 °C erhitzt, um eine Schmelze herzustellen, so entsteht Metaweinsäure [43].

„Chemisch gesehen ist Metaweinsäure keine definierte Verbindung, da sie keinen festen Schmelzpunkt hat. Man nimmt an, daß bei ihrer Herstellung eine [...] Veresterung zweier oder mehrerer Moleküle stattfindet.“ [44]

Jedes Weinsäure-Molekül verfügt über zwei Carboxy- und zwei Hydroxy-Gruppen (vgl. Abb. 26).

Metaweinsäure wird als Lebensmittelzusatzstoff E 353 jungen Weinen zugesetzt, die nicht lange gelagert werden, um der Bildung von Weinsäure-Kristallen, dem Weinstein, vorzubeugen [45].

Metaweinsäure ist hygroskopisch und wandelt sich durch Hydrolyse wieder in Weinsäure um.

Eine genaue Betrachtung von Metaweinsäure auch in kristalliner Form ist schwierig:

„Die auf Grundlage der Fischer-Veresterungen möglichen Moleküle der Metaweinsäure sind vielfältig. Durch zwei sekundäre Alkoholfunktionen und zwei Carboxylgruppen je Weinsäuremolekül sind unterschiedlichste Produkte verschiedenster Kettenlänge denkbar. [...] Zusätzlich ist [...] auch eine weiterführende Veresterung linearer Metaweinsäureketten zu cyclischen Produkten möglich. Dennoch verestern nicht alle freien reaktiven Gruppen“ [46]

Im Gegensatz zu der von S. Springer beschriebenen, industriell erhältlichen Metaweinsäure [46], ist davon auszugehen, dass der „Polymerisationsgrad“ zum einen zwar geringer ausfällt, zum anderen aber auch Nebenprodukte entstehen, weil die Weinsäure nicht schonend erhitzt wird. (Anm.: Schonend bedeutet in diesem Fall, dass feinvermahlene Weinsäure unter leichtem Vakuum für mehrere Stunden auf 140 °C erhitzt wird [46].)

Beim anschließenden Erstarren der Schmelze bilden sich kristalline Bereiche aus, in denen die Fluorophor-Moleküle eingeschlossen werden. Im Idealfall sind die Moleküle beider Stoffe dazu in der Lage, viele Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dadurch werden die intramolekularen Bewegungsmöglichkeiten des

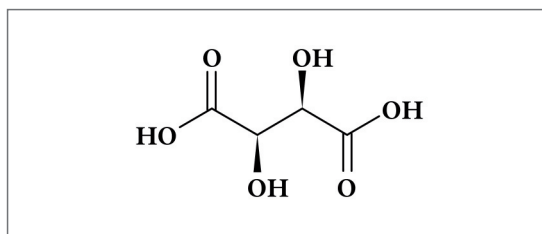


Abb. 26: Strukturformel eines L(+)-Weinsäure-Moleküls.

Fluorophor-Moleküls eingeschränkt, was zu einer „rigidification-induced phosphorescence“ [20] führt.

3.1.4.2 Weinsäure-Kristall

Der Einschluss von Esculin in Weinsäure-Schmelze ist mit chemischen Veränderungen des Fluorophors verbunden. Dies wird insbesondere dadurch ersichtlich, dass Weinsäure und Esculin nicht zusammen bis zur Schmelze erhitzt werden können. Nach anschließendem Erstarren kann weder eine Fluoreszenz noch eine Phosphoreszenz wahrgenommen werden. Dies deutet darauf hin, dass in einer solchen erstarrten Schmelze so gut wie keine Esculin-Moleküle mehr vorhanden sind. Desweiteren hat Metaweinsäure keine klar definierte Struktur.

Daher wurden Weinsäure-Esculin-Co-Kristalle aus ethanolischer Lösung gezüchtet. Ethanol als Lösemittel liegt nahe, da Esculin in wässrigen Medien nicht über längere Zeit stabil ist [40].

L(+)-Weinsäure selbst wurde bereits ausgiebig untersucht [47]. L(+)-Weinsäure absorbiert Licht mit $\lambda \leq 234$ nm und hat ein Emissionsmaximum bei Anregung mit Licht dieser Wellenlänge bei $\lambda \approx 398$ nm [47].

Im Bereich von 300 – 700 nm absorbiert L(+)-Weinsäure keine elektromagnetische Strahlung.

L(+)-Weinsäure kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur und die Moleküle sind im Kristallgitter gleichmäßig angeordnet [47] (Abb. 28).

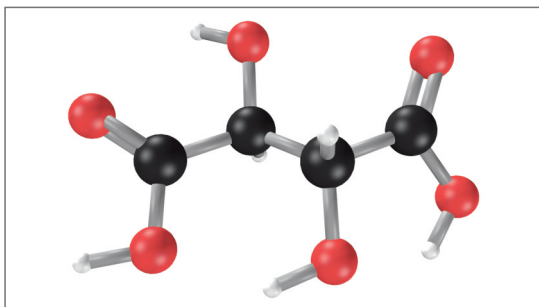


Abb. 27: Struktur eines L(+)-Weinsäure-Moleküls. (Aus Spiegelung der Kristallstrukturdaten eines D(-)-Weinsäure-Moleküls erhalten.) Nach [48, 49].

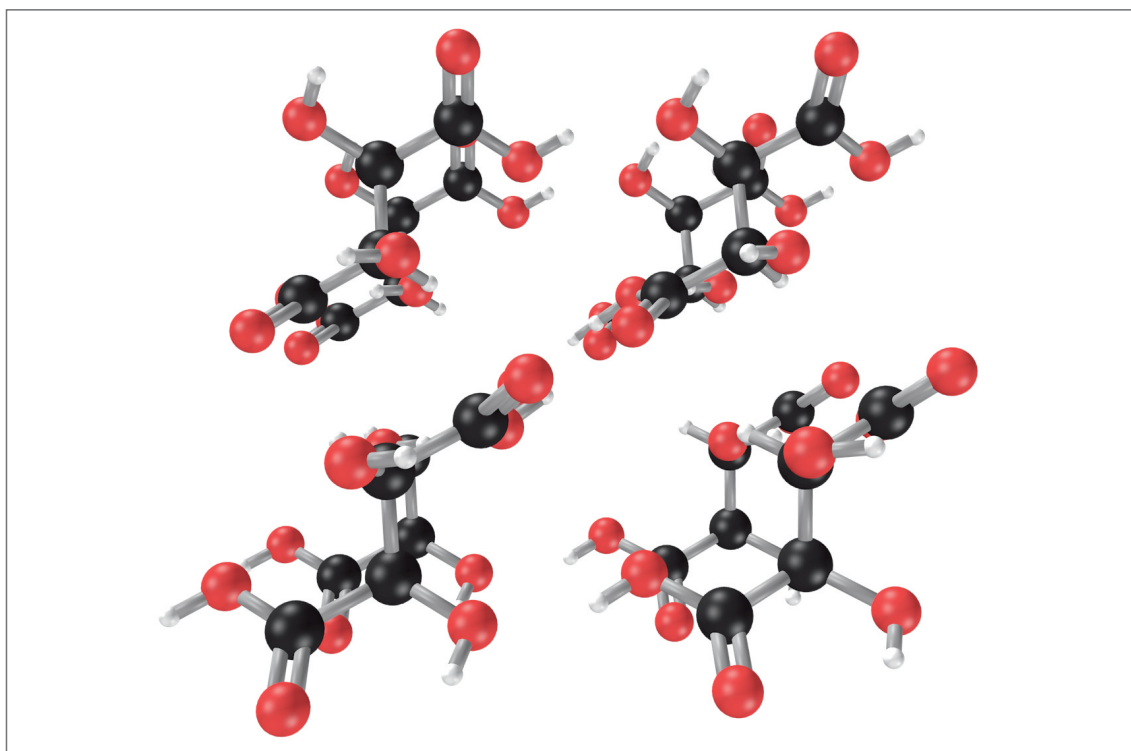


Abb. 28: Anordnung der Moleküle in einem L(+)-Weinsäure-Kristall. Nach [48, 49].

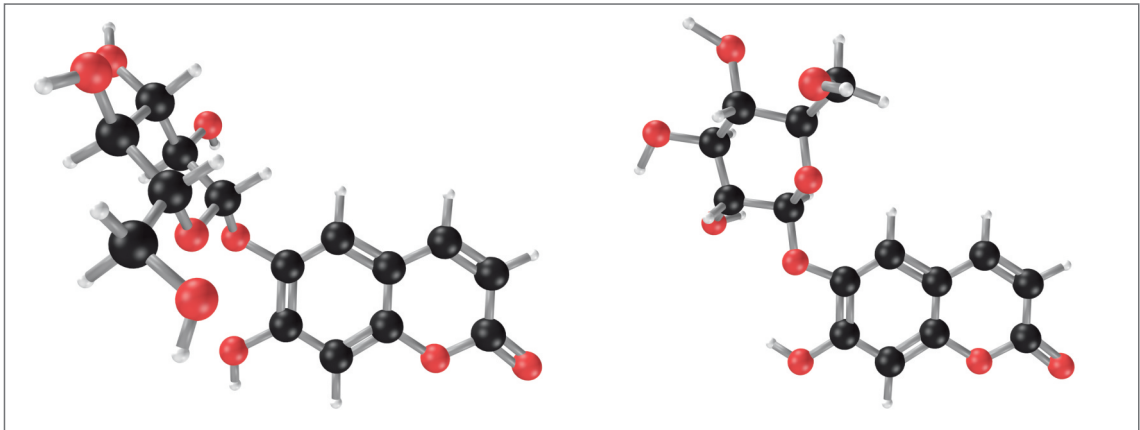


Abb. 29: Esculin-Moleküle nehmen in einem Esculin-Kristall zwei verschiedene räumliche Anordnungen ein (nach [50]).

Esculin kristallisiert zwar ebenfalls in einer orthorhombischen Struktur, im Kristall liegen die Moleküle jedoch in zwei Konformeren vor [50]. Dies liegt an den Glucose-Resten, die am Hydroxycoumarin-Grundgerüst gebunden sind. Im Gegensatz zu diesem Grundgerüst, in dem alle gebundenen Atome in einer Ebene liegen, hat der Glucose-Rest eine vergleichsweise ausgedehnte räumliche Struktur (vgl. Abb. 29).

Aus diesem Grund ordnen sich die Moleküle in der Kristallstruktur nicht so gleichmäßig an wie die Moleküle in einem Weinsäure-Kristall (vgl. Abb. 30). In der Kristallstruktur sind die Hydroxycoumarin-Grundgerüste abwechselnd gestapelt (Abb. 30 rechts, links sind der Übersichtlichkeit halber die "gedrehten" Moleküle nicht dargestellt).

Wird kristallines Esculin mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlt, so ist eine klare blaue Fluoreszenz zu beobachten, dessen Emissionsmaximum bei $\lambda \approx 421 \text{ nm}$ liegt. Der Stoff phosphoresziert nicht.

In den für diese Arbeit hergestellten Weinsäure-Esculin-Co-Kristallen kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle des Fluorophors bei dem Mischungsverhältnis von etwa 1000:1 voneinander isoliert vorliegen.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Interaktion zwischen einem Esculin-Molekül und den umgebenden Weinsäure-Molekülen für das Auftreten der Phosphoreszenz verantwortlich ist (vgl. auch [20]).

Um genauere Aussagen treffen zu können, wurden die Ergebnisse der Messungen mit Esculin mit denen von Esculetin verglichen. Esculetin ist in seiner Molekülstruktur dem Esculin sehr ähnlich: Anstatt des in Esculin in Position 6 am

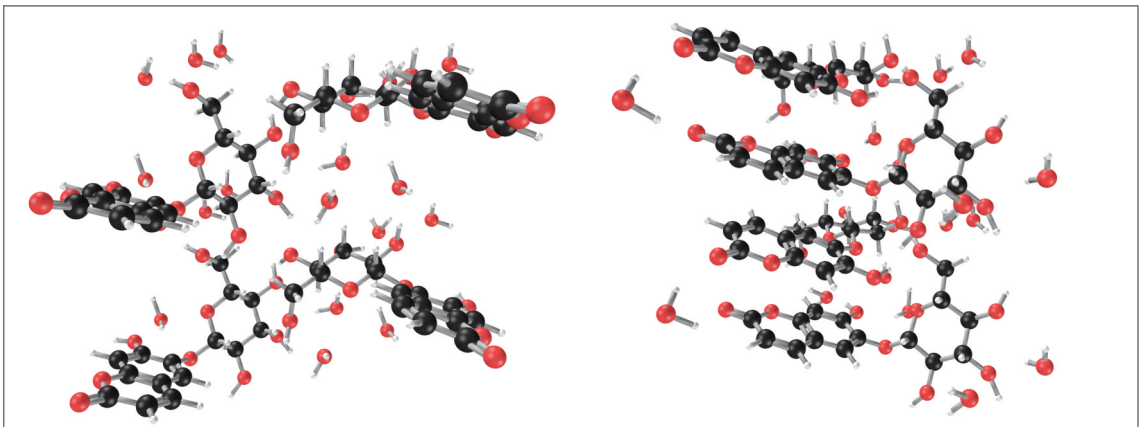
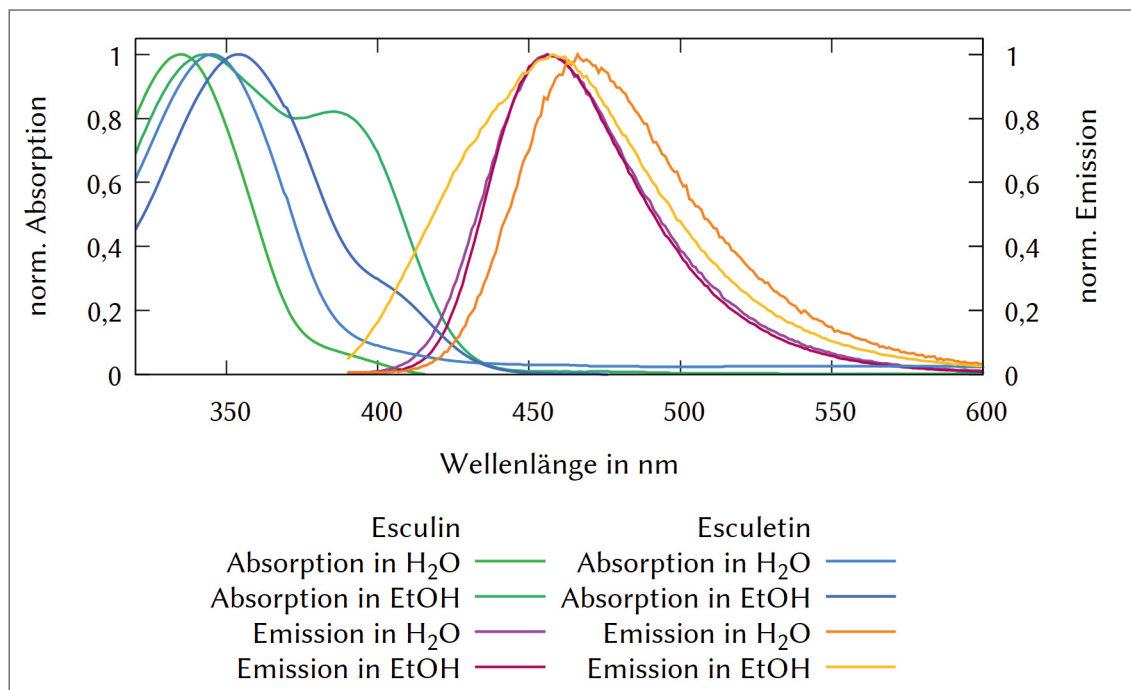


Abb. 30: Anordnung der Esculin-Moleküle in einem Esculin-Sesquihydrat-Kristall (nach [50]).



Diagr. 6: Absorptions- und Emissionsspektren von Esculin und Esculetin.

Cumarin-Grundgerüst glycosidisch gebundenen Glucose-Rests verfügt es lediglich über eine Hydroxy-Gruppe (vgl. Abb. 24).

Esculetin wurde aus Ethanol kalt umkristallisiert. Es handelt sich um hellgelbe Kristalle [51], die schwach fluoreszieren. Das Emissionsmaximum dieser Fluoreszenz liegt bei $\lambda \approx 448$ nm.

Lösungen von Esculin in Wasser oder Ethanol und von Esculetin in Wasser oder Ethanol sind farblos. Die Absorptionsmaxima von Esculetin in diesen Lösungen sind im Vergleich zu denen von Esculetin um ca. 10 nm bathochrom verschoben (12 nm in Wasser, 9 nm in Ethanol, vgl. Diagr. 6).

Die Fluoreszenz beider Stoffe unterscheidet sich ebenfalls nur minimal, bei geringen Konzentrationen in Ethanol ($c = 10^{-5}$ mol/L) sind sie sogar identisch. In wässriger Lösung ist das Emissionsmaximum ebenfalls um 9 nm bathochrom verschoben. Dies kann auf eine geänderte Acidität zurückgeführt werden. Der berechnete pK_S -Wert beträgt laut Scifinder 7.74 ± 0.20 .

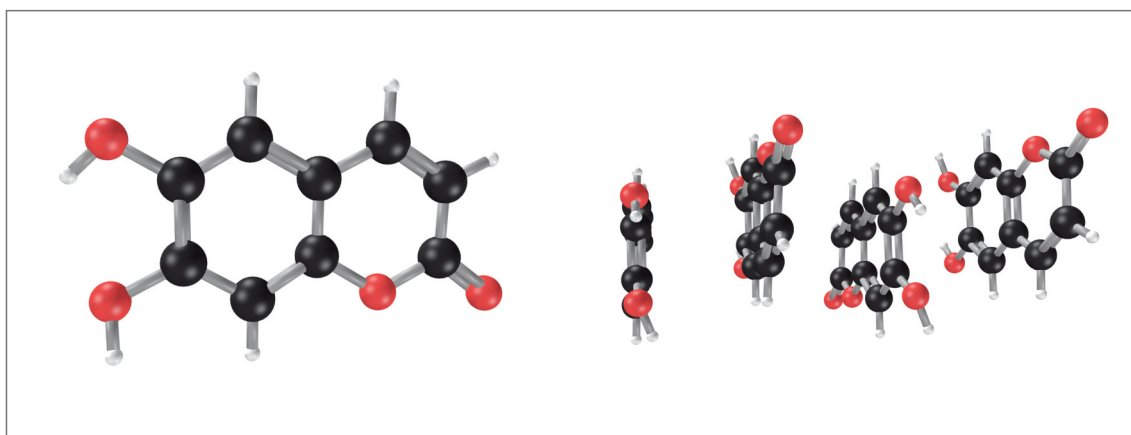


Abb. 31: Esculetin-Molekül (links) und Anordnung der Esculetin-Moleküle in einem Esculetin-Kristall (rechts, nach [52]).

Zum Vergleich der Emissionsspektren bei verschiedenen Konzentrationen wurde daher Ethanol als Lösemittel bevorzugt. Gegenüber der schwach konzentrierten Lösung ist in „mittleren“ Konzentrationen ($c = 10^{-4}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L) das Emissionsmaximum um ca. 9 nm hypsochrom verschoben, bei hohen Konzentrationen (gesättigte Lösung) findet sich wieder dasselbe Emissionsmaximum wie in der schwach konzentrierten Lösung. Das Emissionsspektrum ist bei der konzentrierten Lösung schmaler. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung von Di- und Oligomeren, die so ähnlich aussehen könnten wie in der Kristallstruktur (vgl. Abb. 31).

Bei Einschluß in einen Weinsäure-Kristall zeigen beide Stoffe ebenfalls vergleichbares Verhalten: Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365$ nm fluoreszieren beide Stoffe bläulich und phosphoreszieren grünlich (vgl. Abb. 35 und Diagr. 7).

Die Spektren der Fluoreszenz beider Stoffe, jeweils eingebettet in einen Weinsäure-Kristall, sind sehr ähnlich. Dies ist aufgrund der gleichen Struktur des für die Fluoreszenz verantwortlichen Molekülgerüsts nicht verwunderlich. Dass auch die Phosphoreszenzspektren nicht stark voneinander abweichen lässt darauf schließen, dass beide Stoffe auf sehr ähnliche Weise von Weinsäure-Molekülen umschlossen werden.

Der Vergleich der Emissionsspektren, die Esculin in einer erstarrten Weinsäureschmelze liefert mit denen, die Esculin in Weinsäure-Kristallen liefert, zeigt, dass sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz leicht bathochrom verschoben sind (vgl. Abb. 38).

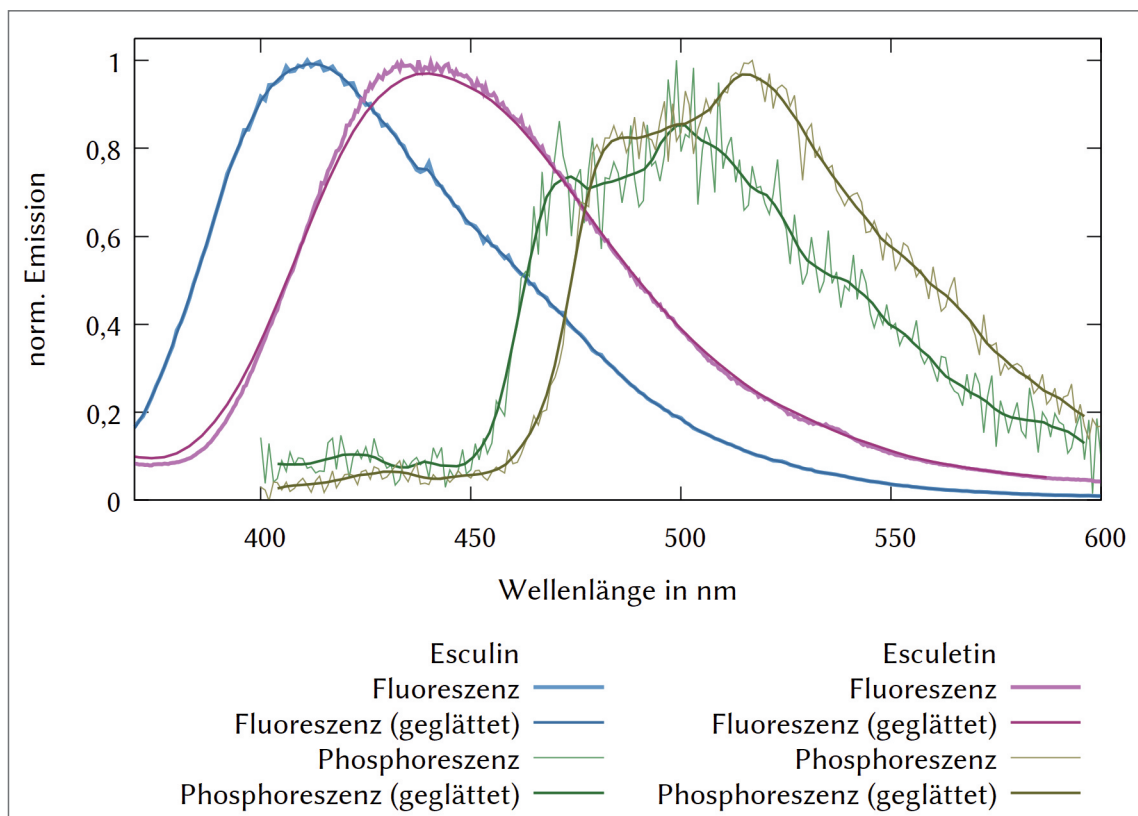
Der selbe Vergleich von Esculetin in erstarrter Weinsäureschmelze mit Esculin in Weinsäure-Kristallen zeigt, dass zumindest die Fluoreszenz in der erstarrten Weinsäureschmelze gegenüber der in Weinsäurekristallen um ca. 20 nm hypsochrom verschoben ist (vgl. Diagr. 8).

Auffällig ist der Vergleich von Esculin und Esculetin in erstarrter Weinsäureschmelze. Die Ähnlichkeit der Spektren (vgl. Diagr. 9) lässt die Hypothese zu, dass Esculin bei Zugabe in die noch flüssige, geschmolzene Metaweinsäure in Esculetin umgewandelt wird.

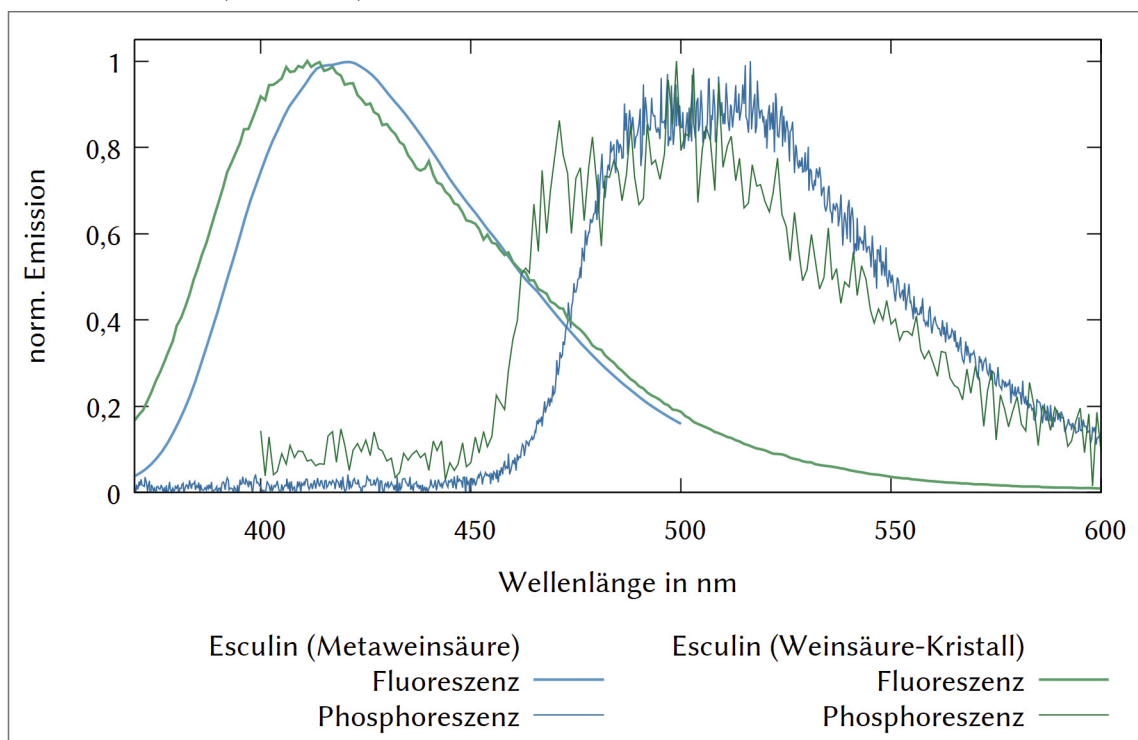
Um die Hypothese zu überprüfen, wurde a) Weinsäure geschmolzen, nach Abkühlen mit Wasser versetzt und die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert, b) Weinsäure geschmolzen, Esculin hinzugegeben, nach Abkühlen mit Wasser versetzt und die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und c) Esculin in Wasser gelöst. Alle drei Lösungen wurden mit Glucose-Oxidase-Teststäbchen auf Glucose geprüft. Nur die Lösung in c), die unbehandeltes Esculin enthielt, wies einen schwach positiven Nachweis auf Glucose auf. Dies sind Indizien dafür, dass Esculin in erstarrter Weinsäureschmelze (Metaweinsäure) ohne Glucose-Rest vorliegt oder dass der Glucose-Rest so von der Metaweinsäure verestert wurde, dass er sich nicht mehr auf die Spektren auswirken kann.

Eine weitere mögliche Erklärung liefert die Betrachtung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der beiden Stoffe in den noch folgenden Matrizen.

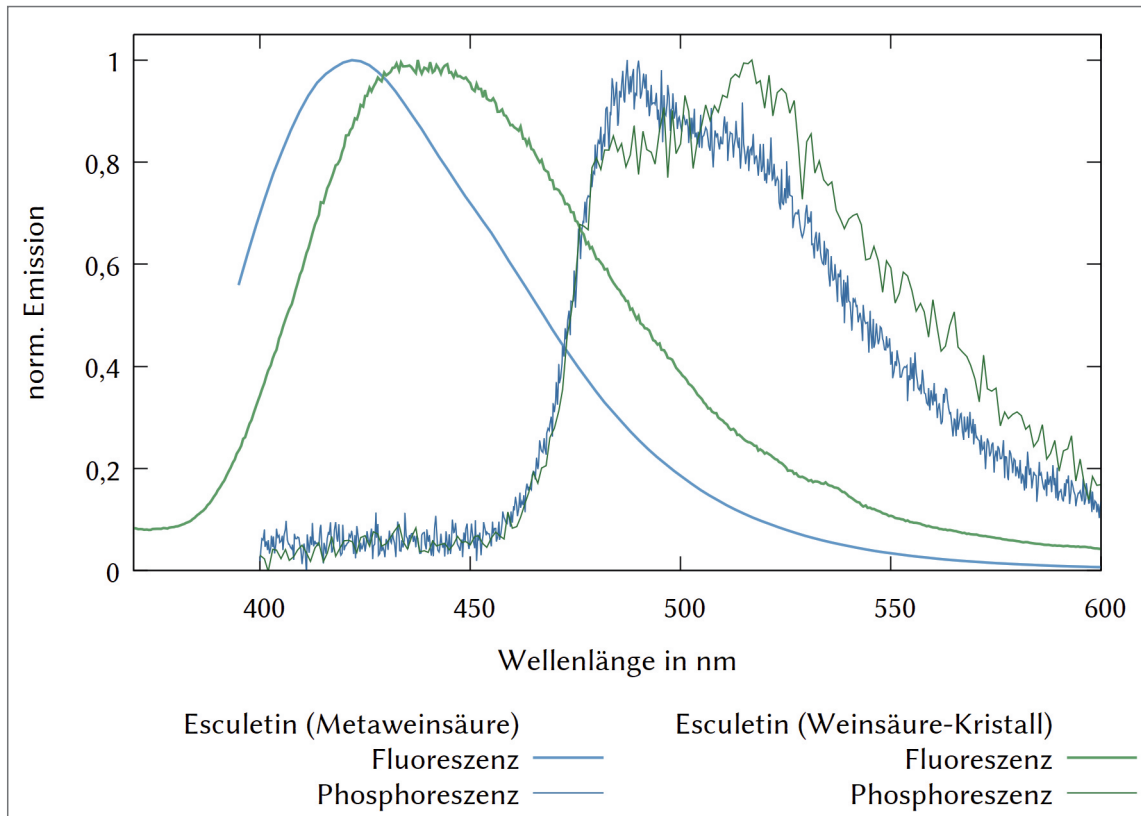
Bei allen betrachteten Matrizen fällt auf, dass die hypsochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums von Esculin gegenüber der von Esculetin um so höher ist, je mehr Hydroxy-Gruppen in den sie umgebenden Molekülen vorhanden sind. Diese Hydroxygruppen können den Glucose-Rest des Esculins, der ebenfalls über viele Hydroxy-Gruppen verfügt, über Wasserstoffbrückenbindungen in eine Anordnung zwingen, bei der das LUMO des ganzen Moleküls mit Glucose-Rest höher liegt als das des Moleküls das lediglich über eine Hydroxy-Gruppe verfügt.



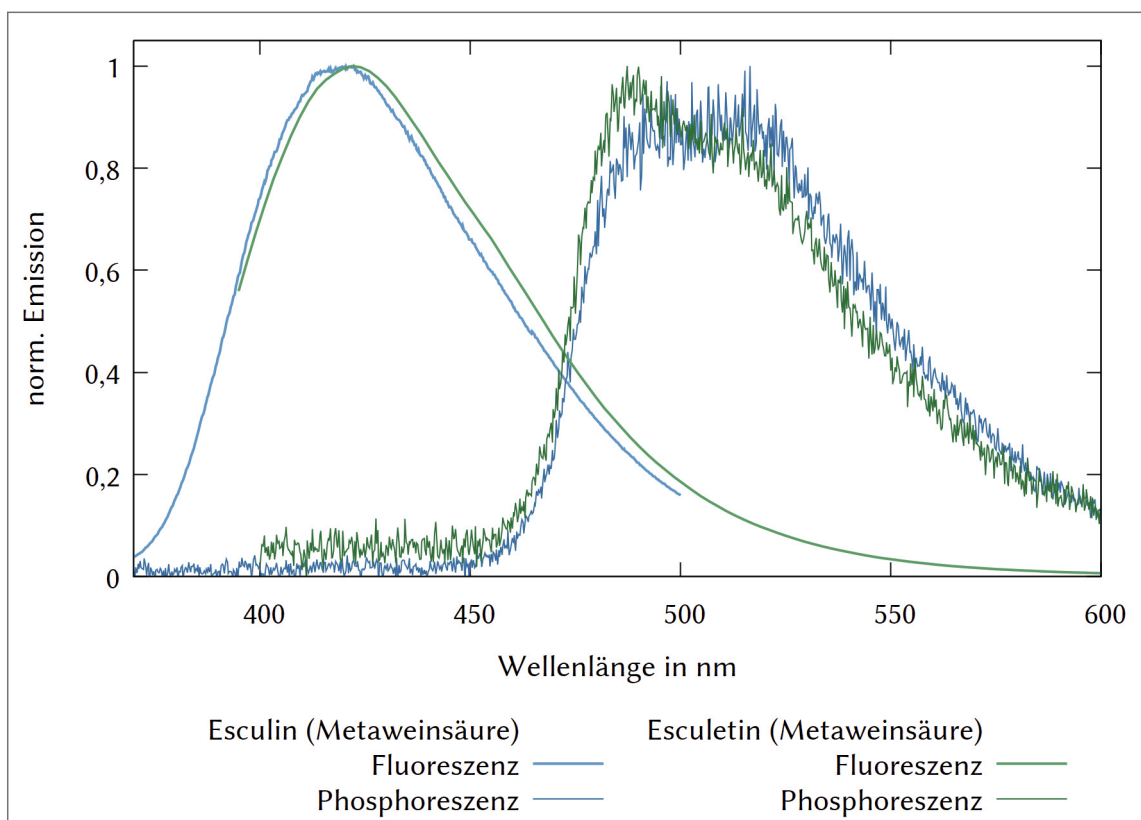
Diagr. 7: Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin und Esculetin in Weinsäurekristallen. Das Maximum der Fluoreszenz von Esculetin ($\lambda = 440$ nm) ist gegenüber dem von Esculin ($\lambda \approx 410$ nm) um 30 nm bathochrom verschoben. Das Maximum der Phosphoreszenz von Esculetin ($\lambda \approx 515$ nm) ist gegenüber dem von Esculin ($\lambda \approx 500$ nm) um ca. 15 nm bathochrom verschoben.



Diagr. 8: Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin in erstarrter Weinsäureschmelze (blau) und Esculin in Weinsäurekristallen (grün). Die Emissionsmaxima der Fluoreszenz betragen $\lambda \approx 420$ nm für die erstarrte Weinsäureschmelze und $\lambda \approx 410$ nm für den Weinsäurekristall. Die Maxima der Phosphoreszenz betragen entsprechend $\lambda \approx 505$ nm und $\lambda \approx 500$ nm.



Diagr. 9: Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculetin in erstarrter Weinsäureschmelze (blau) und Esculetin in Weinsäurekristallen (grün). Die Emissionsmaxima der Fluoreszenz betragen $\lambda \approx 420$ nm für die erstarrte Weinsäureschmelze und $\lambda \approx 440$ nm für den Weinsäurekristall. Die Maxima der Phosphoreszenz betragen entsprechend $\lambda \approx 490$ nm und $\lambda \approx 515$ nm.



Diagr. 10: Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin (blau) und Esculetin (grün) in erstarrter Weinsäureschmelze.

3.1.4.3 Polyvinylalkohol PVA

Polyvinylalkohol wird durch Hydrolyse von Polyvinylacetat gewonnen. Der in dieser Arbeit verwendete Polyvinylalkohol hat eine molare Masse von ca. 72000 g/mol. Dies entspricht einem Polymerisationsgrad von ca. 1600. Der Hydrolysegrad beträgt 85 – 89%, dies bedeutet, dass noch Essigsäureester-Gruppen im Polymer vorhanden sind.

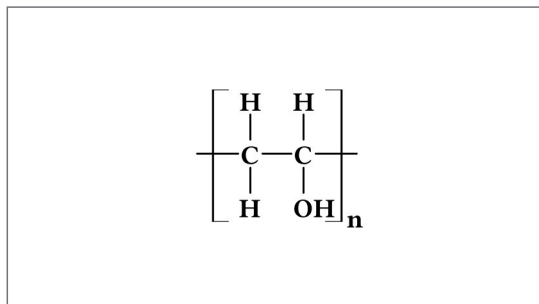
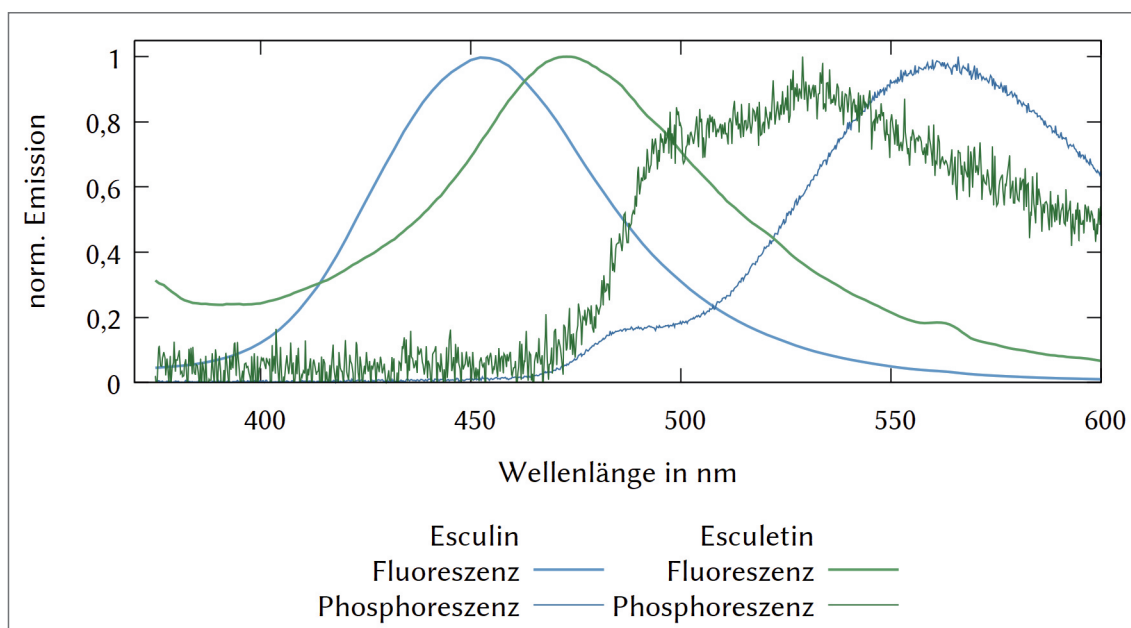


Abb. 32: Struktureinheit im PVA-Molekül.

PVA ist aufgrund der Hydroxy-Gruppen wasserlöslich und es können, unter längerem Rühren, Lösungen hergestellt werden, die bis zu 10 % PVA enthalten (10 g auf 100 mL). Die Viskosität nimmt dabei mit zunehmendem PVA-Anteil zu, wodurch es schwieriger und zeitaufwändiger wird, konzentriertere Lösungen herzustellen. Einer 10 %igen Lösung können wenige Milligramm eines wasserlöslichen Fluorophors zugestzt werden, der Trocknungsprozess dauert jedoch mehrere Tage. Dennoch kann bei diesem Gemisch davon ausgegangen werden, dass so gut wie keine chemischen Reaktionen zwischen PVA, Wasser und den getesteten Fluorophoren stattfinden.

Allerdings sei erwähnt, dass eine aus einer mindestens vier Wochen zuvor vorbereiteten Esculin-PVA-Lösung erzeugte Probe, die durch Auftragen auf eine PET-Folie und anschließendes Trocknen hergestellt wurde, ein geändertes Fluoreszenzverhalten zeigte als eine auf gleiche Weise hergestellte Probe aus einer frischen Lösung. Eine mögliche Erklärung dafür liefert die Tatsache, dass Esculin in wässrigen Lösungen hydrolysieren kann [53]. Dies ist auch eine Erklärung dafür, dass Zuckertests bei Esculin positiv ausfallen (vgl. letzter Absatz 3.1.4.2). Bei frisch angesetzten Proben ist dieser Effekt vernachlässigbar, was durch den klaren Peak im Fluoreszenzspektrum bestätigt wird (vgl. auch Diagr. 5).



Diagr. 11: Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin (blau) und Esculetin (grün) in Polyvinylalkohol. Die Emissionsmaxima der Fluoreszenz betragen $\lambda \approx 453 \text{ nm}$ und $\lambda \approx 473 \text{ nm}$. Die Maxima der Phosphoreszenz betragen entsprechend $\lambda \approx 563 \text{ nm}$ und $\lambda \approx 534 \text{ nm}$.

Bemerkenswert ist, dass die Fluoreszenz von Esculin im Vergleich zu Esculetin hypsochrom, die Phosphoreszenz jedoch bathochrom verschoben ist. Es kann angenommen werden, dass dies auf die vermehrte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Esculin-Molekülen und der Matrix zurückzuführen ist.

Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass Feuchtigkeit die Phosphoreszenz quencht: Je flexibler die PVA-Folie durch den Weichmacher Wasser ist, desto schwächer fällt die Phosphoreszenz aus.

Dies konnte auch in aufeinanderfolgenden Messungen der Phosphoreszenz von Esculetin in PVA beobachtet werden: Die Intensität der Phosphoreszenz nahm am ersten Tag mit der Zeit zu, am zweiten Tag blieb sie konstant (die Probe wurde im Gerät belassen und hatte dort ca. zwei Stunden pro Messung Zeit zu trocknen).

3.1.4.4 Gelatine

Die genaue Struktur von Gelatine ist ebenso schwierig aufzustellen, wie die der Metaweinsäure, wenn nicht sogar schwieriger. Gelatine wird aus Kollagen gewonnen, und damit aus tierischen Produkten. Kollagen findet sich in Haut und Knochen wieder und besteht aus langen Proteinketten, die in einer Helix-Struktur mit drei Strängen verwoben sind.

Je nach Kollagen wird dieses in einem sauren Verfahren (junge Schweinehäute) oder einem basischen Verfahren (ältere Häute von Rindern oder aus Knochen) in Gelatine umgewandelt [54]. Bei der „fertigen“ Gelatine handelt es sich um ein Polypeptid das aus ca. 18 verschiedenen Aminosäurebausteinen aufgebaut ist [54,55]. Die am häufigsten vertretenen Aminosäuren sind Glycin, Prolin, Hydroxyprolin, Glutaminsäure und Alanin [55]. Tyrosin ist ebenfalls Bestandteil der Polypeptidkette und dafür bekannt, zur Fluoreszenz zu neigen [56]. Dies erklärt, weshalb reine Gelatine, die zu einer „Probenplatte“ verarbeitet wurde, eine schwach blau-grüne Fluoreszenz zeigt. Diese wird jedoch von der starken Fluoreszenz der eingebetteten Fluorophore überstrahlt.

Da die Polypeptidketten der Gelatine aus verschiedenen Aminosäuren aufgebaut sind, verfügen sie über bestimmte wiederkehrende Elemente: Amid-, Amino- und Hydroxy-Gruppen. Gelatine kann Wasser aufnehmen und aufquellen, wird die Lösung auf über 35 °C erhitzt, löst sich Gelatine in Wasser, unterhalb bildet sie ein Gel [54].

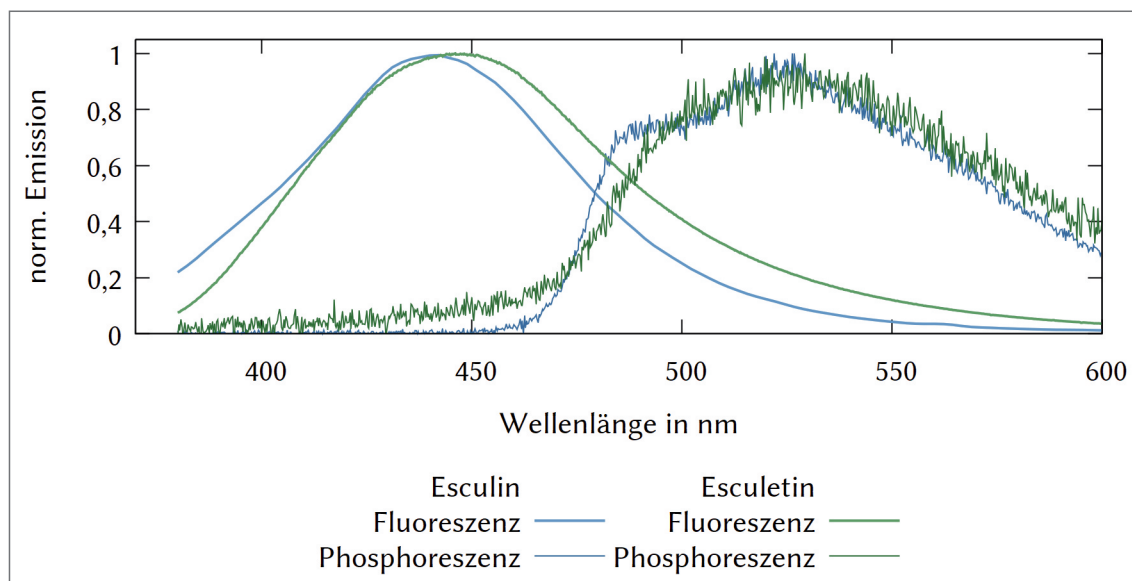
Bei Temperaturen über 60 °C verliert Gelatine allmählich ihre Gelierfähigkeit. Im Bereich von 60 °C bis 70 °C dauert dieser Prozess mehrere Stunden und wirkt sich nur schwach aus, bei Temperaturen zwischen 90 °C und 100 °C sinkt ihre Fähigkeit zu gelieren rapide ab, und sie zersetzt sich zu mehr als 10 % innerhalb von 2 min. Bei Temperaturen über 100 °C findet dies innerhalb von ca. 30 s statt [57].

Aus diesem Grund wurden die Proben längere Zeit im Trockenschrank auf 55 °C erhitzt, um eine homogene Platte zu erhalten. Diese wurde im noch flexiblen Zustand aus ihrem Gefäß entfernt und bei Raumtemperatur weiter getrocknet.

Wie bei den Proben in PVA phosphoreszieren die Proben in Gelatine nur, wenn sie ausreichend trocken und nicht mehr flexibel sind. Wasser dient auch bei Gelatine als Weichmacher, da sich Wasser-Moleküle zwischen die Makromolekülstränge setzen und an den Gruppen „andocken“, die gut Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dies ermöglicht den Makromolekülen und anderen dazwischen eingebetteten Molekülen mehr Bewegungsspielraum.

Gelatine verfügt über wenige freie Hydroxy-Gruppen, da viele der eingebauten Aminosäuren als einzelne Bausteine zwar über Carboxy- und Amino-Gruppen,

jedoch nicht über Hydroxy-Gruppen verfügen. Nach [55] werden beim Übergang zum Gel geordnete helicale Strukturen gebildet, gefolgt von Kristalliten und erst im dritten Schritt werden Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den Helices gebildet. In letzterem Schritt können auch Wasserstoffbrückenbindungen zu den eingebetteten Fluorophoren ausgebildet werden, allerdings viel weniger als z.B. in PVA. Dies könnte eine Erklärung dafür liefern, dass der Effekt der Gelatine als Matrix auf die Fluoreszenzspektren von Esculin im Vergleich zu denen von Esculetin sehr gering ist (vgl. Kapitel 3.1.4.2 letzter Absatz, bzw. Diag. 11 und 12). Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Fluorophoren und weiteren Molekülen spielen eine wichtige Rolle bei Stoffen die zu Raumtemperatur-Phosphoreszenz RTP neigen [58].



Diagr. 12: Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin (blau) und Esculetin (grün) in Gelatine. Die Emissionsmaxima der Fluoreszenz betragen $\lambda \approx 441$ nm und $\lambda \approx 446$ nm. Die Maxima der Phosphoreszenz betragen entsprechend $\lambda \approx 524$ nm und $\lambda \approx 524$ nm.

Die Untersuchungen der Photolumineszenz von Esculin und Esculetin in Matrices aus Weinsäure, Metaweinsäure, PVA und Gelatine haben zu teilweise neuen, bisher nicht literaturbekannten Ergebnissen geführt, die die Hypothese, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Fluorophor und umgebender Matrix einen erheblichen Einfluß auf das Fluoreszenz- und Phosphoreszenzverhalten des Stoffes haben, untermauern.

3.1.5 Einfluss der Temperatur auf die Phosphoreszenz

Die strahlende Desaktivierung $T_1 \rightarrow S_0$ (Phosphoreszenz) steht in Konkurrenz mit dem thermisch aktivierten Übergang $T_1 \rightarrow S_1$, aus dem das Molekül zum einen strahlend desaktivieren (Verzögerte Fluoreszenz – Thermally Activated Delayed Fluorescence TADF) oder auch strahlungslos desaktivieren kann. Eine weitere Möglichkeit in "verdünnten rigiden Medien" besteht in der unimolekularen strahlungslosen Desaktivierung $T_1 \rightarrow S_0$ [59].

Das Kühlen der Probe sollte den thermisch aktivierten Übergang $T_1 \rightarrow S_1$ unterdrücken und die Matrix verfestigen. Dies sollte sich positiv auf die Dauer der Phosphoreszenz auswirken. Erwärmen der Probe hat demnach das Gegenteil zum Effekt.

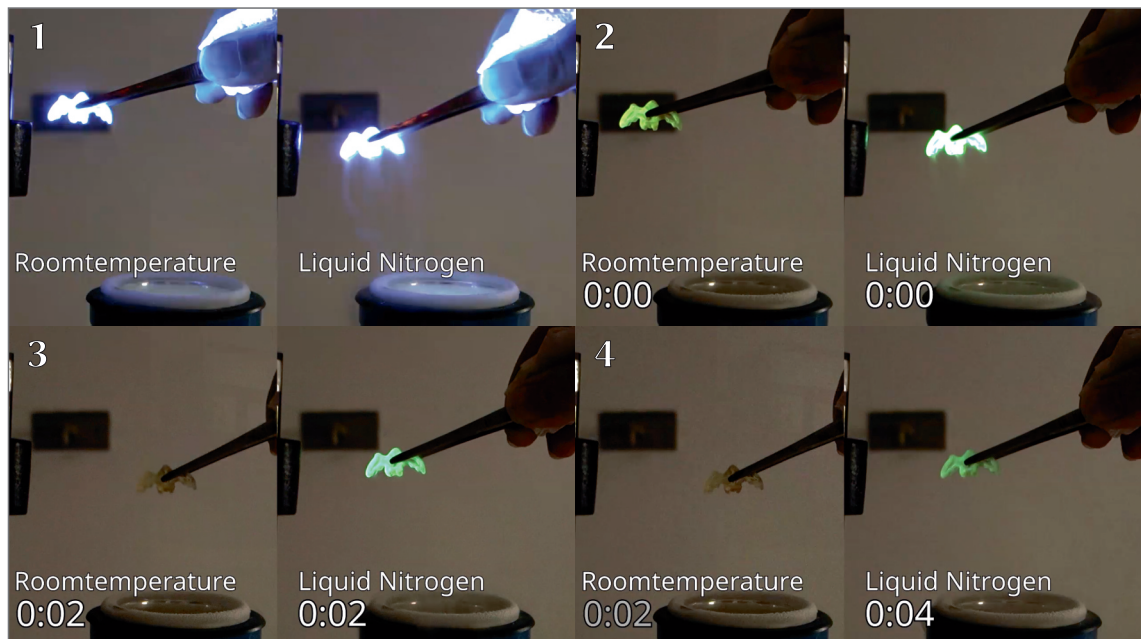


Abb. 33: Verlängerung der Phosphoreszenz durch Kühlen einer Probe mit flüssigem Stickstoff im Vergleich zu der selben Probe bei Raumtemperatur. 1) Bestrahlung mit 365 nm, 2) Phosphoreszenz direkt nach dem Ausschalten, 3) Phosphoreszenz nach zwei Sekunden, 4) nicht mehr wahrnehmbare Phosphoreszenz nach sieben Sekunden

Dass die verschiedenen Pfade der Desaktivierung des angeregten Zustands existieren und der Sachverhalt komplizierter ist als oben beschrieben, zeigen die experimentellen Ergebnisse von Edward L. Nichols aus dem Jahr 1910: Einige der damals untersuchten Proben weisen eine geringere Lebensdauer der „Phosphoreszenz“ auf als die wärmeren Proben. Es werden zwei Maxima der Lebensdauer beschrieben, die sich über Temperaturen von -180°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ verteilen, mit möglichen weiteren angedeuteten Maxima. Es wird außerdem beschrieben, dass die Temperatur einen Einfluß auf das emittierte Licht hat: Bei tieferen Temperaturen ist dieses entweder bathochrom, aber in einigen Fällen auch hypsochrom verschoben [60].

Damals wurde noch nicht zwischen Phosphoreszenz und verzögerter Fluoreszenz unterschieden. Unter diesen Gesichtspunkten ergeben die Ergebnisse dennoch Sinn: Die Temperatur hat einen Einfluß darauf, welcher der Desaktivierungspfade bevorzugt wird. Die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz ist bei höheren Temperaturen bevorzugt, während die bathochrom verschobene Phosphoreszenz bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt wird.

Letzteres konnte durch Kühlen der vorgestellten Proben optisch bestätigt werden. Die Lebensdauer der im Vergleich zur Fluoreszenz bathochrom verschobenen Phosphoreszenz bei den Proben, die auf Esculin beruhen, konnte durch Kühlen erhöht werden (vgl. Abb. 33).

3.2 Aufwärtskonvertierung durch Triplett-Triplett-Annihilation

Die Triplett-Triplett-Annihilation ist eine weitere Möglichkeit in der der Triplett-Zustand „desaktivieren“ kann (vgl. 2.1.4.2 Dexter-Energietransfer). Zwei Moleküle im Triplett-Zustand untergehen bei einem Stoß Triplett-Triplett-Annihilation: Eines der Moleküle erreicht dabei sofort den Grundzustand, das andere den angeregten Singulett Zustand. Liegt dieser Zustand energetisch hoch genug, um

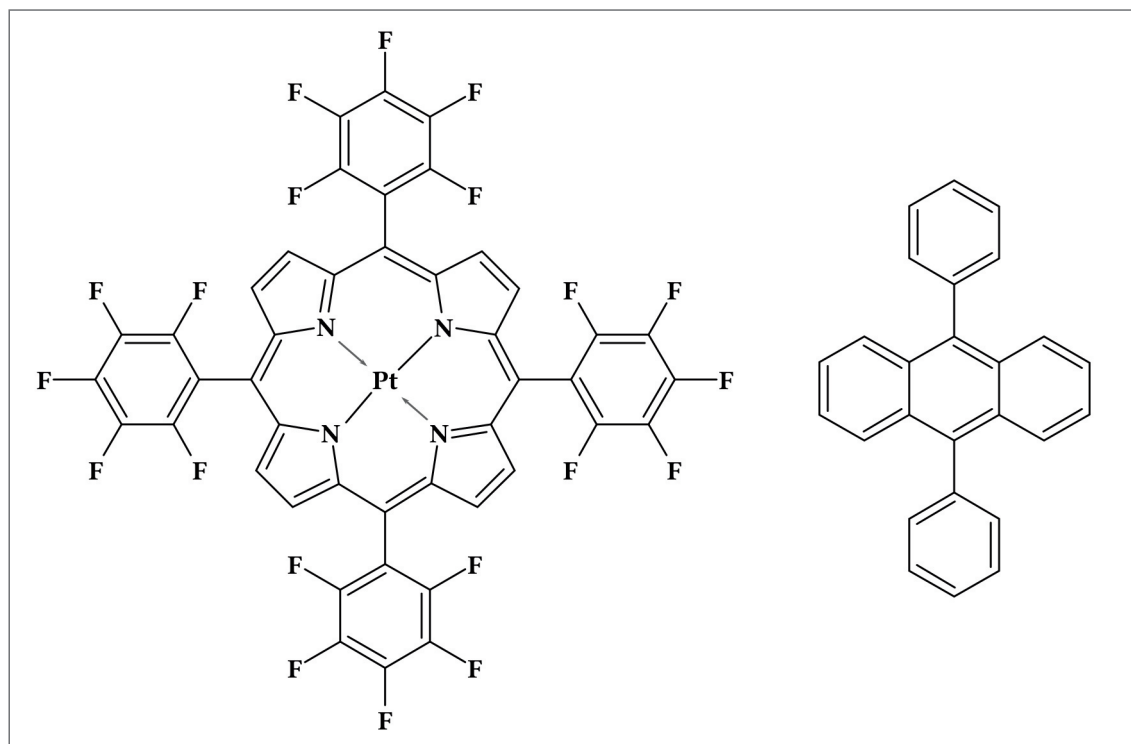


Abb. 34: Strukturformeln der Moleküle von TPFPP-Pt(II) (links) und DPA (rechts).

Licht zu emittieren, dessen Photonen energiereicher sind als die mit denen zuvor angeregt wurde, handelt es sich um eine Aufwärtskonvertierung (Upconversion) von Photonen. Der Mechanismus dieser Aufwärtskonvertierung wurde auf S. 18f in Abschnitt 2.1.7.2 ausführlich beschrieben.

Ein solches System konnte mit TPFPP-Pt(II) (5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin-Pt(II)), und DPA (9,10-Diphenylanthracen), realisiert werden.

DPA ist als ein Triplett-Akzeptor für Upconversion-Systeme die blaues Licht emittieren bereits hinlänglich bekannt und wird aufgrund seiner hohen Fluoreszenz-Quantenausbeute von $\Phi = 0,95$ eingesetzt [13, 61, 62, 63]. TPFPP-Pt(II) wurde bereits im Zusammenhang mit Sauerstoff-Sensorik beschrieben [64], da dessen Phosphoreszenz durch Anwesenheit von Sauerstoff gequencht wird. Die strukturelle Ähnlichkeit sowie das ähnliche Verhalten zu OEP-Pt(II) (Octaethylporphyrin-Pt(II)), welches in Upconversion-Systemen eingesetzt wird [13], legen nahe, dass TPFPP-Pt(II) auch dazu in der Lage sein sollte als Triplett-Sensibilisator in einem solchen System eingesetzt zu werden.

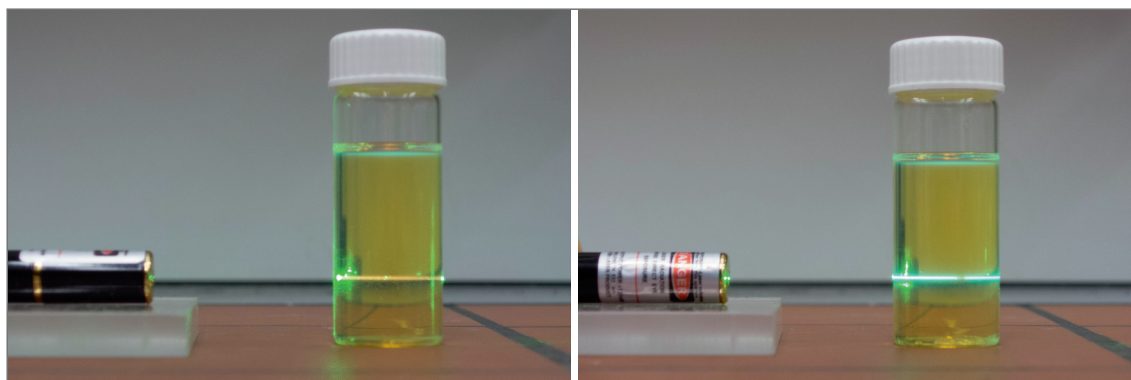
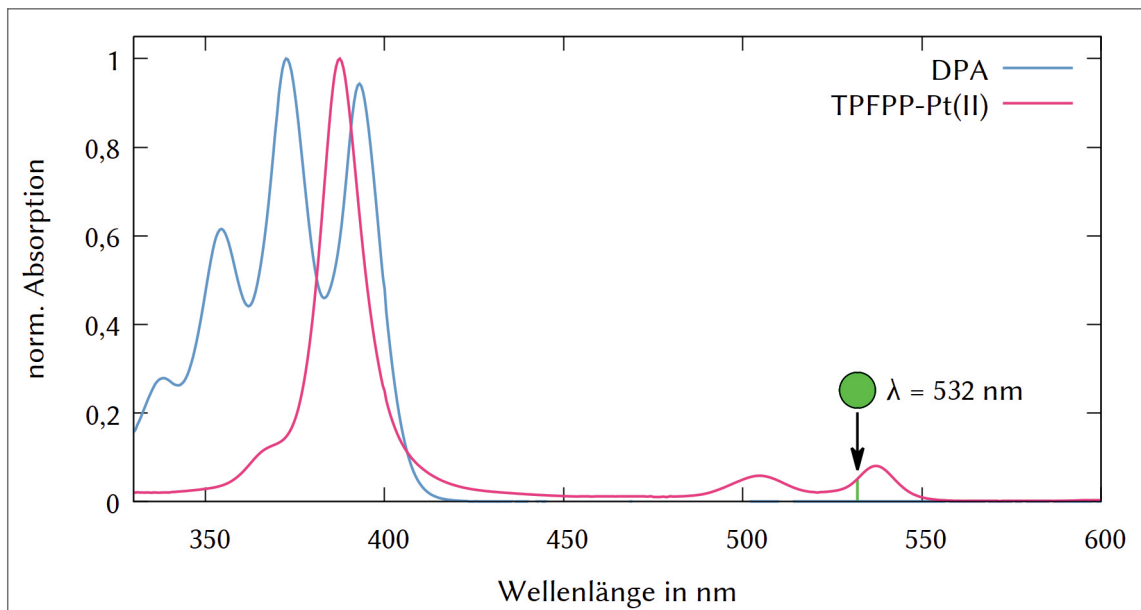


Abb. 35: Rötliche Emission vor Begasung mit Stickstoff und türkise Emission nach Begasung mit Stickstoff bei Bestrahlung mit einem grünen Laser, $\lambda = 532 \text{ nm}$. Die Lösung besteht aus TPFPP-Pt(II) und DPA in Tetrahydrofuran THF.

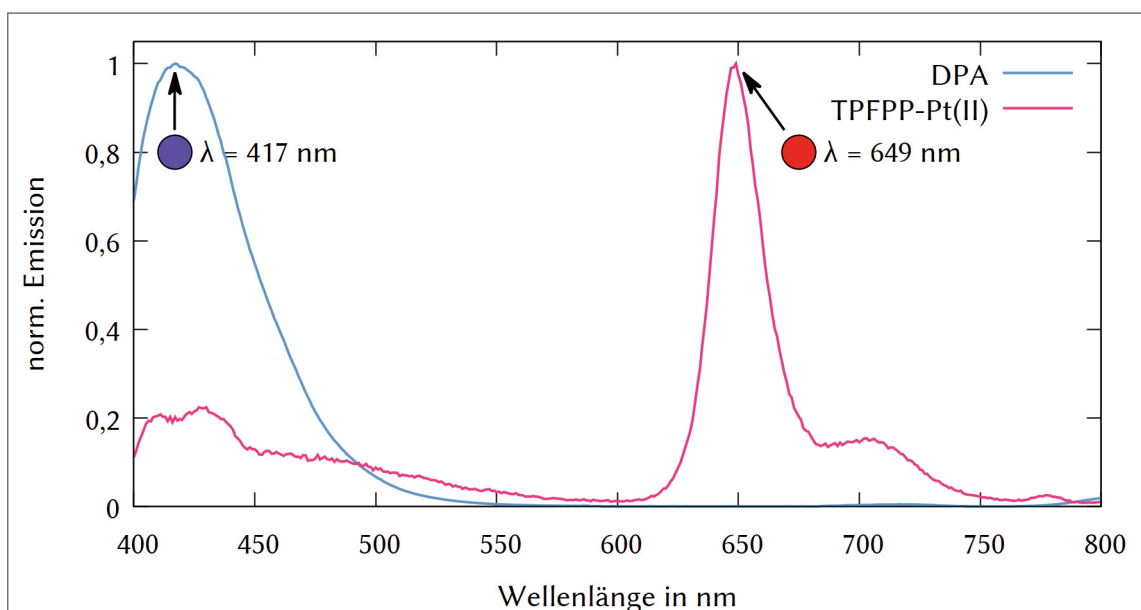


Diagr. 13: Absorptionsspektren von Diphenylanthracen DPA und TPFPP-Pt(II) in Aceton. Nur TPFPP-Pt(II) absorbiert in dem Bereich ($\lambda = 532 \text{ nm}$) den der verwendete grüne Laser emittiert.

Da Sauerstoff den Prozess stört, muss die Lösung entsprechend entgast werden. Einige setzen dafür auf das „Freeze-Pump-Thaw“-Verfahren, das mindestens drei Mal durchgeführt wird [65,66]. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit z.B. flüssigem Stickstoff gefroren, unter Vakuum gesetzt und allmählich aufgetaut.

Eine vergleichsweise einfachere Methode ist die Begasung mit einem anderen Gas, das für die Reaktion inert ist. Wird beim Begasen der Lösung mit Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff ein Laserstrahl, $\lambda = 532 \text{ nm}$ durch die Lösung geleitet, so schlägt die rötliche Emission in eine bläuliche Emission um, nachdem der Sauerstoff aus der Lösung verdrängt wurde (Abb. 35).

Wird die Begasung gestoppt, lässt der Effekt innerhalb von wenigen Minuten nach, weil Luftsauerstoff in die Lösung diffundiert.



Diagr. 14: Emissionsspektren von Diphenylanthracen DPA und TPFPP-Pt(II) in Aceton bei Anregung mit $\lambda = 354 \text{ nm}$ bzw. $\lambda = 388 \text{ nm}$.

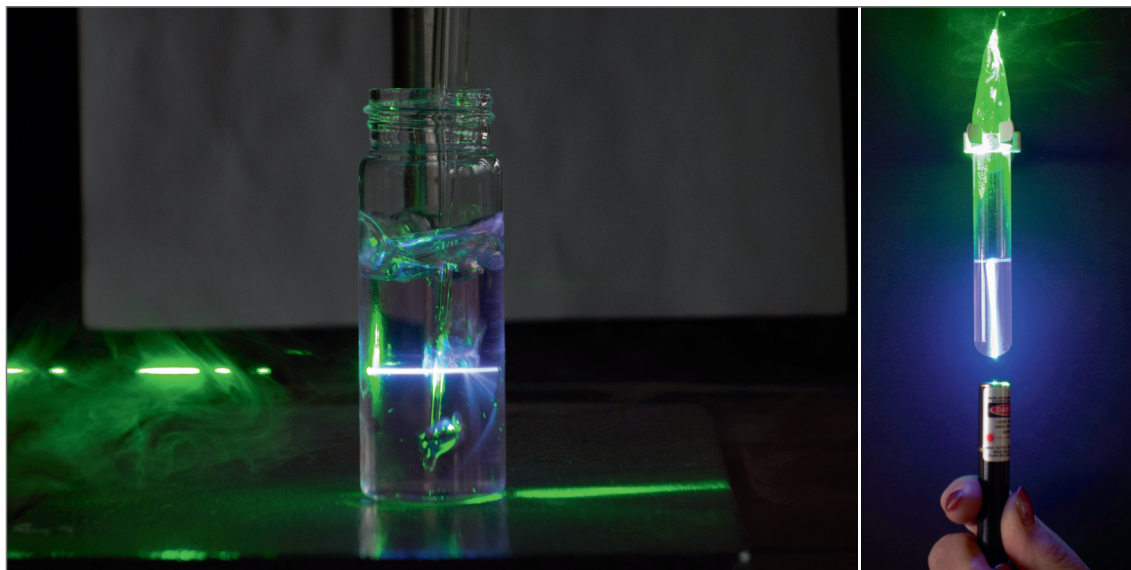


Abb. 36: *Upconversion von grünem zu blauem Licht in Aceton. Links wurde der Laserstrahl durch Wasserdampf sichtbar gemacht. Der Wasserdampf wurde mit Trockeneis in warmem Wasser erzeugt. Rechts wird das grüne Laserlicht nach Austritt aus der Probe im oberen Teil der Glasampulle sichtbar.*

Die Absorptionsspektren der beiden Stoffe in Aceton zeigen, dass nur TPFPP-Pt(II) Licht des grünen Lasers absorbiert (Diagr. 13). Die Emission liegt nach Upconversion im blauen Bereich. Messwerte liegen aufgrund der technischen Schwierigkeiten nicht vor, es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Emission etwa mit der übereinstimmt, die DPA bei Anregung mit UV-Licht zeigt. Der Anti-Stokes-Shift beträgt ca. 115 nm.

Um zu verhindern, dass Sauerstoff die Lösung stört, wurde ein Reagenzglas so vorbereitet, dass dieses in relativ kurzer Zeit durch Abschmelzen luftdicht verschlossen werden konnte (vgl. Abschnitt 6.3.1). In einer solchen Umgebung konnte der TTA-Effekt der Lösung über einen langen Zeitraum (mehrere Monate) erhalten werden. Ob dies unter andauernder Bestrahlung ebenfalls gewährleistet ist, bedarf noch eingehender Untersuchungen.

DPA gelöst in Aceton ist im Vergleich zu einer Lösung aus DPA in Tetrahydrofuran, farblos. Erst die geringen Mengen TPFPP-Pt(II), die zusätzlich in der Lösung gelöst werden, sorgen dafür, dass diese schwach rosa erscheint.

3.3 Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin

Der angeregte Triplett-Zustand im folgenden Experiment wird ebenfalls durch Energietransfer desaktiviert. Mit diesem Experiment kann die Funktion des β -Carotins als Photoprotektor für Chlorophyll demonstriert werden.

In der Photosynthese wird Licht unter anderem vom Chlorophyll absorbiert und die Energie wird in einer langen Kaskade von Prozessen weitergeleitet. Chlorophyll (vgl. S. 12, Abb. 8) basiert, ebenso wie TPFPP-Pt(II) (vgl. Abb. 34) ebenfalls auf einem Porphyrin mit einem zentralen Metall-Ion. Auch hier kann der bei Lichtabsorption primär gebildete S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand wechseln [67].

Dieser Triplett-Zustand ist für die Pflanze gefährlich, da ein Chlorophyll-Molekül im Triplett-Zustand mit einem Sauerstoff-Molekül, das natürlicherweise im Triplett-Zustand vorliegt TTA untergehen kann: Dabei wird unter anderem Singulett-Sauerstoff gebildet, der aufgrund seiner Aggressivität als Zellgift wirkt [68].

In der Natur übernimmt β -Carotin, neben der Funktion als akzessorisches Pigment (Schließen der Grünlücke bei der Absorption [69]), auch eine Photoprotektor-Funktion für Chlorophylle. Ein Chlorophyll-Molekül kann durch Triplett-Triplett-Transfer die überschüssige Energie an ein β -Carotin-Molekül übertragen. Letzteres wandelt die Energie nach ISC durch Schwingungsrelaxationen SR in vergleichsweise harmlose Wärmeenergie um [67].

Chlorophylle zeigen in Lösung, bei Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$, eine rötliche Fluoreszenz. In trockenem Zustand oder in Blättern wird eine solche Fluoreszenz nicht sichtbar. Wird ein Lösemittel gewählt, das nicht verdunstet, so kann eine Chlorophyll-Lösung so auf ein Filterpapier aufgebracht werden, dass dieses unter violettem Licht rötlich fluoresziert. Die Fluoreszenz gibt dabei Auskunft darüber, ob die Chlorophylle „unversehrt“ vorliegen oder nicht.

Als Quelle für Chlorophylle hat sich grünes Kürbiskernöl etabliert. Dieses kann 1:1 mit Aceton verdünnt und auf ein Filterpapier aufgebracht werden. Der natürliche Öl-Anteil hält das Chlorophyll soweit in Lösung, dass die Chlorophylle weiterhin fluoreszieren.

Wird ein Teil des Filterpapiers über mehrere Minuten mit Licht bestrahlt, so lässt die Fluoreszenz an den bestrahlten Stellen nach.

Um die schützenden Eigenschaften des β -Carotins zu zeigen, wird eine gesättigte Lösung von β -Carotin in *n*-Heptan hergestellt. Diese wird als Tropfen auf eine Stelle eines neuen mit Chlorophyll-Lösung getränkten Filterpapiers gegeben. Beim Betrachten unter der UV-Lampe wird ersichtlich, dass die Fluoreszenz des Chlorophylls an dieser Stelle geschwächt ist. β -Carotin-Moleküle quenchen die Fluoreszenz, indem sie die Energie einiger Chlorophyll-Moleküle übernehmen und in Wärmeenergie umwandeln.

Wird eine Fläche des Filterpapiers, die auch den Fleck mit β -Carotin enthält mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$, bestrahlt, so nimmt zwar die Fluoreszenz in der Umgebung weiterhin ab, aber der Fleck, der vom β -Carotin geschützt wird zeigt weiterhin eine schwache Fluoreszenz wie vor dem Bestrahlen (vgl. Abb. 37).

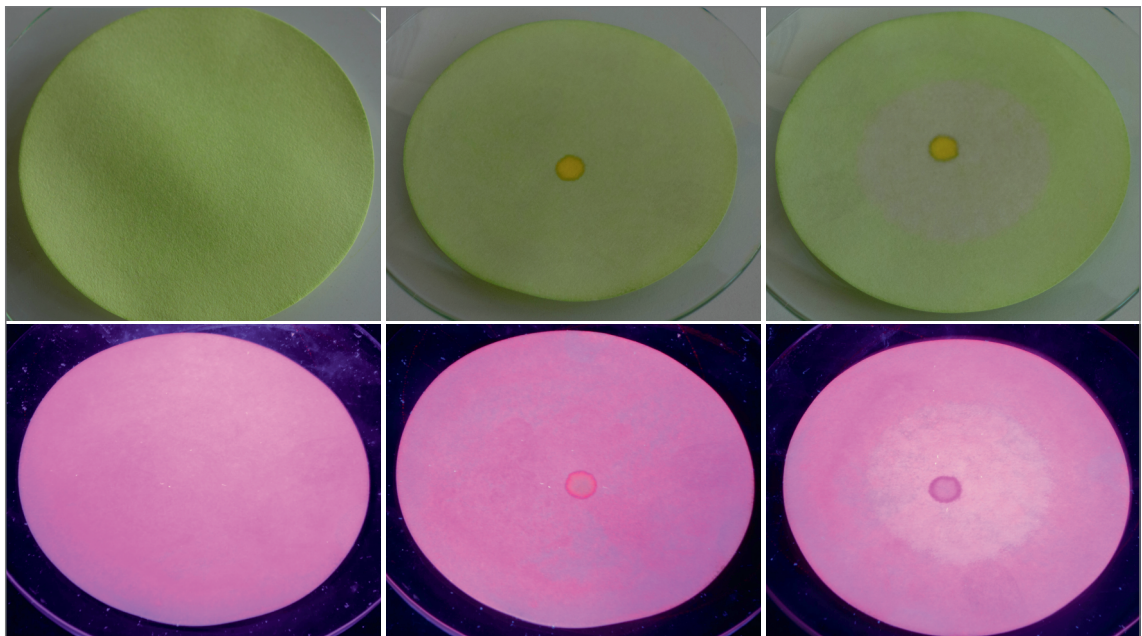


Abb. 37: Filterpapiere getränkt mit Kürbiskernöl/Aceton-Mischung. Die obere Reihe zeigt das Papier bei Tageslicht, die untere das jeweilige Papier bei Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$. Links ist nur das getränkte und grob getrocknete Papier, in der Mitte wurde mittig auf das Papier β -Carotin-Lösung in Heptan aufgetragen, rechts nach etwa 5-minütiger Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$.

3.4 Photochromie von Spiropyran in rigiden Medien

Für die Synthese von 1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran, im Kontext dieser Arbeit kurz Spiropyran, wurde 2-Methylen-1,3,3-Trimethylindolin in Ethanol gelöst und die gleiche Masse an 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd hinzugegeben. Das Gemisch wurde mehrere Stunden lang unter Rückfluß gekocht.

Das Produkt wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend in größerer Menge aus Ethanol umkristallisiert. Spiropyran bildete dabei weinrote Kristalle.

Werden die Kristalle im Dunkeln aufbewahrt, so ist auch über Monate hinweg keine Änderung zu erkennen, im Tageslicht oder unter Bestrahlung mit Licht, ändert sich die Farbe der Kristalle über tief-orange, gelb-gold bis zu neon-gelb (vgl. auch Abb. 49).

Diese Beobachtungen legen nahe, dass teilweise auch die Merocyanin-Form in den Kristall eingebaut wird. Dennoch ergab eine Röntgenstrukturanalyse, dass der Kristall fast ausschließlich aus Spiropyran besteht (Abb. 39).

Der Kristall war nach der Analyse jedoch nicht mehr rötlich, was den Schluss nahelegt, dass während der Analyse, die keineswegs im Dunkeln stattfindet, eine Isomerisierung innerhalb des Kristalls stattfindet. Dies wird bekräftigt durch ein Experiment das X. Meng et al. durchgeführt haben: Unter hohem Druck (10 GPa und mehr) färben sich die Spiropyran-Kristalle von farblos bzw. schwach gelblich hin zu einem tiefen Weinrot. Diese werden unter Bestrahlung mit Licht wieder farblos. Als Begründung geben die Autoren die Isomerisierung zwischen Spiropyran und Merocyanin in der Festphase an [70].



Abb. 38: Spiropyran-Kristalle unter einem Lichtmikroskop. Oben links in 50-facher Vergrößerung nach Auskristallisieren, oben rechts 150-fache Vergrößerung. Unten links bei 200-facher Vergrößerung nach einigen Stunden unter Tageslicht, unten rechts bei 100-facher Vergrößerung. Die rötliche Farbe (oben) weicht einer gelb-goldenen (unten).

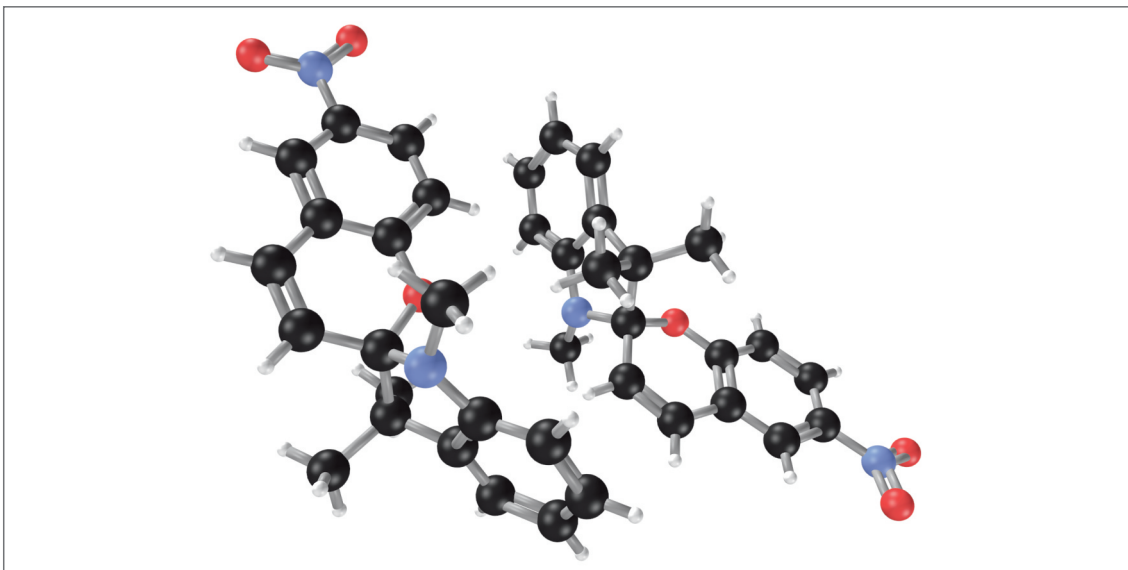


Abb. 39: Dreidimensionale Darstellung der Kristallstruktur von Spiropyran. Molekülstruktur ermittelt aus den Messdaten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, durchgeführt in der AG Prof. Lehmann am MPI für Kohlenforschung, Mühlheim.

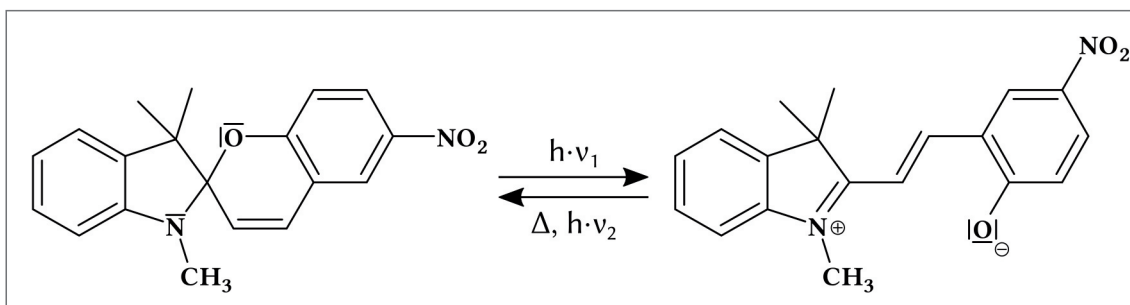


Abb. 40: Photoisomerisierung von 1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrlospiran (Spiropyran) zu 6-[2-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-4-nitro-2,4-cyclohexadien-1-on (Merocyanin).

3.4.1 Photochromie von Spiropyran in Feststoff-Matrices

Die photochromen Eigenschaften von Spiropyran und seinen Derivaten sowie die Solvatochromie der entsprechenden Merocyanine sind bereits gut dokumentiert und untersucht worden [71–75]. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde eine „intelligente Folie“ entworfen, mit der diese Eigenschaften ohne gefahrstoffrechtliche Bedenken in der Lehre aller Altersstufen untersucht werden können [76,77].

Eine solche Folie wird hergestellt, indem Polystyrol, üblicherweise aus Verpackungsmaterial, in Toluol gelöst wird, dem zuvor einige Milligramm Spiropyran zugesetzt wurden. Die so hergestellte dickflüssige Lösung wird dünn auf eine PET-Folie aufgetragen und für kurze Zeit im Abzug getrocknet.

In einer solchen Folie wird die farblose Verbindung Spiropyran durch Bestrahlung mit Licht, $\lambda \approx 400$ nm, in ihr Isomer, das blaue Merocyanin, überführt. Die Rückisomerisierung findet in wenigen Minuten thermisch oder bei Bestrahlung mit grünem Licht, $\lambda \approx 532$ nm, statt (Abb. 40).

Im Dunkeln sind die „intelligenten Folien“ über längere Zeit lagerfähig, während sie bei Bestrahlung mit Licht nach einiger Zeit eine rötliche Färbung annehmen und der photochrome Effekt schwächer wird.

Die rote Farbe, welche teilweise auch in frisch hergestellten Folien sichtbar wurde, deutet auf einen Abbau des Spiropyrans hin.

M. Sakuragai et al. beschreiben eine Photodegradation des Spiropyrans als das Ergebnis der Ausbildung von Triplett-Spiropyran. Entsprechend berichten Sie, dass die Anzahl der Schaltzyklen durch Zugabe eines Triplett-Quenchers erhöht werden konnte [78]. Desweiteren sollen beim Abbau des Spiropyrans auch saure Nebenprodukte entstehen, welche die Photodegradation beschleunigen. Dabei spielt auch die Konzentration an Spiropyran eine Rolle: Je höher die Konzentration, desto geringer sei die Lebensdauer. M. Sakuragai et al. beschreiben auch, dass die Zugabe von Aminen die Lebensdauer erhöhen kann, weil diese die sauren Abbauprodukte abfangen, die sich negativ auf die Lebensdauer des Spiropyrans auswirken.

M. Sakuragai et al. beschreiben ebenfalls, dass die photodegradation in unpolaren Lösemitteln, wie Toluol oder n-Hexan schneller voranschreitet als in vergleichsweise polaren, wie Acetonitril [78].

Da bei der Herstellung der Folien die gleichen Polypropylen-Becher immer wieder verwendet wurden, konnte die Ursache auf folgende Punkte eingeschränkt werden:

1. Polystyrol ist eine vergleichsweise unpolare Matrix und könnte aufgrund dessen die Photodegradation begünstigen.
2. Das verwendete Polystyrol ist nicht einheitlich und könnte Zusätze enthalten, die sich negativ auf die Haltbarkeit des Spiropyrans auswirken.
3. Die Konzentration varriert aufgrund der unterschiedlichen Ansätze.
4. Die Becher enthielten noch Reste anderer Folien, in denen über die Zeit Photodegradation eingesetzt hat. Die Abbauprodukte werden beim erneuten Nutzen des Bechers gelöst und führen zu einem schnellen Abbau des Spiropyrans bereits bei der Folienherstellung.

Die „intelligente Folie“ wurde daher im Rahmen dieser Arbeit auf folgende Variationen untersucht:

- Spiropyran wurde durch Lösen in Polystyrol PS eingeschlossen. Um den Einfluß der Konzentration des eingesetzten Spiropyrans zu bestimmen, wurden Folien mit 1 – 5 Mass.% Spiropyran hergestellt.
- Im weiteren Verlauf wurde die Trocknungszeit variiert und die Konzentration des Spiropyrans bei 2 Mass.% belassen.
- Da sich Amine positiv auf die Haltbarkeit des Spiropyrans auswirken sollen, wurde einigen Folien Triethanolamin hinzugesetzt. Für all diese Experimente wurde das selbe Polystyrol verwendet.
- Um die Haltbarkeit des Spiropyrans in Abhängigkeit der Matrix zu untersuchen, wurde anstatt des Polystyrols Polylactat PLA verwendet und als Lösemittel Tetrahydrofuran THF.
- Als weitere Variante wurde Polymethylmethacrylat PMMA und als Lösemittel Methylethylketon (2-Butanon) verwendet.

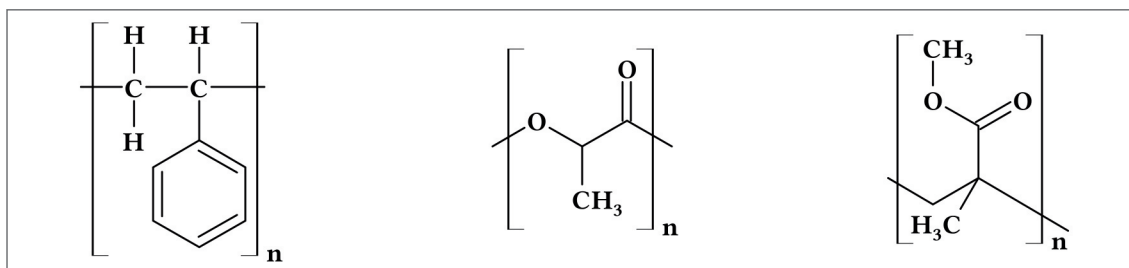
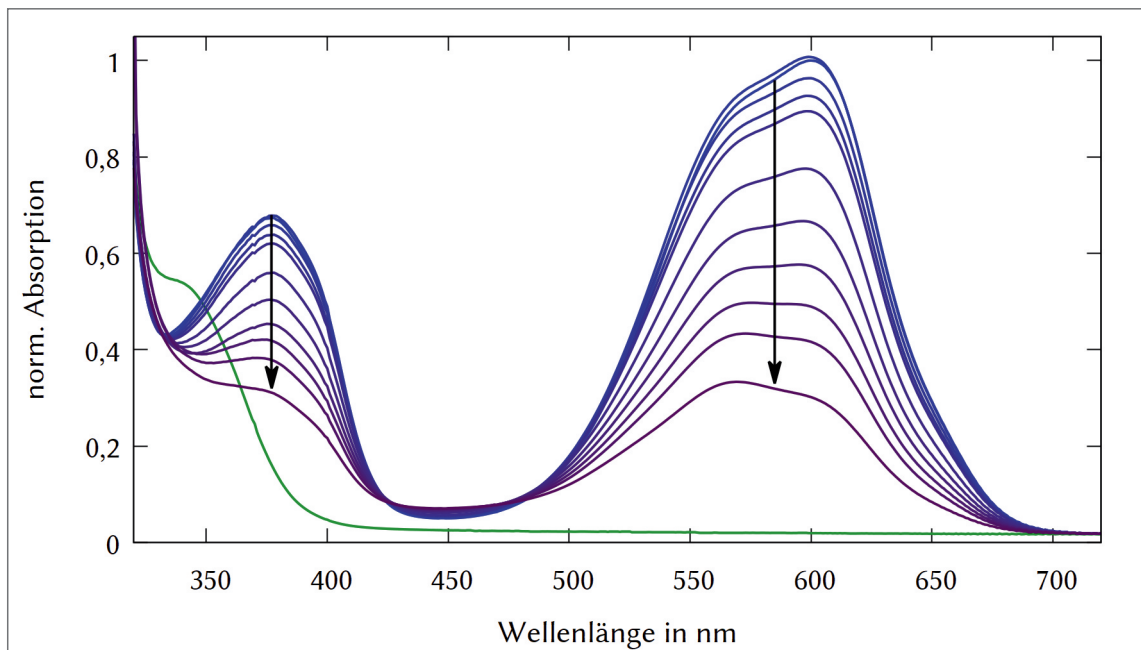


Abb. 41: Struktureinheiten der als Matrices eingesetzten Polymere: Polystyrol PS (links), Polylactat PLA (mitte) und Polymethylmethacrylat PMMA (rechts).



Diagr. 15: Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ mit 2 Mass.-% Spiropyran vor Bestrahlung (grün) und direkt nach Bestrahlung (blau) jeweils nach 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 40 Minuten Bestrahlungsdauer. Die Spektren sind auf den Messwert bei 600 nm bei Bestrahlung nach 1 Minute normiert. Als Referenz wurde jeweils Luft verwendet.

3.4.1.1 Spiropyran in Polystyrol-Marix

Polystyrol ist einer der meistverwendeten Werkstoffe und findet Verwendung als Material für Joghurtbecher oder aufgeschäumt als Verpackungs- und Dämmmaterial. Da Polystyrol aus Verpackungsmaterial eine einfache und günstige Quelle für Schulen darstellt, wurde Polystyrol bevorzugt zur Herstellung von „intelligenten Folien“ verwendet.

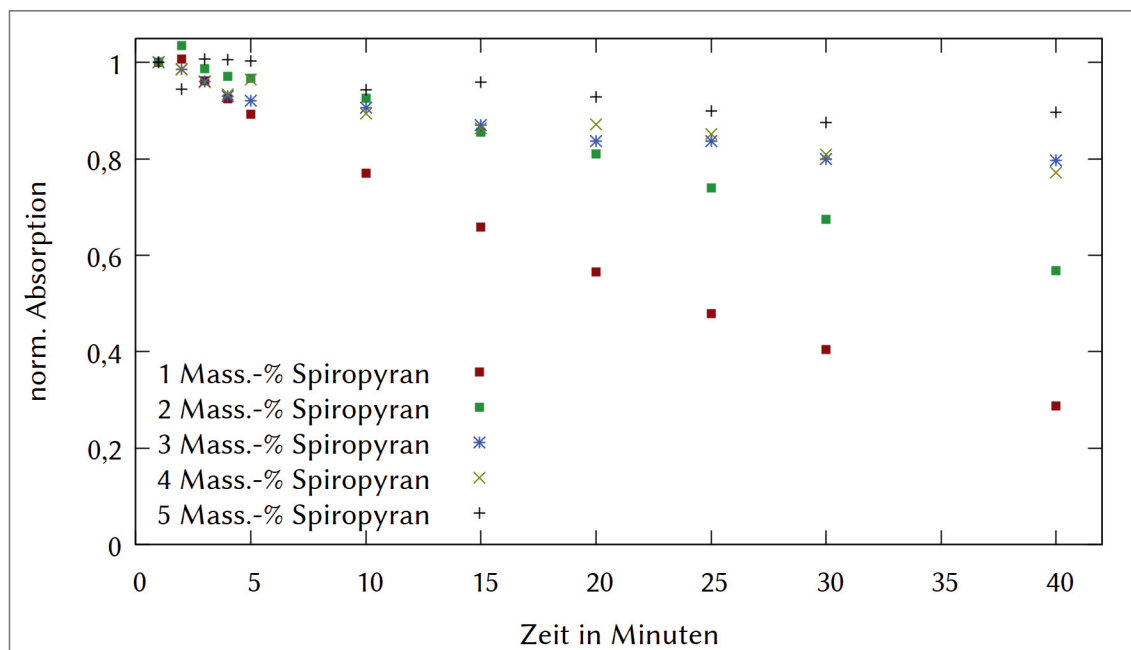
Um die Haltbarkeit des Spiropyrans in Polystyrol zu untersuchen, wurden kleine „intelligente Folien“ hergestellt, indem Polystyrolgranulat unter Rühren in Xylol gelöst wurde. Der viskosen Lösung wurde Spiropyran zugesetzt, dieses über Rakeln auf eine dünne Folie aufgetragen und im Trockenschrank bei gleicher Temperatur getrocknet.

Die Dicke der „intelligente Folie“ variiert dabei zwischen 0,03 mm und 0,10 mm. Die Schichtdicke wurde durch Messen der gesamten Dicke der Folie, abzüglich der Dicke der PET-Folie und der Laminierfolie bestimmt.

Die Folien wurden im Strahlengang des Photometers mit Klebebandstreifen direkt vor dem Sensor befestigt und von der Seite mit einer LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$, bestrahlt. Direkt nach Ausschalten der Lampe wurde ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Der Peak bei 600 nm konnte dabei dem gebildeten Merocyanin zugeordnet werden (Diagr. 15). Die Höhe dieses Peaks, normiert auf den Wert nach der ersten Bestrahlung, kann als Indikator für die Rate des Abbaus von Spiropyran

SP in Mass.-%	Schichtdicke	ME [40 min.]
1 %	0,06 mm	0,288
2 %	0,05 mm	0,568
3 %	0,09 mm	0,796
4 %	0,08 mm	0,771
5 %	0,06 mm	0,897

Tab. 7: Schichtdicken der untersuchten Proben in Polystyrol, sowie auf Startwerte normierte Messwerte der Absorption bei 600 nm nach insgesamt 40-minütiger Bestrahlung. Die Messwerte wurden unmittelbar nach Bestrahlung aufgenommen.



Diagr. 16: Entwicklung der Absorption der „intelligenten Folien“ bei 600 nm über 40 Minuten. Je mehr Spiropyran anfänglich in der Folie vorhanden ist, desto mehr ist nach Bestrahlung vorhanden.

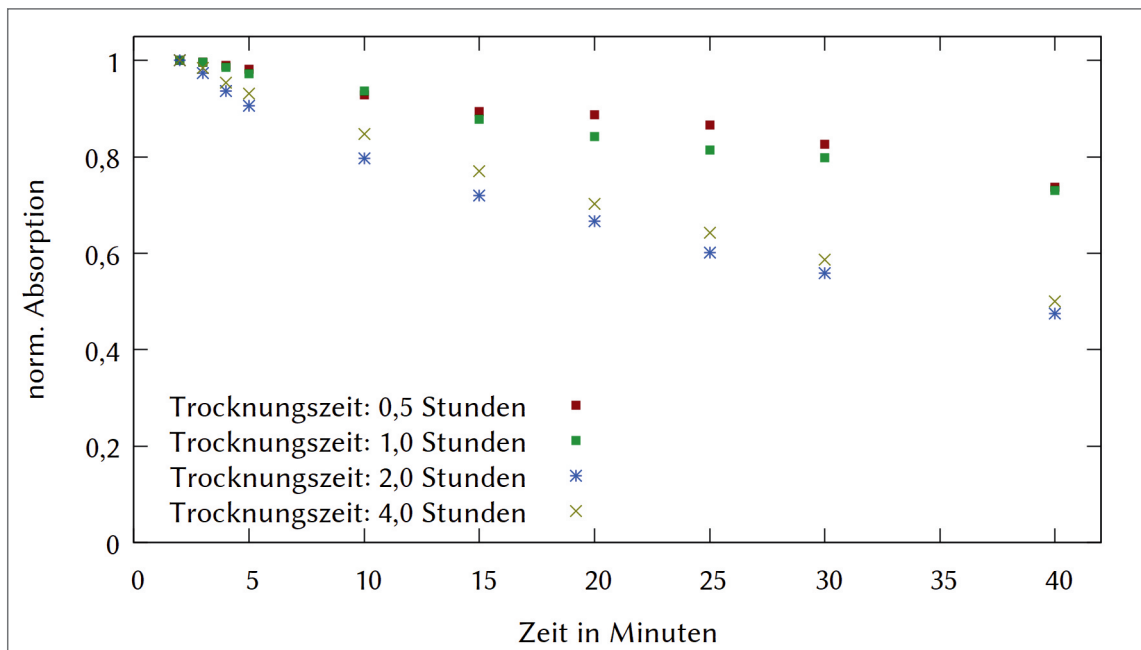
herangezogen werden. Die Bestrahlung wurde jeweils für die Dauer der Messung unterbrochen und nach 40 Minuten beendet, um die LED-Lichtquelle zu schonen.

Wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist, bleibt umso mehr schaltbares Spiropyran in der Folie, je mehr Spiropyran zu Beginn eingesetzt wurde. Dass die Werte mit höherer Konzentration zunehmen kann dadurch erklärt werden, dass immer nur ein Teil des Spiropyrans zu Merocyanin umgesetzt wird. Dieses schützt die restlichen Moleküle vor photochemischer Umsetzung, da es ebenfalls einen großen Teil der Photonen absorbiert, die von der LED-Lichtquelle ausgesendet werden (Diagr. 15). Die Konzentration des eingesetzten Spiropyrans kann sich demnach, entgegen der Literaturangabe für Lösungen [67], sogar positiv auf die Haltbarkeit der Folien auswirken (Diagr. 15), da nach photochemischem Abbau der äußeren Molekülschicht noch weitere zur Verfügung stehen, die photochemisch zu Merocyanin umgesetzt werden können.

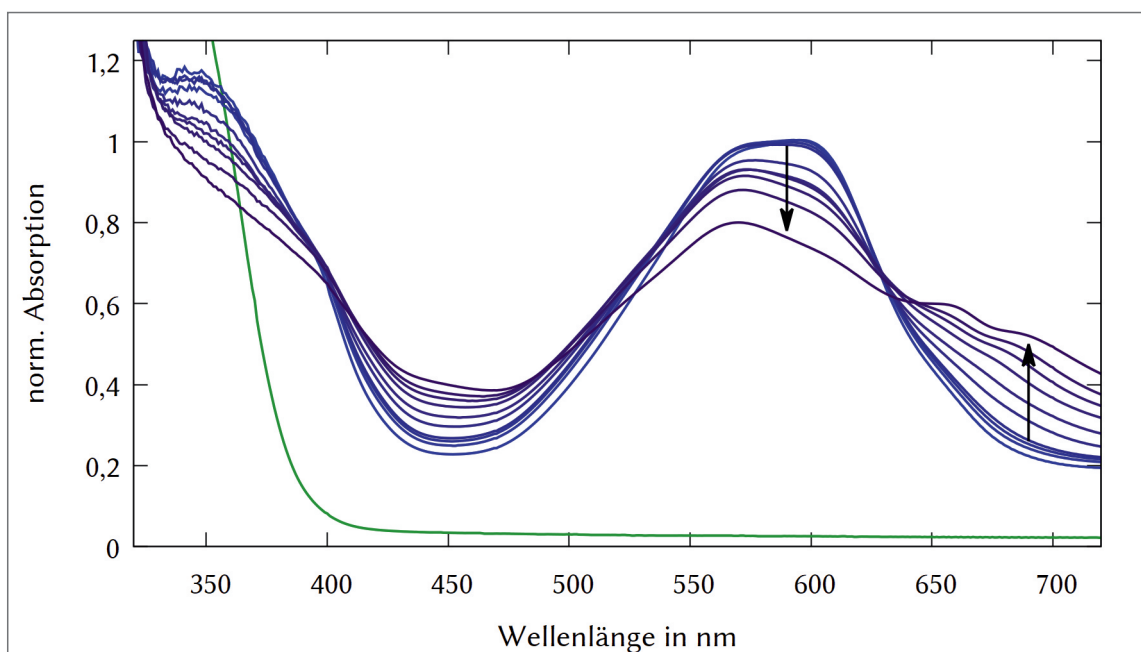
Bei der Variation konnten bezüglich der Haltbarkeit des Spiropyrans Unterschiede dahingehend festgestellt werden, dass sich höhere Trocknungszeiten eher negativ auf die Haltbarkeit auswirken (Diagr. 16). Die eingebetteten Spiropyran- und Merocyanin-Moleküle sind durch die Matrix um so eingezwängter, je weniger Lösemittelmoleküle noch in der Folie vorhanden sind. Dies wird auch dadurch deutlich, dass sich die Spektren der Folie, die vor dem Einlaminierten noch „klebrig“ war, anders entwickeln (Diagr. 18) als bei denen, die kaum noch Lösemittel enthalten (Diagr. 15).

Bei der nicht vollständig getrockneten Folie ist die Zunahme der Absorption in der Umgebung von 700 nm bemerkenswert, zumal es zu einer solchen Zunahme bei trockeneren Folien nicht kommt. Eine solche Zunahme konnte der Bildung von Merocyanin-Aggregaten zugeordnet werden, welche im UV-Bereich nicht mehr absorbieren [79].

Um den Einfluß von altem, teilweise photochemisch abgebautem Spiropyran zu untersuchen, wurden alte intelligente Folien zerschnitten und der tief rot gefärbte, nicht mehr photochrome Teil in Xylol gelöst. Anschließend wurde weiteres Polystyrol gelöst und es wurde 1 Mass.-% Spiropyran hinzugegeben. Zusätzlich wurde eine Lösung mit Triethylamin TEA versetzt. Bei dieser Versuchsreihe konnte weder ein signifikanter Einfluß des TEA noch einer des abgebauten Spiropyrans festgestellt werden.



Diagr. 17: Entwicklung des Absorptionsverhaltens von „intelligenten Folien“ bei 600 nm. Die Folien enthielten 2 Mass.-% Spiropyran und es wurden Messwerte nach 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 40 Minuten aufgenommen. Die Messwerte sind jeweils auf den Wert normiert, der nach 2 Minuten Bestrahlung gemessen wurde.



Diagr. 18: Absorptionsspektren einer nicht vollständig getrockneten „intelligenten Folie“ mit 2 Mass.-% Spiropyran vor Bestrahlung (grün) und direkt nach Bestrahlung (blau) jeweils nach 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 40 Minuten. Die Spektren sind auf den Messwert bei 600 nm bei Bestrahlung nach 2 Minuten normiert. Als Referenz wurde jeweils Luft verwendet.

Im Ausschlußverfahren lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass wahrscheinlich expandiertes Polystyrol, das nach Lösen des Spiropyrans zur Folienherstellung verwendet wird, einen Einfluß auf die Haltbarkeit der Folien hat. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass expandiertes Polystyrol n-Pentan als Treibgas enthalten kann [80], welches äußerst unpolar ist und sich somit nach M. Sakuragai et al. unter Lichteinwirkung negativ auf die Haltbarkeit des Spiropyrans auswirkt [78].

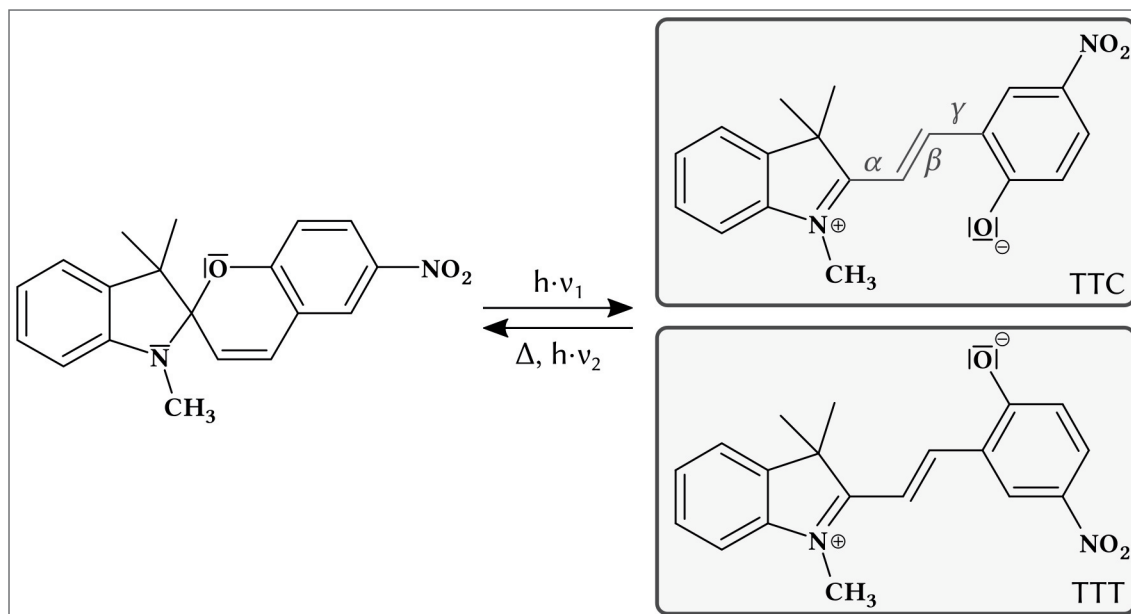
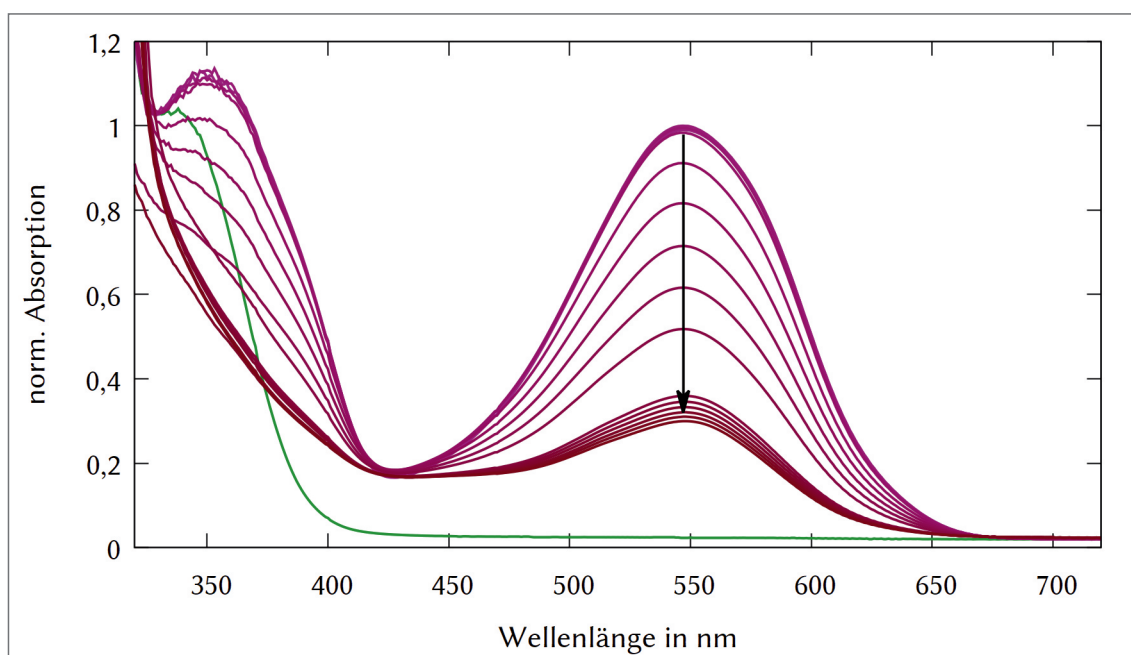


Abb. 42: Photoisomerisierung von Spiropyran zu zwei möglichen Isomeren. Die Bezeichnungen TTC und TTT beschreiben die Ausrichtung der drei Bindungen α , β und γ zwischen den Ringen. Die "Einfach"-Bindungen werden in entsprechenden mesomeren Grenzstrukturen als weitere Doppelbindungen ersichtlich. Die TTC-Form ist dabei energetisch etwas stabiler. Angaben nach [81].

Bei den Absorptionsmaxima fällt bei erster Bestrahlung der klare Peak bei 600 nm ins Auge. Die Schulter bei $\lambda = 569$ nm wird nach längerer Bestrahlung zum Hauptpeak. Diese zwei Peaks können einer TTT- (569 nm) und TTC-Form (600 nm) des Merocyanins zugeordnet werden, wie sie in [81] für Toluol beschrieben werden. Dass der Peak bei 600 nm schneller abfällt als der bei 569 nm könnte ein Indiz dafür sein, dass die TTT-Form, ein wenig stabiler gegenüber Photoabbau ist als die TTC-Form.



Diagr. 19: Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ aus Polylactat PLA mit 2 Gew.-% Spiropyran vor Bestrahlung (grün) und direkt nach Bestrahlung (rötlich) jeweils nach 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 41, 42, 43, 44 und 45 Minuten. Die Spektren sind auf den Messwert bei 547 nm bei Bestrahlung nach 3 Minuten normiert. Als Referenz wurde jeweils Luft verwendet.

3.4.1.2 Spiropyran in Polylactat-Matrix

Im Vergleich zu den „intelligenten Folien“ aus Polystyrol fällt auf, dass das Merocyanin in Polylactat eine rötliche Färbung anstatt einer blauen generiert. Die Solvatochromie von Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln ist bereits ausreichend untersucht worden [7,76,82,83] und kann somit auf Feststoffmatrizen erweitert werden.

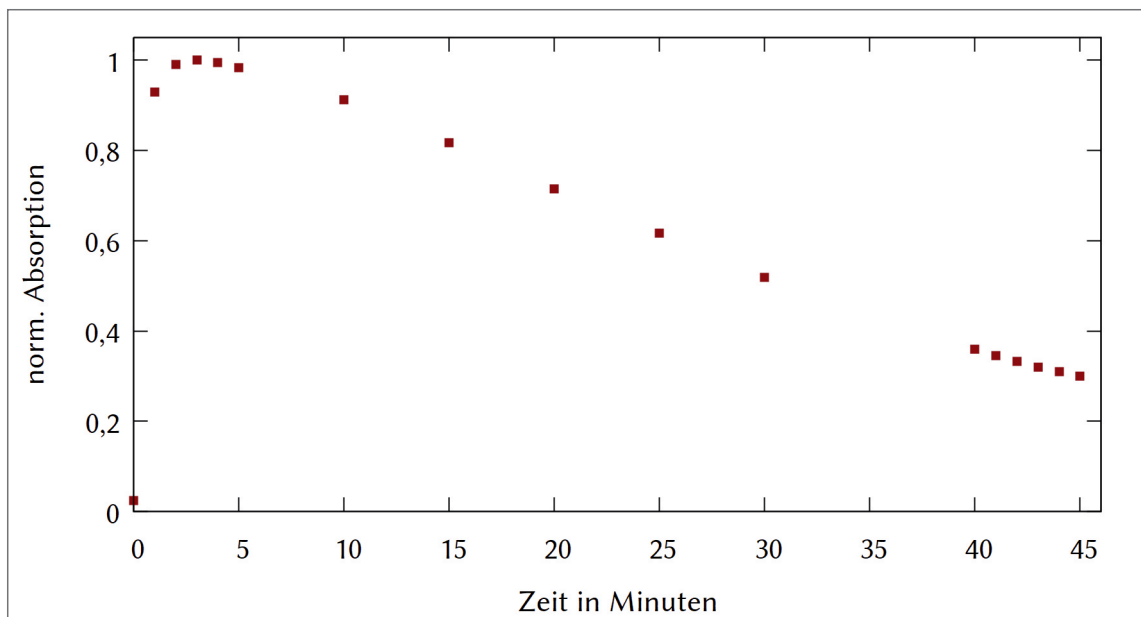
Polylactat-Moleküle sind aufgrund der Ester-Gruppen im Vergleich zu Polystyrol-Molekülen (vgl. Abb. 51) polar. Dieser Unterschied wirkt sich, ähnlich wie in Lösemitteln, auf das Absorptionsverhalten der Merocyanin-Moleküle aus. Das solvatochrome Verhalten von Merocyanin manifestiert sich also auch in Feststoffmatrices. Eine Bestimmung der Absorption einer bestrahlten Folie aus Polylactat zeigt, dass Merocyanin in dieser Matrix ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 547$ nm aufweist (vgl. Abb. 58). Dieses ist gegenüber der Absorption des Merocyanins in Polystyrol erwartungsgemäß hypsochrom verschoben.

Bei andauernder Bestrahlung findet auch in Polylactat eine Photodegradation statt (vgl. Diagr. 19). Die Abbauprodukte scheinen denen in Polystyrol zu ähneln, da sich die Folie im ersten Schritt gleichermaßen rötlich und später gelblich verfärbt.

Eine grobe Bestimmung der Schichtdicke ergibt, dass die Schicht der vermessenen Folie ca. 0,04 mm beträgt. Die Rate des photochemischen Abbaus des Merocyanins in Polylactat ist ähnlich der in Polystyrol (vgl. auch Diagr. 22).

Folien aus Polylactat mit eingebettetem Spiropyran entfärben sich nach Bestrahlung ebenfalls, jedoch langsamer als in Polystyrol: Eine „intelligente Folie“ aus Polystyrol entfärbt sich innerhalb von ca. 10 Minuten, nachdem sie zuvor 5 Sekunden lang mit $\lambda \approx 405$ nm bestrahlt wurde. Eine vergleichbare Folie aus Polylactat benötigt für die Entfärbung ca. 45 Minuten.

Die Folien haben gemeinsam, dass sie mit Licht, $\lambda \approx 530$ nm entfärbt werden können. Die Entfärbung funktioniert dabei umso besser, je näher das Absorptionsmaximum des Merocyanins an der eingestrahnten Wellenlänge liegt.



Diagr. 20: Entwicklung des Absorptionsverhaltens einer „intelligenten Folien“ mit Polylactat bei 547 nm. Die Folien enthielten 2 Mass.-% Spiropyran und es wurden Messwerte nach 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 41, 42, 43, 44 und 45 Minuten aufgenommen. Die Messwerte sind jeweils auf den Wert normiert, der nach 3 Minuten Bestrahlung gemessen wurde.

3.4.1.3 Spiropyran in Polymethylmethacrylat-Matrix

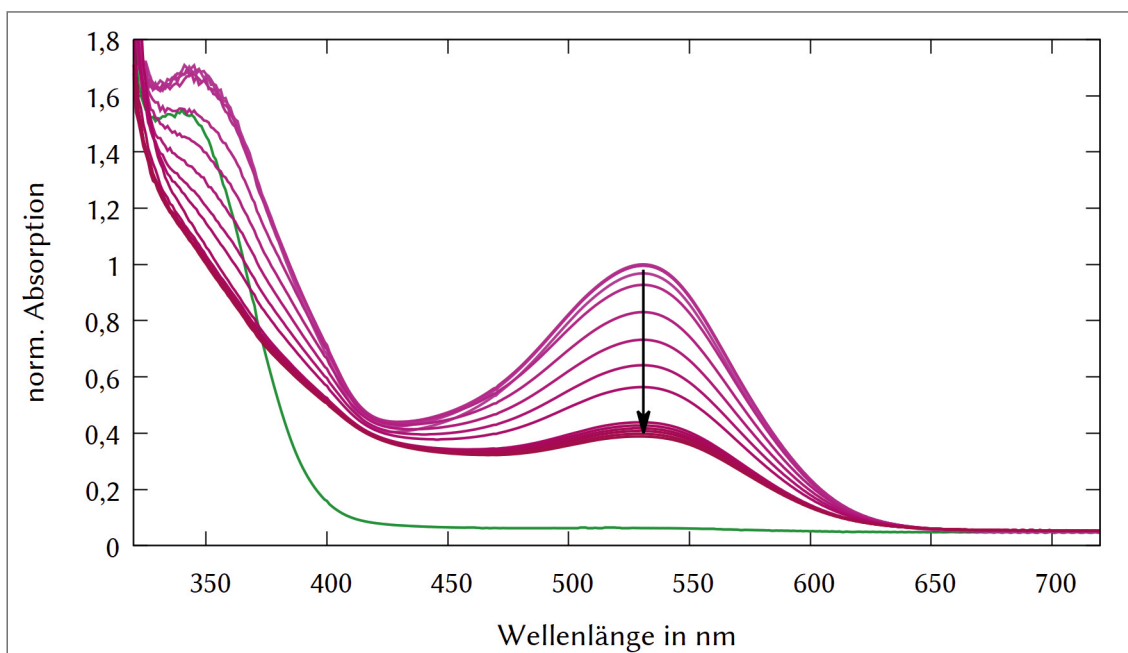
Das Absorptionsmaximum des Merocyanins in PMMA ist gegenüber dem Absorptionsmaximum von Merocyanin in PLA hypsochrom verschoben (vgl. Diagr. 20), wobei „das“ Maximum irreführend ist, da Merocyanin in allen drei Matrizen auch im Bereich von $\lambda \approx 345$ nm absorbiert, in PMMA sogar signifikant stärker als bei $\lambda = 531$ nm. In PLA sind die zwei Peaks in etwa gleich stark, in Polystyrol ist der Absorptionspeak im roten Bereich viel stärker ausgeprägt.

Möglicherweise könnte dies damit zusammenhängen, dass in unpolaren Umgebungen das stabilere TTC-Isomer gebildet wird, in den eher polareren Lösemitteln jedoch das TTT-Isomer des Merocyanins vorliegt, welches eine höhere Absorption im Bereich um $\lambda = 360$ nm aufweisen könnte.

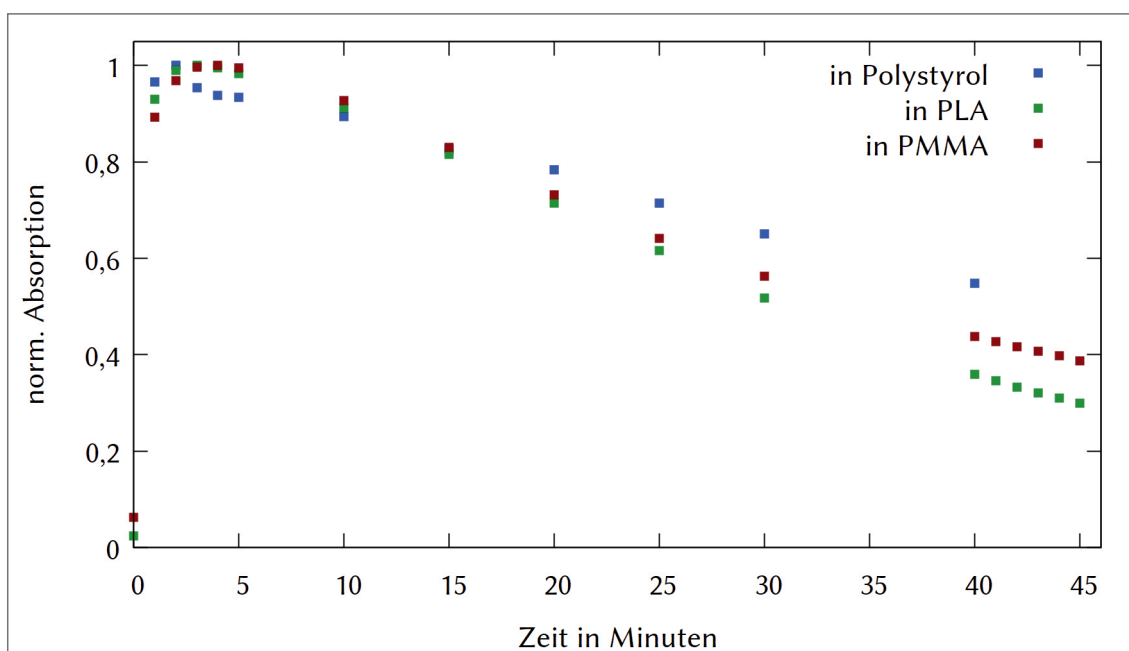
Die Schichtdicken der untersuchten Folien waren mit $0,05 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ ähnlich. Im Vergleich zu den anderen Folien fällt auf, dass die stärkste Färbung nach Bestrahlung erst nach 4 Minuten erreicht wird (in Polylactat waren es 3 Minuten, in Polystyrol 2 Minuten).

In Diagr. 21 sind die ermittelten Werte der Absorption von Merocyanin in den unterschiedlichen Matrizen zusammengefasst, jeweils auf den höchsten Messwert im Bereich 500–700 nm normiert. Ausgehend von diesen Kurven sollten „intelligente Folien“ aus Polystyrol die höchste Haltbarkeit bei Bestrahlung mit Licht aufweisen.

Der Vorteil einer Folie aus PMMA ist jedoch, dass das Absorptionsmaximum der farbigen Form mit $\lambda = 530$ nm ziemlich genau in dem Bereich liegt, den typische grüne LEDs oder Laserpointer aussenden. Entsprechend kann diese Folie durch Verwendung von grünem Licht vergleichsweise schnell entfärbt werden.



Diagr. 21: Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ aus Polymethylmethacrylat PMMA mit 2 Gew.-% Spiropyran vor Bestrahlung (grün) und direkt nach Bestrahlung (rot) jeweils nach 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 41, 42, 43, 44 und 45 Minuten. Die Spektren sind auf den Messwert bei 531 nm bei Bestrahlung nach 4 Minuten normiert. Als Referenz wurde jeweils Luft verwendet.



Diagr. 22: Entwicklung des Absorptionsverhaltens der „intelligenten Folien“ mit Polystyrol, Polylactat PLA und PMMA. Die Folien enthielten 2 Mass.-% Spiropyran. Es wurden die Messwerte bei den entsprechenden Maxima im Bereich 500 – 700 nm aufgetragen und auf den jeweils höchsten Messwert normiert.

3.4.1.4 Fluoreszenz der „intelligenten Folien“

Alle drei Varianten der „intelligenten Folie“ in Polystyrol, PLA und PMMA haben gemeinsam, dass sie bei Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 365$ nm, eine rote Fluoreszenz zeigen. Dies ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da Merocyanin weder in Toluol noch in Xylol eine Fluoreszenz zeigt.

Die Fluoreszenz liegt bei allen Varianten im roten Bereich des sichtbaren Spektrums, das jeweilige Fluoreszenzmaximum ist von der unpolaren zur polaren Matrix hin gering hypsochrom verschoben (Diagr. 23).

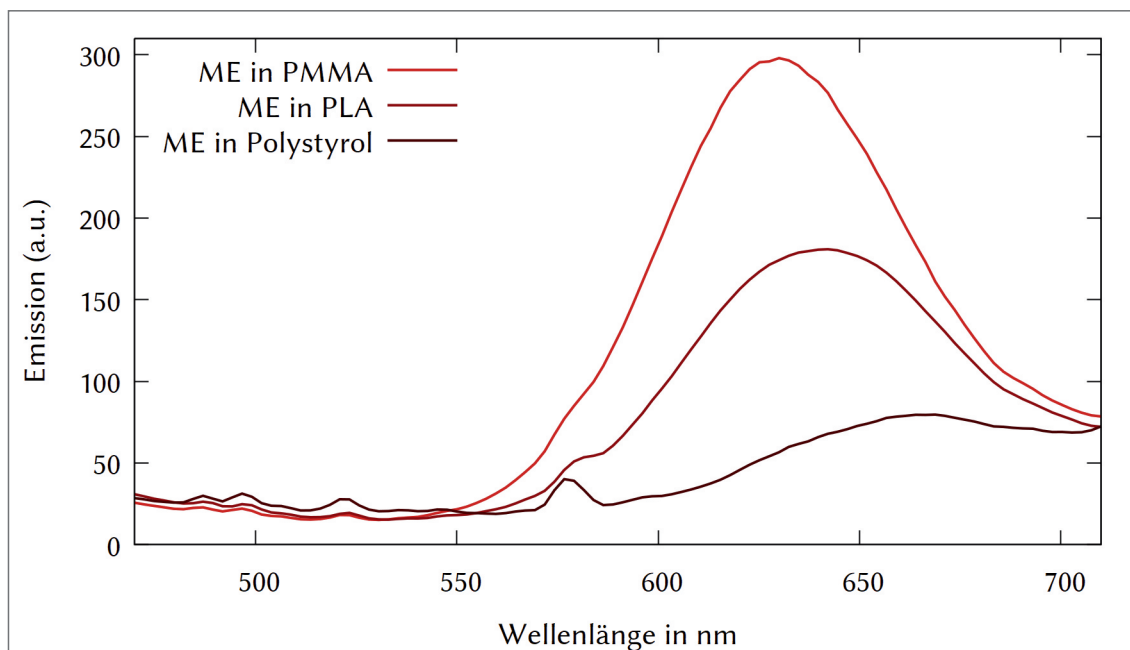
Die Intensität (alle Folien wurden mit gleichen Einstellungen vermessen) der Fluoreszenz nimmt im Vergleich von der unpolaren zur polaren Folie stark zu. Dieses Verhalten ist analog zu dem Verhalten des Merocyanins in Lösemitteln [84].

Je fester und je polarer die umgebende Matrix ist, desto mehr werden die Merocyanin-Moleküle in ihrer „ausgedehnten“ Form festgehalten und müssen daher einen Teil der aufgenommenen Energie durch Emission eines Photons im sichtbaren Bereich abgeben.

In Tabelle 8 sind die Messergebnisse für Absorption und Emission zusammengefasst. Die Polarität der Matrices kann indirekt über die verwendeten Lösemittel abgeschätzt werden, daher wurde für die verwendeten Lösemittel der entsprechende $E_T(30)$ -Wert [32] angegeben.

Merocyanin	$\lambda_{\max 1}$	$\lambda_{\max 2}$	$\lambda_{\max \text{Fluo}}$	Lösemittel	$E_T(30)$ LM
in Polystyrol	378 nm	569 nm / 600 nm	ca. 670 nm	Xylol (Isomerengem.)	33,1*
in PLA	ca. 345 nm	547 nm	ca. 647 nm	Tetrahydrofuran	37,4
in PMMA	ca. 345 nm	531 nm	ca. 632 nm	Butanon	41,3

Tab. 8: Zusammenfassung der Messwerte der „intelligenten Folien“. In der Spalte Lösemittel ist das verwendete Lösemittel zur Herstellung der Folien angegeben, in der $E_T(30)$ -Spalte der entsprechende Kennwert für das Lösemittel. Der mit einem Stern versehene Wert ist der von p-Xylol.



Diagr. 23: Emissionsspektren von Merocyanin in PMMA (höchster Peak), PLA (mittlerer Peak) und Polystyrol (geringster Peak). Zur Ermittlung der Spektren wurde jeweils mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ angeregt. Die kleineren Peaks (z. B. bei ca. 575 nm) werden durch Raman-Streuung verursacht, d. h. ihre Position im Spektrum ist im Gegensatz zu der des Fluoreszenzlichts abhängig vom eingestrahlt Licht [23].

3.5 Das „Hell“-Experiment – RESOLFT im Modell

Da Merocyanin im Gegensatz zu seinem Isomer Spiropyran in bestimmten Medien eine rötliche Fluoreszenz zeigt und die fluoreszierende Form in die nicht-fluoreszierende Form umgewandelt werden kann, liegt es nahe, mit diesen Systemen ein Modell-Experiment zu RESOLFT (vgl. Kapitel 2.4.3) zu entwickeln.

Die Inhalte dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit Sebastian Spinnen entstanden.

In dieser Zusammenarbeit wurden die Erkenntnisse von Sebastian Spinnen darüber, wie die Fluoreszenz von Merocyanin in Lösung durch Licht *inhibiert* werden kann, mit den in dieser Arbeit untersuchten Möglichkeiten darüber, wie Merocyanin in einer Matrix fixiert werden kann, im Kontext eines Modell-Experiment zum RESOLFT-Verfahren kombiniert.

Neben den chemischen mussten auch apparative Herausforderungen gelöst werden, da das inhibierende Licht nur einen bestimmten Teil der fluoreszierenden Fläche in Form eines Ringes löschen sollte. Diese Herausforderungen wurden mithilfe bestehender Mittel gemeinsam gelöst.

Im Folgenden werden, zum Zwecke der Übersichtlichkeit, auch gemeinsame Ergebnisse dieser Zusammenarbeit präsentiert.

3.5.1 Machbarkeitsnachweis / Proof of Concept

In einem ersten Schritt wurde ein System aus Sammellinsen so an einem Stativ befestigt, dass das von einer LED ausgesandte monochromatische Licht auf einen Fleck fokussiert wurde. Auf der Ebene, in der das Licht fokussiert wurde, wurde

anschließend eine Probenlösung in einer Petrischale eingebracht. Die Lösung in der Petrischale wurde durch eine zweite LED-Lichtquelle zur Fluoreszenz angeregt. Durch Bestrahlung mit Licht der ersten LED-Lichtquelle konnte die Fluoreszenz der Lösung selektiv an einigen Stellen gelöscht werden (vgl Abb. 43).

Die Probenlösung bestand aus Spiropyran, gelöst in Tetrahydrofuran und wurde mit Trichloressigsäure angesäuert. Trichloressigsäure ist unter diesen Bedingungen dazu in der Lage, Merocyanin zu protonieren, wodurch sich sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektrum der Lösung verschieben [85].

Bei weitergehender Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 365 \text{ nm}$, kehrt die Fluoreszenz an den Stellen, an denen sie mit der anderen Wellenlänge gelöscht wurde, allmählich zurück.

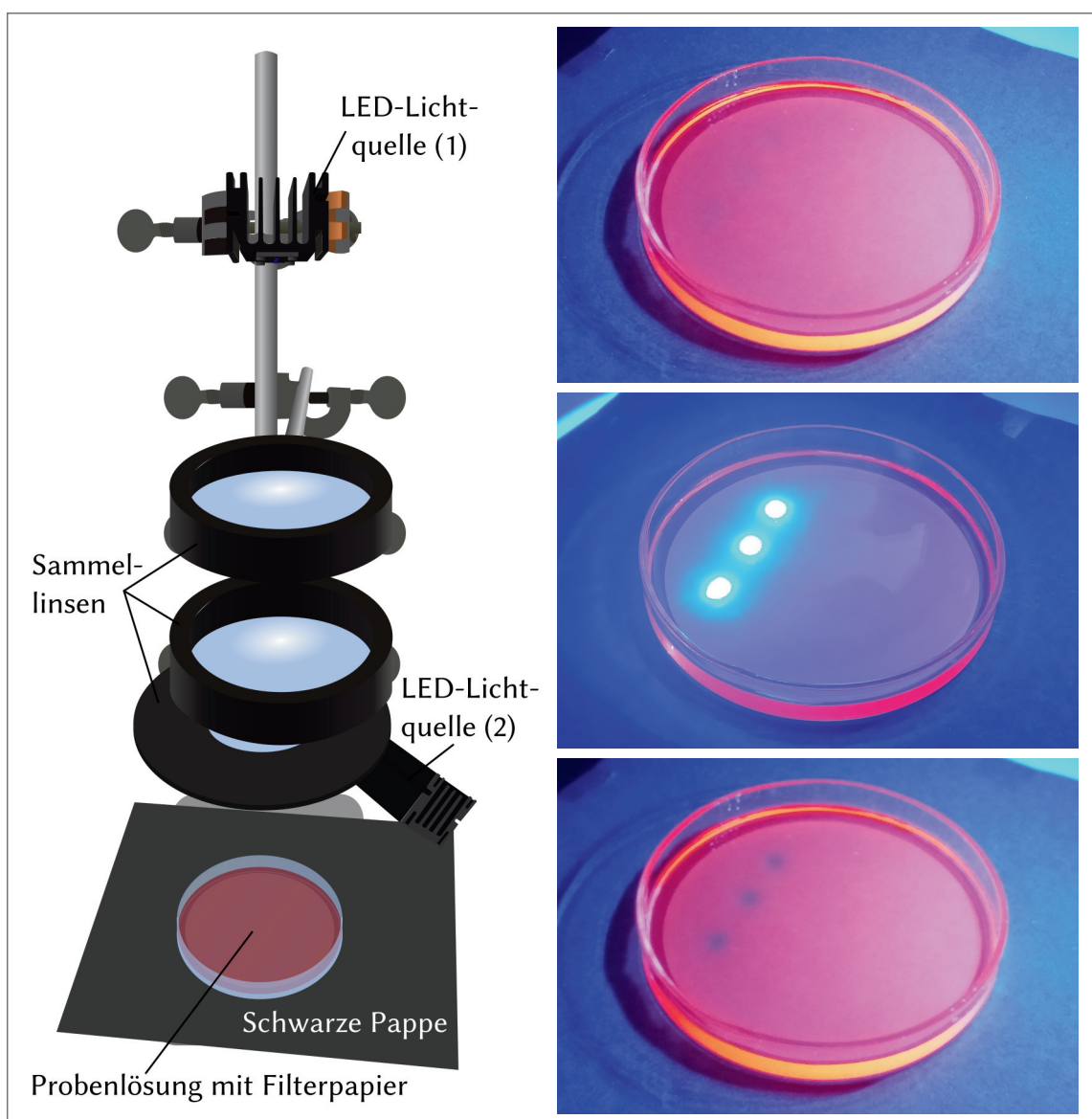


Abb. 43: Erstes RESOLFT-Modell und Ergebnisse. Links ist der schematische Aufbau abgebildet, rechts die Probenlösung vor Bestrahlung (oben), bei Bestrahlung (mitte) und nach Bestrahlung (unten). LED-Lichtquelle 1 sendet Licht, $\lambda = 450 \text{ nm}$ aus, LED-Lichtquelle 2 Licht, $\lambda = 365 \text{ nm}$. Die Probenlösung besteht aus Spiropyran, gelöst in Tetrahydrofuran, $c = 0,01 \text{ mol/L}$, angesäuert mit Trichloressigsäure, $c = 0,1 \text{ mol/L}$. Die rötlich-orange Färbung stellt sich nach ca. 10 Minuten Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 365 \text{ nm}$, ein.

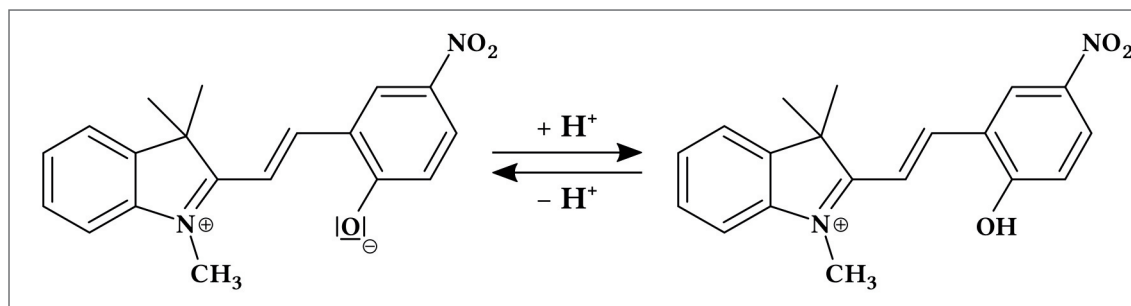


Abb. 44: Protonierung von Merocyanin.

3.5.2 Der „Donut“ im Fokus

Die verwendeten LED-Lichtquellen bestehen jeweils aus drei LEDs, die auf einen Kühlkörper montiert wurden. Da sich die LEDs nicht einzeln ansteuern lassen, ist es notwendig, zwei der LEDs auszublenden. Dies konnte mit einer Lochblende, die möglichst nah vor der Lichtquelle montiert wurde erreicht werden.

Um eine Intensitätsnullstelle im Lichtfleck zu erzeugen wurde eine runde Schablone in den Strahlengang eingebracht und zur besseren Fokussierung wurde das neue Modell-Experiment auf einer optischen Bank montiert.

Als Behälter für die Probenlösung wurde eine dünne Dünschicht-Chromatographie-Kammer eingesetzt, sodass diese im neuen Aufbau ebenfalls bestrahlt werden konnte.

Der Nachteil einer flüssigen Probe zeigte sich beim ersten Bestrahlen: Zwar wird die rötliche Fluoreszenz eines Teils der Probenlösung in Form eines Ringes gelöscht, aber diese „Dunkelstellen“ verliefen nach oben (vgl. Abb. 46).

Die direkte Lösung für dieses Problem war es, das Merocyanin in eine feste Matrix einzubinden (vgl. Kapitel 3.4.1 Photochromie von Spiropyran in Feststoffen).

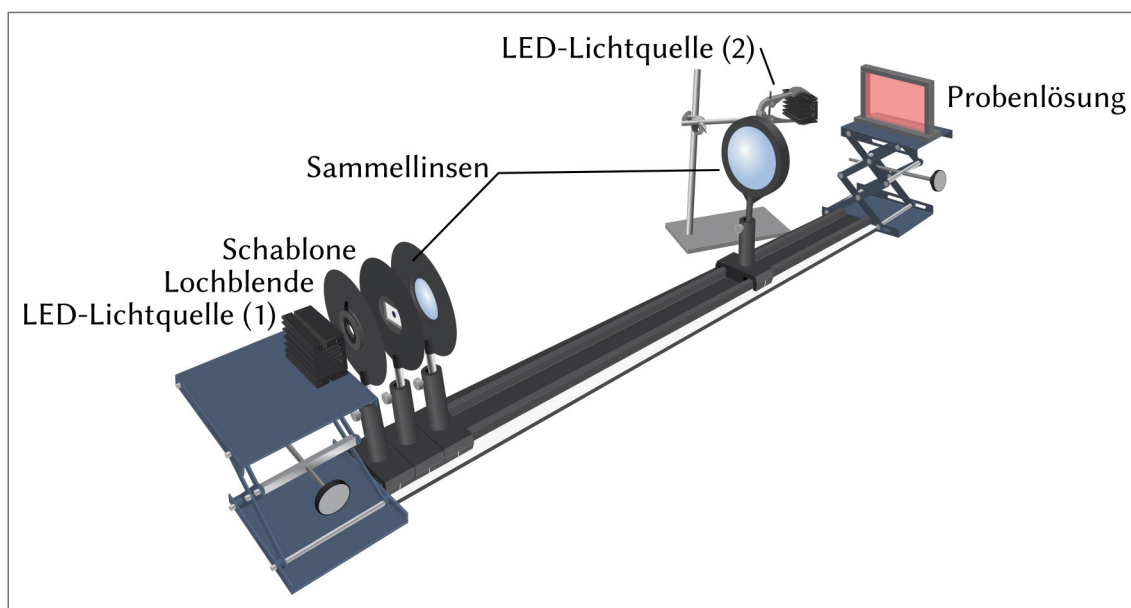


Abb. 45: RESOLFT-Modell auf einer optischen Bank. Die LED-Lichtquellen emittieren Licht, $\lambda = 365 \text{ nm}$ (1), bzw. $\lambda = 450 \text{ nm}$ (2). Die Probenlösung ist eine mit Trichloressigsäure angesäuerte Spiropyran-Lösung in Tetrahydrofuran. Die Schablone ist ein rundes Stück Papier, dass auf einer PET-Folie fixiert wurde.

Hierbei erwies sich die Kombination aus Einbetten des Spiropyrans in PMMA mit der Zugabe von Trichlor-essigsäure als die Probe, bei der die Fluoreszenzlöschung am besten sichtbar gemacht werden konnte (vgl. Abb. 47).

Desweiteren erwies es sich als vorteilhaft, keinen Hintergrund zu haben, da die dadurch entstehende Streustrahlung die Fluoreszenz der Probe so sehr überlagerte, dass das menschliche Auge den Unterschied kaum noch wahrnehmen konnte.

Ein Nachteil der untersuchten Probe war, dass die gelöschte Fluoreszenz nur sehr langsam zurückkehrt. Ein ähnliches Verhalten konnten J.T.C. Wojtyk et al. in Aceton bei Ansäuren mit Trifluoressigsäure beobachten: Je höher die Konzentration der eingesetzten Säure war, desto langsamer fand die Umwandlung von Spiropyran in die protonierte Merocyaninform statt [86].

Als Ursache beschreiben J.T.C. Wojtyk et al. die Protonierung des Spiropyrans am Stickstoff-Atom. Das freie Elektronenpaar steht durch die Protonierung nicht mehr zur Ringöffnung zu Verfügung, wodurch diese gehemmt wird [86]. Diese Erklärung deckt sich mit der von M.Sakuragai et al. [78], die ebenfalls saure Abbauprodukte als dafür, dass weniger Merocyanin gebildet wird, verantwortlich anführen (vgl. auch Kapitel 3.4.1).

In den Versuchen, das bisherige Modell-Experiment weiter zu optimieren, wurde nicht nur die Komposition der Proben geändert, sondern es wurde auch die Anregung bei verschiedenen Wellenlängen erprobt.

Im Fall der oben erwähnten Probe ergab es nur Sinn, kürzerwelliges Licht zu testen. Die Lichtquelle mit der nächst kürzeren Wellenlänge erzeugte Licht mit $\lambda = 254 \text{ nm}$. Da Licht dieser Wellenlänge zum einen dazu in der Lage ist, Ozon zu erzeugen und zum anderen der menschliche Körper diesem Licht nicht dauerhaft ausgesetzt sein sollte, wurde ein Teil der Apparatur so modifiziert, dass eine Anregung der Probe durch diese Lichtquelle auch über einen etwas längeren Zeitraum gefahrlos möglich war (vgl. Abb. 48).

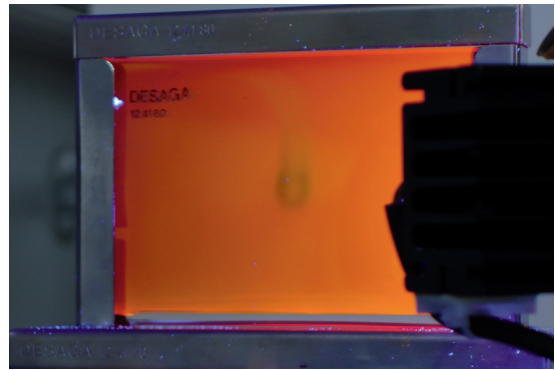


Abb. 46: Laufender Ring bei einer flüssigen Probe im RESOLFT-Modell.

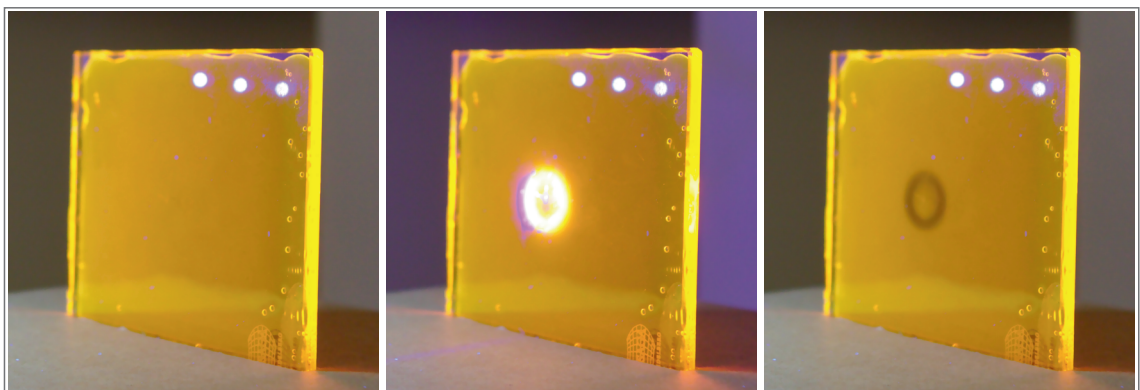


Abb. 47: Erfolgreiche RESOLFT-Probe. Probe vor Bestrahlung (links), bei Bestrahlung (Mitte) und nach Bestrahlung (rechts). Die Fluoreszenz der Probe wird mit Licht, $\lambda = 365 \text{ nm}$, angeregt, und mit Licht, $\lambda = 450 \text{ nm}$ gelöscht. Bei der Probe wurde angesäuertes Merocyanin in PMMA eingebettet.

Bei Bestrahlung durch die UV-Lampe fällt auf, dass die Schicht nun grün anstatt gelb-orange fluoresziert (vgl. Abb. 49).

Die gelb-orangene Fluoreszenz entspricht einem Emissionsmaximum bei $\lambda \approx 580$ nm. Eine grüne Emission entspricht einem Emissionsmaximum im Bereich von $\lambda = 535 \pm 35$ nm.

Eine Messung der entsprechenden Fluoreszenz im Fluoreszenzspektrometer mit Anregungswellenlänge $\lambda = 254$ nm war nicht möglich, da im grünen Bereich bei $\lambda = 508$ nm ein starker Peak (zweite Beugungsordnung des Monochromators) jegliches Signal überlagerte.

Bei der UV-Lichtquelle handelt es sich um eine Quecksilberdampfampe, die eine Hauptemissionsbande bei $\lambda_1 = 254$ nm aufweist. Weitere zu bemerkende Emissionsmaxima im UV-VIS-Bereich liegen bei $\lambda_2 = 365$ nm, $\lambda_3 = 405$ nm, $\lambda_4 = 436$ nm und $\lambda_5 = 546$ nm [87].

Da die Emissionsmaxima λ_1 bis λ_4 von der Folie absorbiert werden, überlagert die grüne Emissionsbande der Lichtquelle jegliche Emission der Folie und sie erscheint bei diesem Aufbau grün (vgl. Diagr. 23).

Wird die Schicht mit einer LED-Lichtquelle, $\lambda = 450$ nm bestrahlt, wird das protonierte Merocyanin zu Spiropyran umgewandelt und die blauen Banden scheinen durch (vgl. Abb. 50).

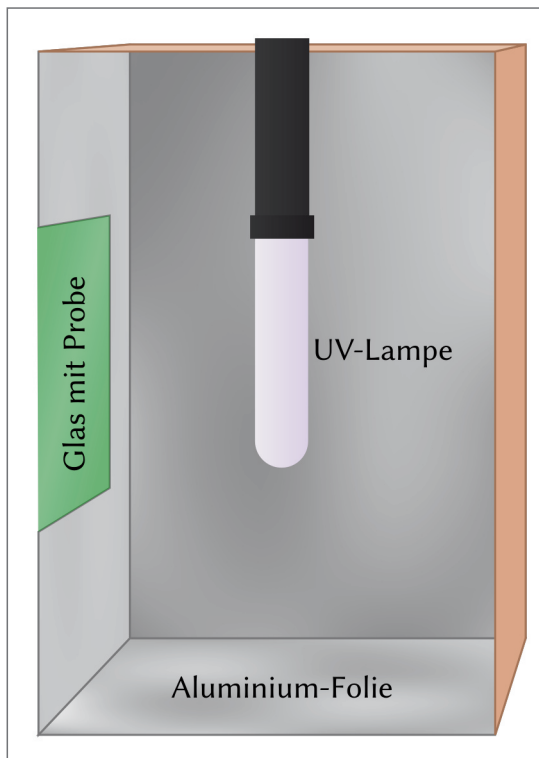


Abb. 48: Skizze der UV-Bestrahlungskammer mit Probenfenster

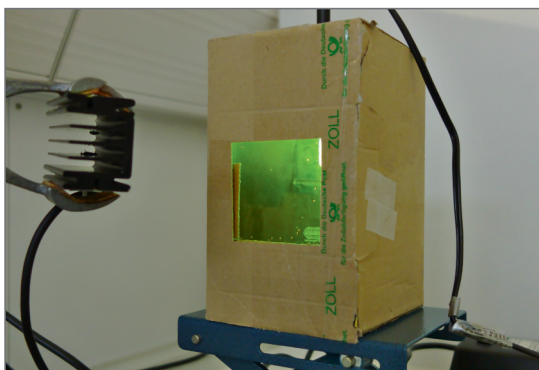
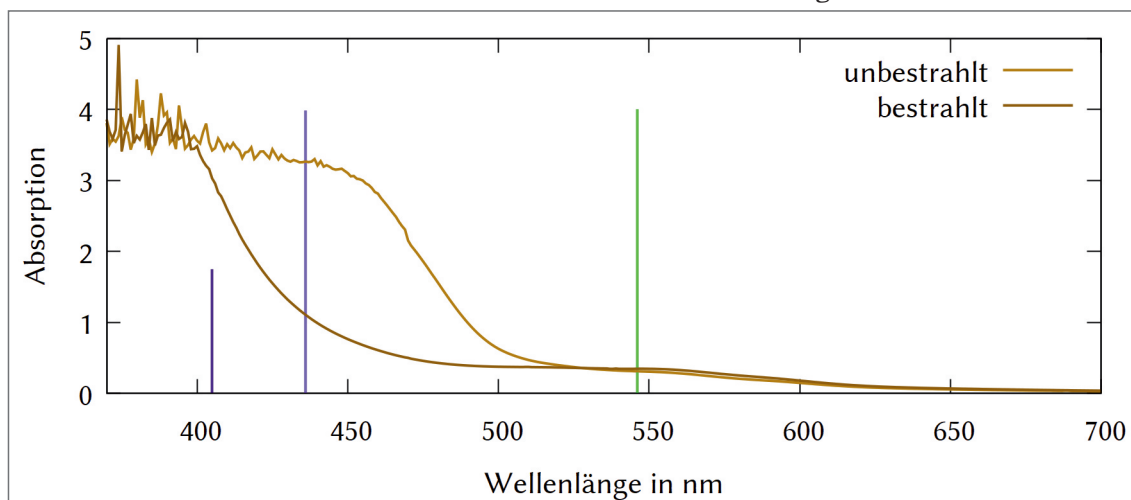


Abb. 49: Grün erscheinende Probe bei Bestrahlung mit UV-Licht, $\lambda = 254$ nm



Diagr. 24: Absorptionsspektren der PMMA-Folie mit protoniertem Merocyanin vor und nach Bestrahlung mit blauem Licht, $\lambda = 450$ nm. Die vertikalen Linien bei $\lambda = 405$ nm, $\lambda = 436$ nm und $\lambda = 546$ nm repräsentieren die Emissionslinien der Quecksilberdampfampe.

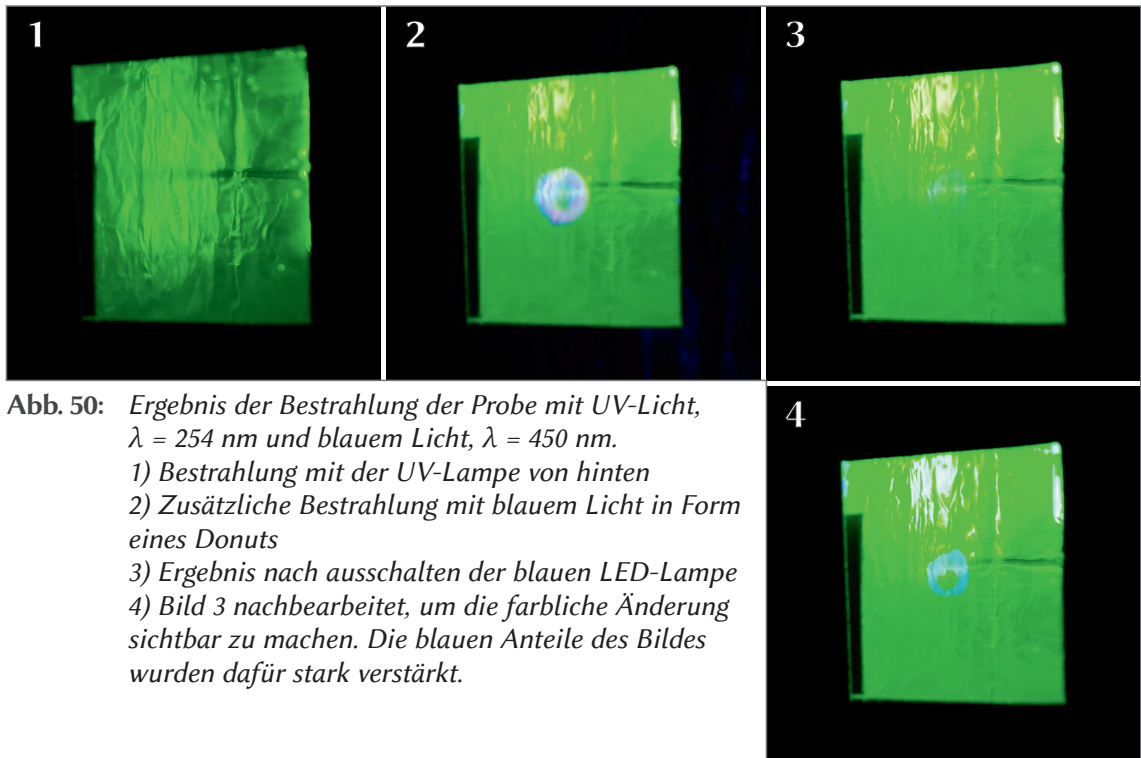


Abb. 50: *Ergebnis der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht, $\lambda = 254\text{ nm}$ und blauem Licht, $\lambda = 450\text{ nm}$.*
 1) *Bestrahlung mit der UV-Lampe von hinten*
 2) *Zusätzliche Bestrahlung mit blauem Licht in Form eines Donuts*
 3) *Ergebnis nach ausschalten der blauen LED-Lampe*
 4) *Bild 3 nachbearbeitet, um die farbliche Änderung sichtbar zu machen. Die blauen Anteile des Bildes wurden dafür stark verstärkt.*

Da die Farbänderungen kaum zu erkennen waren, wurde die Box mit schwarzer Pappe ausgekleidet, um besseren Kontrast für Auge und Kamera zu gewährleisten. Bei Wiederholung des Versuchs mit der selben Folie konnte festgestellt werden, dass die Folie nur noch schwach photochrom war.

Eine weitere Untersuchung zeigte, dass die Folie ihre photochromen Eigenschaften verloren hatte. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Photodegradation des Merocyanins stark ausgeprägt.

3.5.3 Optimierungen und Rückkehr zum vertikalen Aufbau

Beim Zusammenstellen der Apparatur in 3.5.2 fiel auf, dass die Verwendung einer Schablone nicht notwendig war. In der Mitte des Lichtflecks entstand eine Intensitäts-Tiefstelle.

Als Ursache für diese Tiefstelle wurde die sphärische Abweichung bei optischen Linsen ausgemacht. Bei der *sphärischen Abweichung* kommt es gerade im Randbereich von Linsen zu Bereichen, in denen das abgebildete Objekt (hier eine Lichtquelle) unscharf dargestellt wird. Das von der Linse gelenkte Licht wird z. B. im Randbereich stärker gebrochen, so dass dieses an einem anderen Punkt zusammengeführt wird als das eigentliche Bild [88].

Dieser Faktor wird dadurch erhöht, dass sich die LED-Lichtquelle näher an der ersten Sammellinse befindet als deren Brennweite. Im konkreten Beispiel des aufgebauten RESOLFT-Modells ergibt die Position der LED-Lichtquelle, dass für einen Betrachter der Linse, die dahinter liegende Lichtquelle weiter von der Linse entfernt wäre als es in Wahrheit der Fall ist (roter Punkt auf der LED-Lichtquelle in Abb. 51). Das Licht wird durch die Linse gestreut.

Für die zweite Linse ist diese virtuelle Lichtquelle ebenfalls weniger weit entfernt als die Brennweite dieser Linse. Dies resultiert in einer weiteren virtuellen Lichtquelle, die durch den roten Punkt am linken Rand der Abbildung symbolisiert

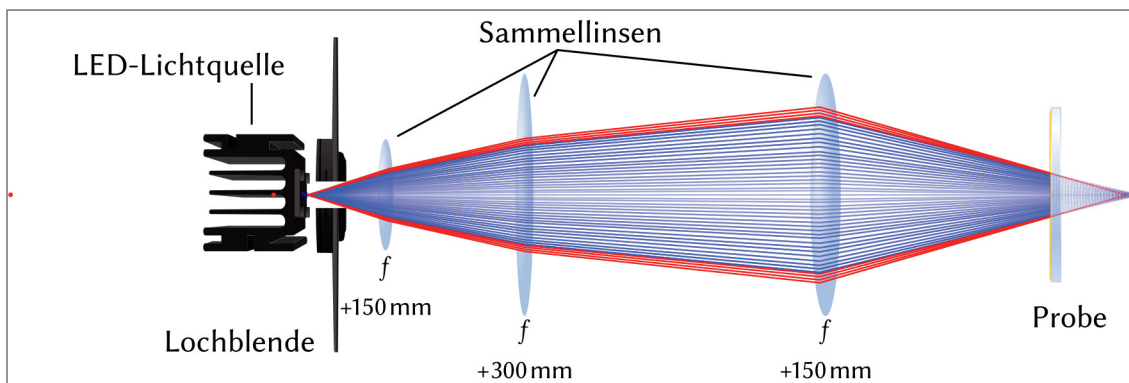


Abb. 51: Schematische Darstellung der geometrischen Optik im RESOLFT-Modell-Experiment. Die blauen Linien gehen von perfekten Linsen aus, die roten Linien zeigen einen Bereich stärkerer Brechung. Die Linsen sind mit ihren Brennweiten f bezeichnet.

wird. Erst die dritte Linse vereinigt das Bild auf einen scharfen Punkt, der jedoch hinter der Probe liegt (roter Punkt ganz rechts in der Abbildung).

Werden die Lichtstrahlen im Randbereich der Linsen stärker gebrochen, so entsteht ein kreisrunder Bereich, in dem es zu einer erhöhten Intensität kommt, während in der Mitte ein Bereich „normaler“ Intensität übrig bleibt (vgl. rot gefärbte Strahlen in Abb. 51).

Dies wurde in einem vertikalen Aufbau ausgenutzt - der vertikale Aufbau wurde gewählt, weil dieser in einem Modell eher mit einem typischen (Licht-)Mikroskop verknüpft werden kann, als der horizontale Aufbau in Abschnitt 3.5.2.

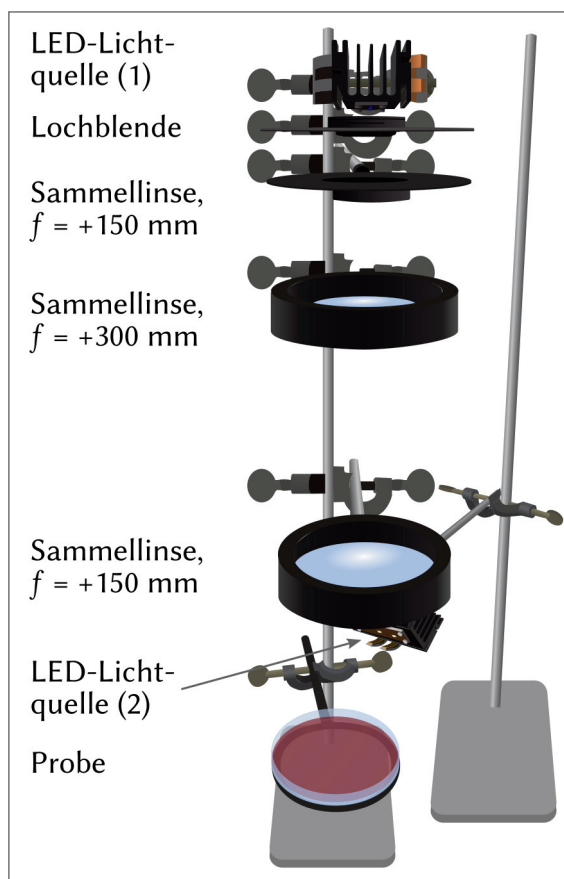
Als Proben wurde zum einen eine Spiropyran-Lösung in Ethylenglykol und zum anderen die bereits in Abschnitt 3.5.2 erprobte PMMA-Folie mit Trichloressigsäure und Spiropyran eingesetzt. Abbildung 52 zeigt den Aufbau mit der Ethylenglykol-Lösung.

Für die Platte mit dem festen Film wurde eine dünne Glasscheibe auf den als Probenhalter fungierenden Ring gelegt.

Bei Bestrahlung der festen Probe wurde ersichtlich, dass die Probe in diesem Bereich eine nochmals stärkere Fluoreszenz zeigt, die mit der Zeit in diesem Bereich nachlässt (Abb. 53).

Bei Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 450 \text{ nm}$, konkurrieren Photoisomerisierung und Fluoreszenz miteinander bis alle protonierten Merocyanin-Moleküle in Spiropyran umgewandelt wurden. Ab diesem Zeitpunkt existiert in dem bestrahlten Bereich keine Spezies, die das Licht dieser LED absorbiert.

Abb. 52: RESOLFT-Modell. Die Anordnung der Linsen erzeugt ein Art „Donut“. Die obere LED-Lichtquelle (1) emittiert blaues Licht, $\lambda = 450 \text{ nm}$, die untere UV-Licht, $\lambda = 365 \text{ nm}$.



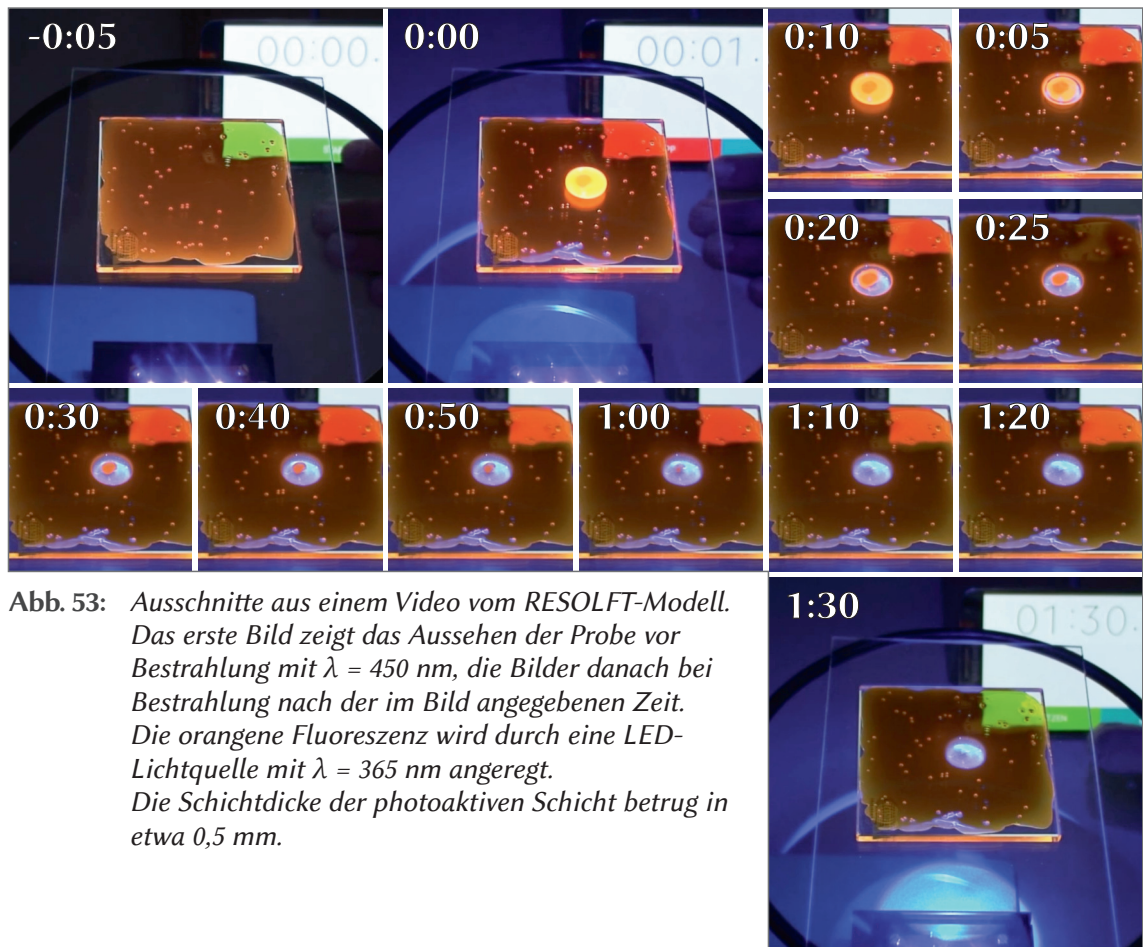


Abb. 53: Ausschnitte aus einem Video vom RESOLFT-Modell. Das erste Bild zeigt das Aussehen der Probe vor Bestrahlung mit $\lambda = 450 \text{ nm}$, die Bilder danach bei Bestrahlung nach der im Bild angegebenen Zeit. Die orangene Fluoreszenz wird durch eine LED-Lichtquelle mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ angeregt. Die Schichtdicke der photoaktiven Schicht betrug in etwa $0,5 \text{ mm}$.

3.5.4 Diskussion der Ergebnisse des RESOLFT-Modellexperiments

Bei schwacher Intensität (d.h. ein Abstand von mindestens 10 cm) der UV-LED, $\lambda = 365 \text{ nm}$, bildet sich allmählich die orange Fluoreszenz der Probe zurück. Die entsprechende Färbung kehrt jedoch auch zurück, wenn die Probe im Dunkeln gehalten wird.

Bei starker Intensität des eingestrahnten UV-Lichts (d.h. ein Abstand von ca. $1 - 2 \text{ cm}$) kehrt zwar die orangene Farbe zurück, jedoch wird bei Bestrahlung anstatt orangem Licht grünliches Licht emittiert. Diese Änderung in der Fluoreszenz ist ein Zeichen dafür, dass das eingebettete Spiropyran, bzw. protonierte Merocyanin photochemisch abgebaut wurde. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Probe auch nicht mehr photochrom ist.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass bei Bestrahlung drei Prozesse miteinander konkurrieren: 1.) Die photochemische Umwandlung von protoniertem Merocyanin zu Spiropyran und umgekehrt, 2.) die Photodegradation von Spiropyran bzw. Merocyanin zu einem (oder mehreren) unbekannten Stoff(en) X und 3.) die Desaktivierung der nach Bestrahlung angeregten Moleküle durch Fluoreszenz.

Die thermische Umwandlung von Spiropyran zu protoniertem Merocyanin wird nach [86] mit einer sauer katalysierten Ringöffnung beschrieben, sofern das Proton nicht am freien Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms angreift [86], sondern an dem Sauerstoff-Atom des Benzopyran-Rings (vgl. Abb. 54).

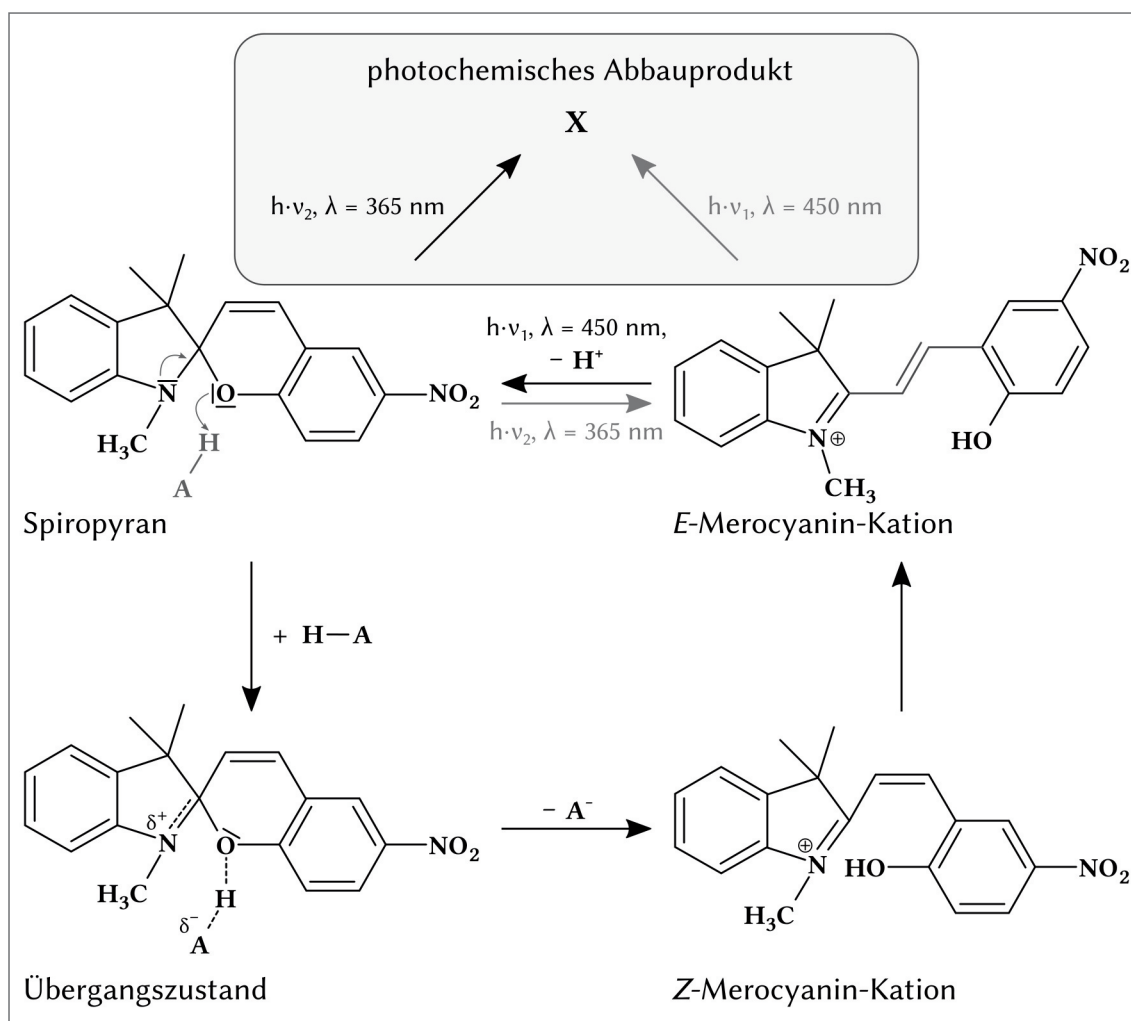
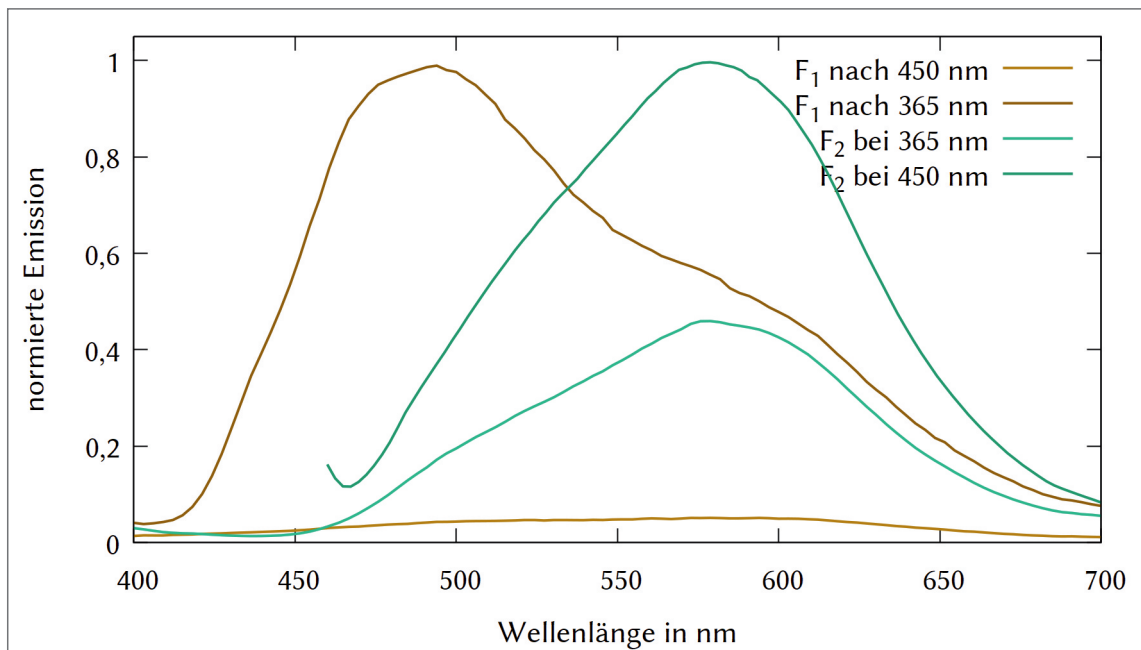


Abb. 54: Mögliche Reaktionspfade des Spiropyrans in der PMMA-Probe mit zugesetzter Trichlor-essigsäure. Der Pfad über die Säure (unten) wurde nach [86] übernommen, der obere Teil des Schemas wird aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit postuliert.

Aus den Experimenten dieser Arbeit geht hervor, dass das gebildete Merocyanin-Kation durch Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 450 \text{ nm}$, vermutlich wieder in Spiropyran umgewandelt werden kann. Die gegenseitige Richtung scheint hingegen vorzugsweise thermisch zu erfolgen.

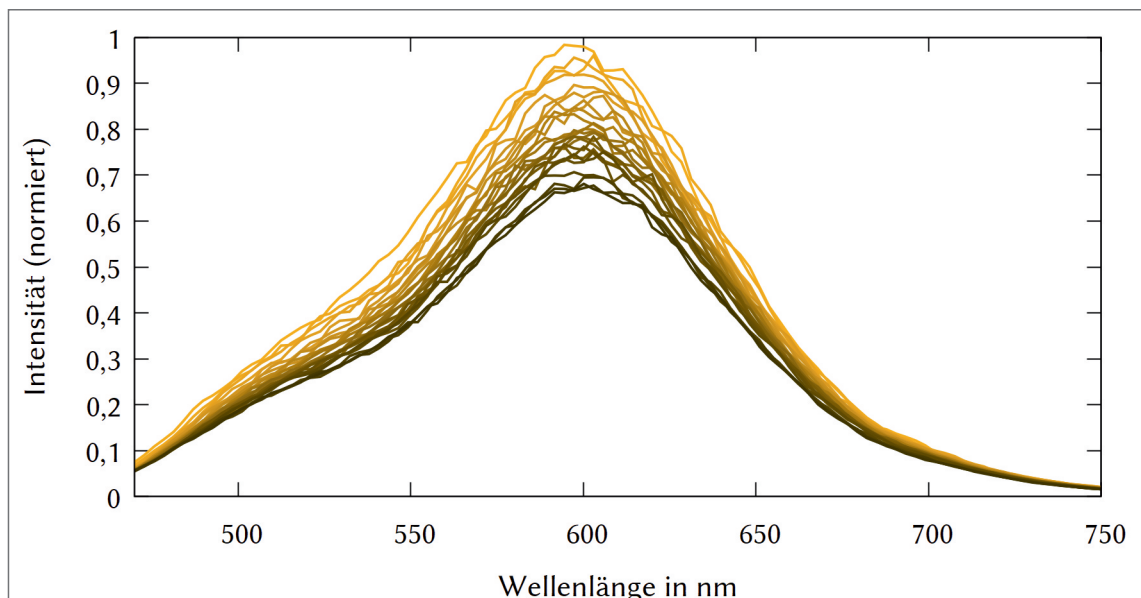
Bei Bestrahlung mit $\lambda = 450 \text{ nm}$ scheint hingegen vorzugsweise Spiropyran gebildet zu werden. Dies wurde durch eine Zyklus-Messung nachgewiesen: Im Fluoreszenzspektrometer wurde das Emissionsspektrum einer solchen Probe bei Anregung mit $\lambda = 450 \text{ nm}$ mehrmals hintereinander aufgenommen. Da die Fluoreszenz mit der photochemischen Umwandlung in Spiropyran konkurriert, ist es möglich, zumindest grob, die Abnahme der fluoreszierenden Merocyanin-Spezies zu verfolgen (vgl. Diagr. 26).

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität folgt dabei einer Reaktion erster Ordnung (vgl. Diagr. 27), welche, da sie nicht das Niveau des Grundrauschens erreicht, auch die Einstellung eines photostationären Gleichgewichts impliziert: Bei Erreichen des Gleichgewichts wird im gleichen Maße fluoreszierendes Merocyanin durch Bestrahlung abgebaut wie es über den in Abb. 54 beschriebenen säurekatalysierten Weg thermisch gebildet wird.

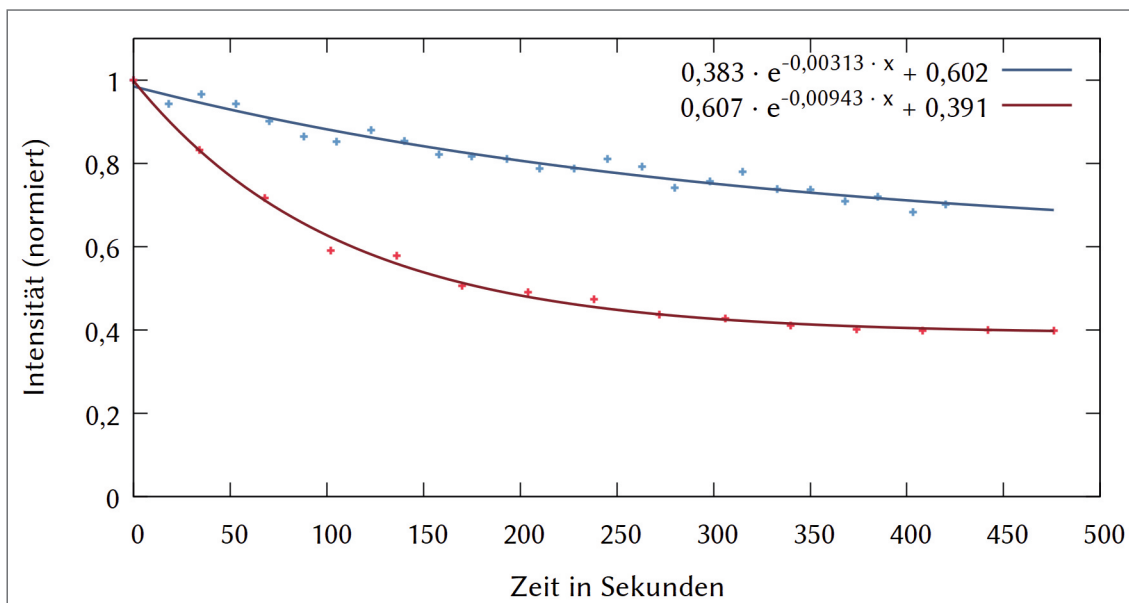


Diagr. 25: Emissionsspektren von zwei Probenfolien PMMA\MEH⁺. Die Spektren einer Folie sind gegeneinander normiert. Die unterste, gelbe Kurve wurde bei der Anregungswellenlänge 365 nm einer Folie (F₁) aufgenommen, die zuvor länger (ca. 30 Sekunden) mit $\lambda = 450$ nm bestrahlt und dabei fast vollständig entfärbt wurde. Die obere, braune Kurve mit $\lambda_{\max} \approx 439$ nm wurde anschließend mit der gleichen Probe, nach Bestrahlung mit einer LED-Lichtquelle bei $\lambda = 365$ nm aufgenommen. Die Probe F₁ war danach nicht mehr schaltbar.

Zum Vergleich wurde das Emissionsspektrum einer Probenfolie gleicher Zusammensetzung (PMMA\MEH⁺) bei Anregung mit $\lambda = 365$ nm aufgenommen (untere, grüne Kurve mit $\lambda_{\max} \approx 579$ nm). Die obere, grüne Kurve, $\lambda_{\max} \approx 579$ nm, wurde bei Anregungswellenlänge 450 nm aufgenommen.



Diagr. 26: Emissionsspektren einer Probenfolie aus protoniertem Merocyanin in PMMA bei Anregung mit $\lambda = 450$ nm. Es wurden 25 Spektren aufgenommen. Die Aufnahme eines Spektrums dauerte ca. 17,5 Sekunden. Die Spektren sind auf den höchsten Messwert des ersten Spektrums normiert.



Diagr. 27: Verlauf der Emissionsintensitäten zwei verschieden dicker Probenfolien bei $\lambda = 600 \text{ nm}$. Die oberen, blauen Werte gehören zu den Emissionsspektren aus Diagr. 25, die unteren, roten Werte zu einer zweiten wesentlich dünneren Folie.

3.5.5 Dicke Probenfolie versus dünne Probenfolie

Wird nur Merocyanin in PMMA eingeschlossen, so zeigen Fluoreszenzmessungen dieser Probe signifikante Unterschiede in ihrem Verhalten bei längerem Bestrahlen.

Für dieses Beispiel wurde eine Folie aus PMMA mit eingebettetem Spiropyran bzw. Merocyanin zum einen durch Rakeln auf eine PET-Folie aufgetragen und zum anderen per Spincoating auf die Glas-Seite eines Glas-Substrats aus FTO-Glas.

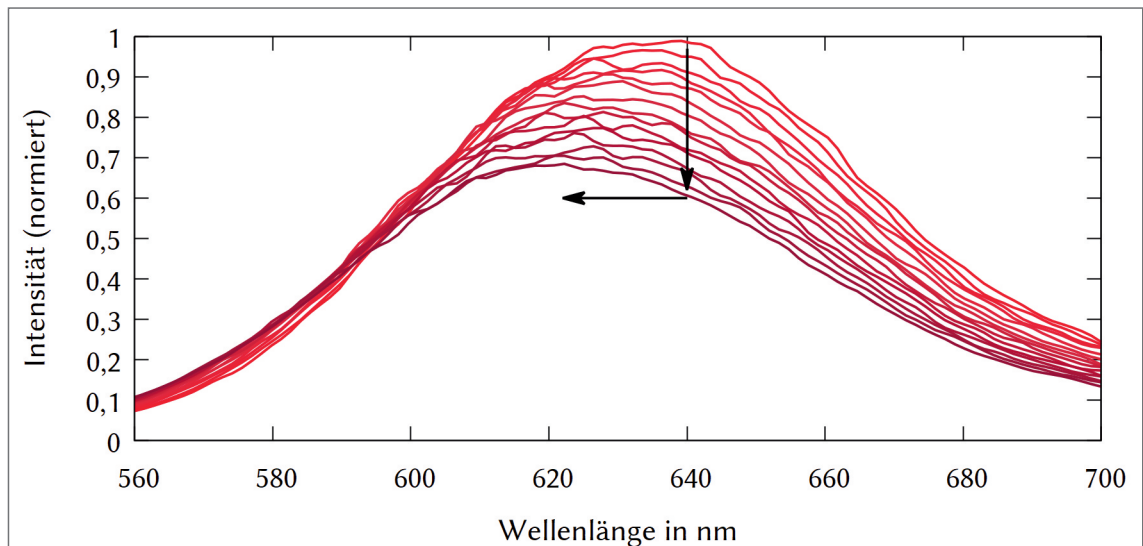
Die per Rakeln aufgetragene Schicht hatte, nach Abzug der PET-Foliendicke, eine Dicke im Bereich von 0,05 mm, und wird im Folgenden als „dicke Folie“ bezeichnet. Die per Spincoating aufgetragene Schicht war mit unter 0,01 mm wesentlich dünner und wird im Folgenden als „dünne Folie“ bezeichnet.

Beide Folien wurden aus der selben Probenlösung hergestellt, daher kann angenommen werden, dass die Zusammensetzung der Folien gleich ist. Desweiteren sind sowohl die PET-Folie als auch die Glas-Seite des FTO-Glases für die verwendeten Chemikalien chemisch inert. Somit kann als Unterschied nur noch die Dicke der Folien in Betracht gezogen werden.

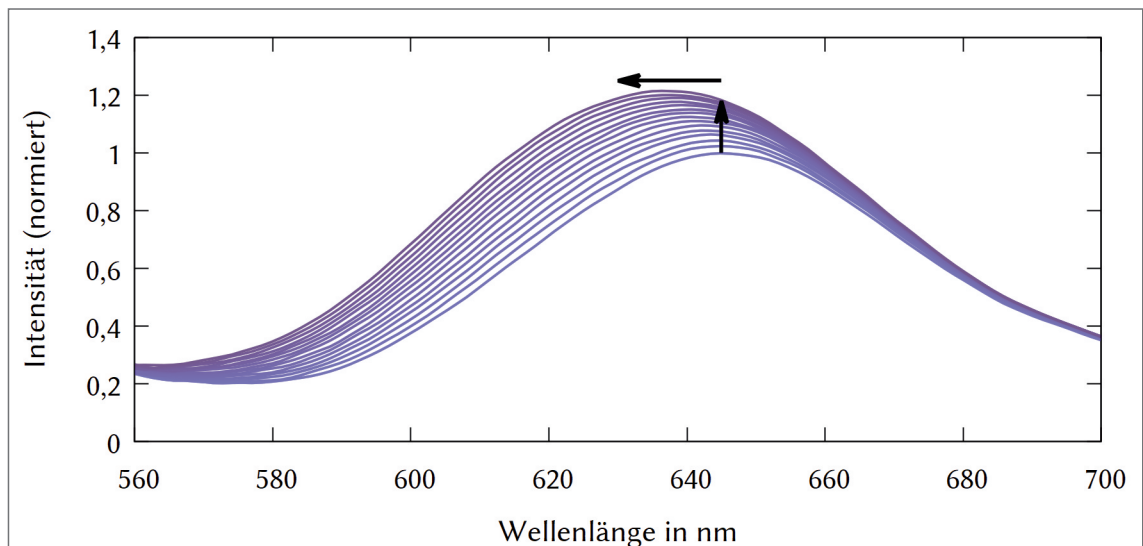
Der Verlauf der Stärke der Emissionsintensitäten über mehrere Zyklen ist jedoch überraschend: Die Intensität der Fluoreszenz bei Anregung mit $\lambda = 530 \text{ nm}$ der dünnen Folie nahm über die Zeit ab (vgl. Diagr. 27 und 29), ein Indikator dafür, dass das Merocyanin photochemisch abgebaut wird. Die Intensität der Fluoreszenz der dicken Folie bei Anregung mit der gleichen Wellenlänge nahm hingegen zu (vgl. Diagr. 29 und 30).

Da die besagte Wellenlänge in der entsprechenden Umgebung nur Merocyanin anregen kann (vgl. Diagr. 20), wird kein neues Merocyanin gebildet. Die Kurvenverläufe lassen sich dennoch einfach mit Hilfe von zwei Annahmen erklären:

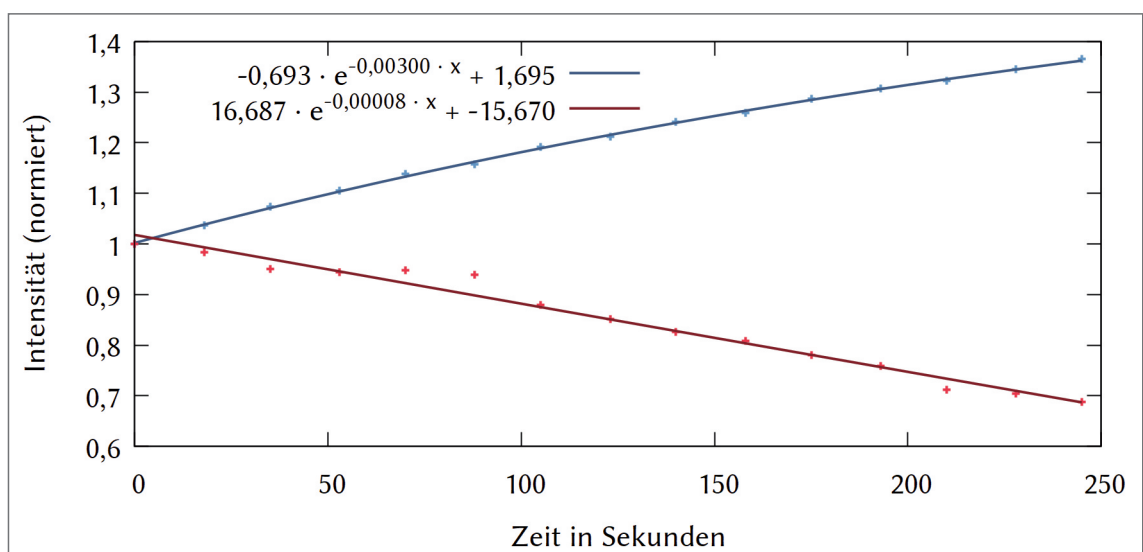
A) Wird das Merocyanin angeregt, so entsteht neben Spiropyran ein photochemisches Abbauprodukt, das eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als



Diagr. 28: Emissionsspektren einer „dünnen“ Probenfolie ($< 0,01$ mm) aus Merocyanin in PMMA bei Anregung mit $\lambda = 530$ nm über 15 Zyklen.



Diagr. 29: Emissionsspektren einer „dicken“ Probenfolie (ca. 0,05 mm) aus Merocyanin in PMMA bei Anregung mit $\lambda = 530$ nm über 15 Zyklen.



Diagr. 30: Verlauf der auf den ersten Messwert normierten Emissionsintensitäten bei $\lambda = 630$ nm einer dicken (blau) und einer dünnen (rot) Probenfolie über 15 Zyklen.

Merocyanin aufweist und dessen Emissionsmaximum im Vergleich zu dem von Merocyanin hypsochrom verschoben ist.

B) Innerhalb der dünnen Folie werden stets alle Merocyanin-Moleküle angeregt, in der dicken Folie können daher nach dem photochemischen Abbau der ersten Moleküle noch weitere angeregt werden.

In einem fiktiven Modell gelte folgendes:

1. Sei a die Rate mit der Merocyanin zu Spiropyran umgewandelt wird,
2. sei b die Rate mit der Merocyanin in die unbekannte Spezies X umgewandelt wird,
3. sei Φ_{ME} die Fluoreszenzquantenausbeute von Merocyanin,
4. sei Φ_X die Fluoreszenzquantenausbeute der unbekannten Spezies X,
5. sei I_{Anr} die Intensität der Anregungsstrahlung – es kann vereinfacht angenommen werden, dass jedes Photon dieser Strahlung ein Molekül anregt – und
6. sei $I_F(Z)$ die Intensität der Fluoreszenz bei Bestrahlungszyklus Z .

Bei Bestrahlung im ersten Zyklus ergibt sich dann folgendes:

$$I_F(0) = I_{Anr} \cdot \Phi_{ME}$$

Nach der ersten Bestrahlung nimmt die Anzahl an fluoreszierenden Merocyanin-Molekülen ab, gleichzeitig nimmt die Anzahl an fluoreszierenden Molekülen der Spezies X zu.

Die Anzahl der Merocyanin-Moleküle nimmt dabei in zweierlei Hinsicht ab: Zum einen wird Spiropyran zurückgebildet, welches bei der anregenden Wellenlänge nicht absorbiert, also auch nicht fluoresziert, und zum anderen werden Moleküle der Spezies X gebildet, welche wiederum fluoresziert.

Ist die Anzahl der Moleküle ME größer als die Anzahl der Moleküle die durch I_{Anr} angeregt werden, so gilt für die folgenden Zyklen (stark vereinfacht):

$$I_F(Z) = (I_{Anr} - Z \cdot I_{Anr} \cdot b) \cdot \Phi_{ME} + Z \cdot I_{Anr} \cdot b \cdot \Phi_X \quad (1)$$

Ist die Anzahl der angeregten Merocyanin-Moleküle ME jedoch kleiner oder gleich der Anzahl der anregenden Photonen, so gilt:

$$I_F(Z) = (I_{Anr} - Z \cdot I_{Anr} \cdot (a + b)) \cdot \Phi_{ME} + Z \cdot I_{Anr} \cdot b \cdot \Phi_X \quad (2)$$

Mit

$$\Phi_X = 2 \cdot \Phi_{ME}$$

$$a = 1,4 \cdot b$$

und

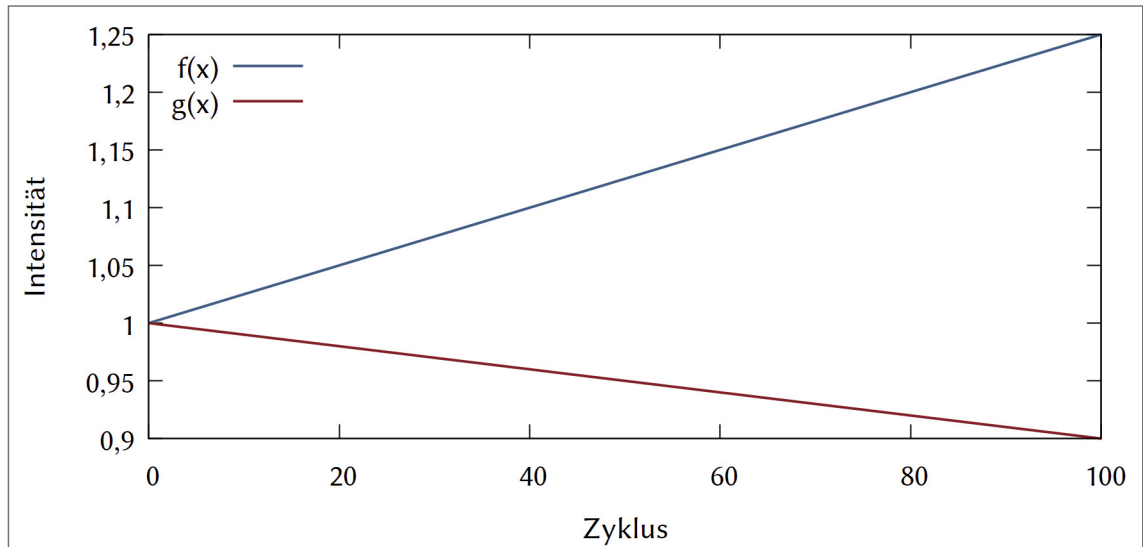
$$\Phi_{ME} = 0,01$$

$$b = 0,0025$$

ergibt sich, unabhängig von I_{Anr} ein vergleichbares Bild, wie in Diagr. 30. Dieses ist in Diagr. 31 dargestellt. Der Unterschied zwischen den oberen, blauen Linien in Diagr. 30 und Diagr. 31 lässt sich dadurch erklären, dass ein Teil der eingestrahnten Photonen durch Moleküle der Spezies X absorbiert werden und diese somit das noch vorhandene Merocyanin vor photochemischem Abbau schützen.

Um zu berücksichtigen, dass die Moleküle, die im vorherigen Zyklus entstanden sind, den photochemischen Abbau mindern, wird für die Abnahme der Anregungsstrahlung und für die Zunahme der Fluoreszenz durch Spezies X folgender Faktor eingefügt:

$$1 - ((Z - 1) \cdot b)$$



Diagr. 31: Verlauf der Intensitätskurven nach dem ersten Modell. $f(x)$ entspricht Gleichung (1) und $g(x)$ der Gleichung (2).

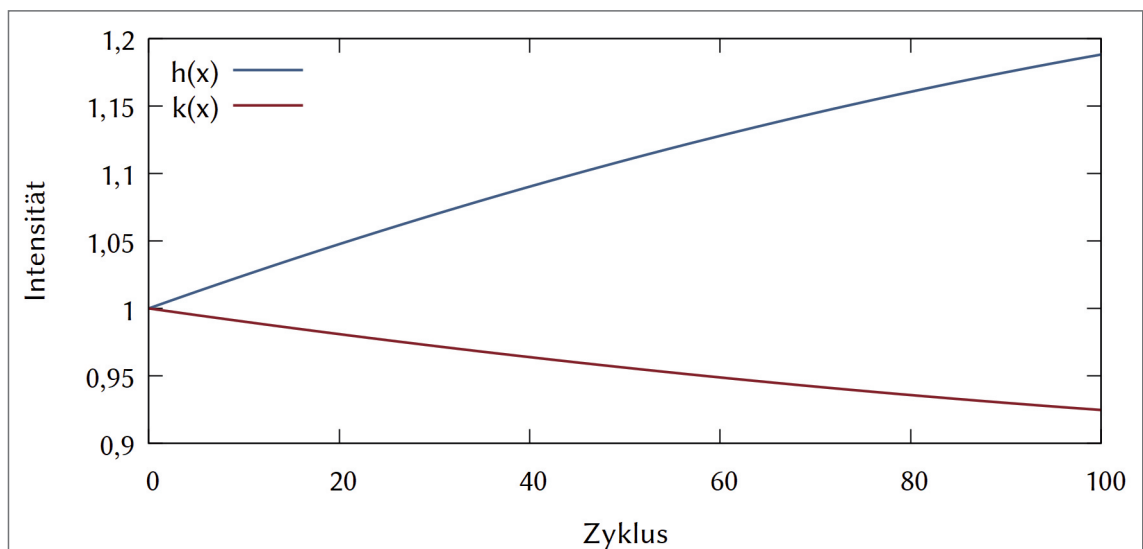
Ergänzen des Faktors in Gleichung (1) und Zusammenfassen der Terme ergibt

$$I_F(Z) = I_{Anr}((1 - Z \cdot (b - b^2(Z - 1))) \cdot \Phi_{ME} + Z \cdot (b - b^2(Z - 1)) \cdot \Phi_X) \quad (3)$$

Wird das selbe mit Gleichung (2) durchgeführt erhält man:

$$I_F(Z) = I_{Anr}((1 - ((b + 1)Z - bZ^2) \cdot (a + b)) \cdot \Phi_{ME} + Z \cdot (b - b^2(Z - 1)) \cdot \Phi_X) \quad (4)$$

Das Ergebnis beider Funktionen ist in Diagr. 32 graphisch dargestellt. Die Kurven verlaufen graphisch zwar ähnlich wie in Diagr. 30, die Ausmaße der Achsen zeigen jedoch sehr gut, dass das postulierte Modell weder besonders akkurat noch dass die angenommenen Werte für die Fluoreszenzquantenausbeuten und Umwandlungsraten der Realität entsprechen. Sie belegen dennoch, dass die Hypothese, die als Erklärung für die verschiedenen Verläufe der Fluoreszenzintensitäten bei Messung der dünnen bzw. dicken Folie aus Merocyanin eingebettet in PMMA eine mögliche Erklärung sein kann: Es wird neben Spiropyran (mindestens) eine weitere Spezies gebildet, die eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute hat als Merocyanin.



Diagr. 32: Verlauf der Intensitätskurven nach dem erweiterten Modell. $h(x)$ entspricht Gleichung (3) und $k(x)$ der Gleichung (4).

3.5.6 Fazit zu den RESOLFT-Untersuchungen

In den durchgeführten Untersuchungen wurde das Prinzip der RESOLFT-Methode reproduziert (vgl. Abb. 55):

- Das „Ausleselicht“ wird auf einen Donut fokussiert (Bild 4, Abb. 55).
- Die Probe fluoresziert an den Stellen, auf die das „Ausleselicht“ trifft [89] (Bild 5, Abb. 55).
- Die fluoreszenzaktive Spezies wird an den Stellen, auf die das „Ausleselicht“ trifft in eine bei dieser Wellenlänge nicht fluoreszenzaktive Spezies isomerisiert (Bild 6, Abb. 55) [89].
- Ein- und Ausschalten der Fluoreszenz verläuft über eine reversible Isomerisierung.

Es gibt jedoch auch wesentliche Unterschiede in der Funktionsweise:

- Beim RESOLFT-Verfahren wird die fluoreszierende Spezies der Probe in einem Bereich zuerst mit Licht erzeugt [89], im Modell bildet sich die fluoreszierende Spezies, das MEH^+ , thermisch in der gesamten angesäuerten Probe.
- Im RESOLFT-Verfahren wird zum Ausschalten der Fluoreszenz und zum anschließenden Auslesen die gleiche Wellenlänge verwendet, im Modell fanden zwei verschiedene Wellenlängen Anwendung.
- Im RESOLFT-Verfahren werden die Moleküle im Bereich von wenigen hundert Nanometern ein- und ausgeschaltet, im Modell ist der Donut hingegen ca. 1 cm groß.
- Die RESOLFT-Prozesse laufen in wenigen Millisekunden ab [89], die Prozesse im Modell benötigen, je nach Dicke der eingesetzten Probenfolie mehrere Sekunden.
- Beim RESOLFT-Verfahren werden schaltbare fluoreszierende Proteine eingesetzt [89], im Modell wird Spiropyran verwendet.
- Im RESOLFT-Verfahren wird die Fluoreszenz von einem Detektor wahrgenommen, und so ein computergestütztes Bild erzeugt, im Modell wird das Bild mit bloßem Auge wahrgenommen.

Die aufgezählten Unterschiede mindern die Aussagekraft des Modells nicht, da es sich bei Modellen stets nur um eine partielle Abbildung der Wirklichkeit handelt, die

"[...] im allgemeinen nicht alle Attribute des durch sie repräsentierten Originals, sondern nur solche, die den jeweiligen Modellerschaffern und/oder Modellbenutzern relevant scheinen" [90]

abbildet. Relevant für ein aussagekräftiges Modell zum RESOLFT-Verfahren, ist weder die verwendete Optik noch der verwendete Stoff der fluoresziert. Wichtig ist nach S. Hell vielmehr

"dass es bei der Auflösung darum geht, Dinge/Objekte zu trennen. Es geht darum, sie im Bild zu unterscheiden." [36]

Das Prinzip, wie es zu dieser Unterscheidung kommen kann, konnte im Modell abgebildet werden. Dabei ist auch gerade die Möglichkeit, es mit bloßem Auge erkennen zu können, dem Modell zuträglich.

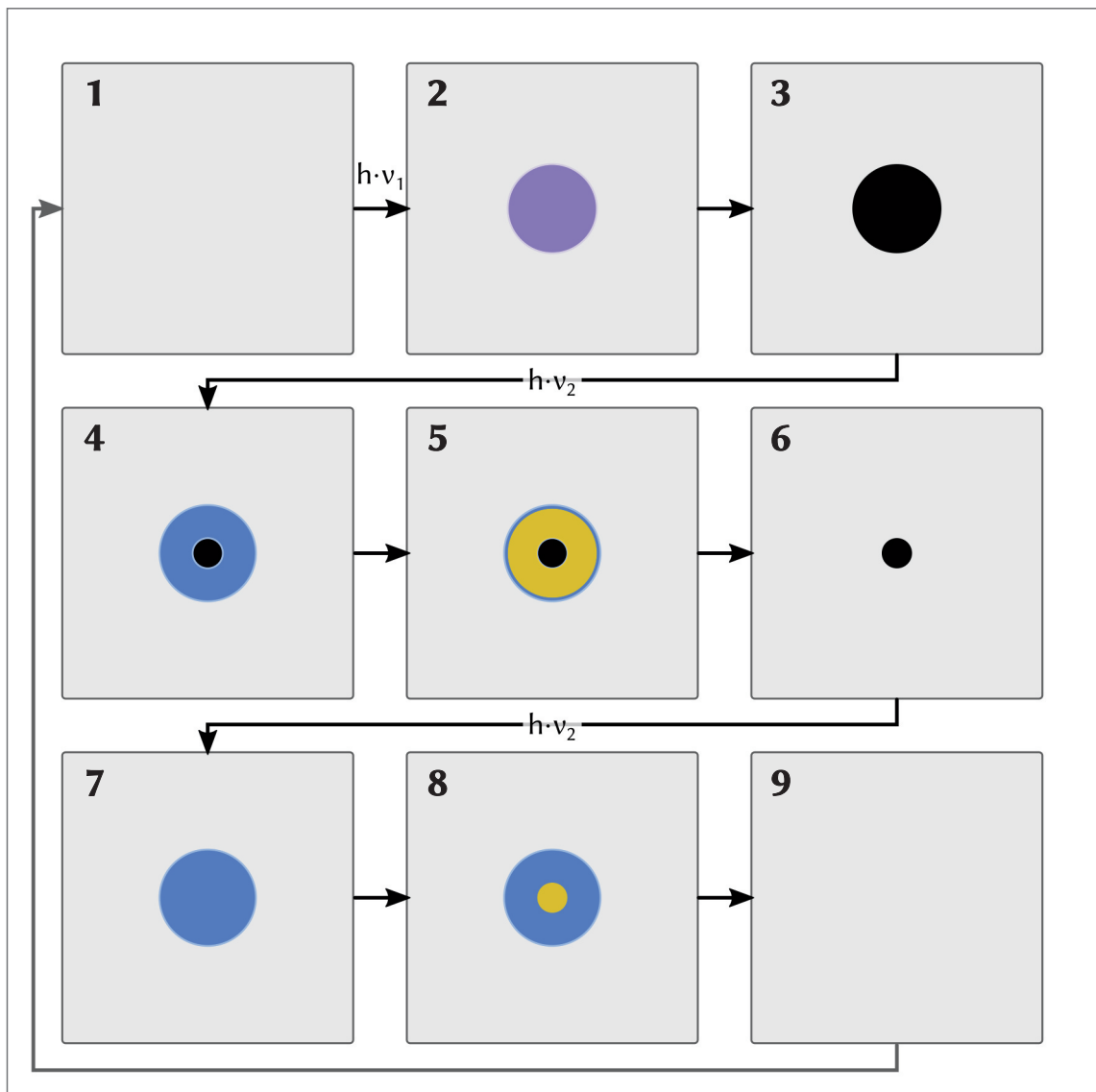


Abb. 55: Bildfolge zum Ablauf des RESOLFT-Bildgebungsverfahrens nach Lit. [89]: Zu Beginn liegt der RESOLFT-aktive Teil der Probe vollständig in Form A vor (Bild 1, graue Fläche). Im ersten Schritt wird ein Teil der Probe mit Licht der Wellenlänge λ_1 bestrahlt (Bild 2). In diesem Bereich wird Form A in Form B überführt (Bild 3, schwarze Fläche). Diese Fläche wird mit λ_2 ("Ausleselicht") in Form eines Ringes bestrahlt (Bild 4). Dabei konkurrieren Fluoreszenz und Übergang von Form B in Form A miteinander (Bild 5, die Fluoreszenz ist gelb gekennzeichnet). Die Fluoreszenz in diesem Schritt wird ignoriert. Form B wurde im Bereich des Ringes wieder in Form A überführt (Bild 6). Die Probe wird normal mit λ_2 bestrahlt (Bild 7). Im bestrahlten Bereich fluoresziert nur Form B (Bild 8). Diese Fluoreszenz wird als Signal aufgezeichnet. Da auch hier die Isomerisierung von Form B nach Form A mit der Fluoreszenz konkurriert, ist nach dem Auslesevorgang nur noch Form A in der Probe enthalten (Bild 9). Der Vorgang wird an einer anschließenden Stelle wiederholt.

4 Design eines Experimentierkoffers

Inzwischen existieren einige Materialiensammlungen, die zum einen Lehrkräfte an Universitäten und Schulen in ihrer Aufgabe unterstützen sollen, Wissen zu vermitteln und sich zum anderen mit ihren Inhalten und Materialien direkt an die Lernenden richten.

Einige dieser Sammlungen werden als Experimentierkoffer oder Experimentiersets über Lehrmittelhersteller vertrieben oder werden als Interaktionsboxen in Zeitschriftenartikeln beschrieben. Trotz diverser Zeitschriftenartikel, die diese Sammlungen vorstellen, gab es zu Beginn dieser Arbeit noch keine übergreifende und vergleichende Literatur.

Im nachfolgenden Teil werden einige existierende Sets vorgestellt und in Kategorien eingeteilt. Für diese Kategorien werden anschließend Gemeinsamkeiten herausgearbeitet und Kriterien für die Erstellung des hier zu entwickelnden Experimentierkoffers abgeleitet.

Mithilfe dieser Kriterien wurde ein Experimentierset entwickelt, das einige der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente enthält und für den Einsatz in der Lehre aufarbeitet.

4.1 Existierende Experimentiersets

Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit waren bereits die in Tab. 9 angegebenen Experimentiersets verfügbar. Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sollte aber einen Einblick in die vorhandene Vielfalt an solchen Sets geben.

Als mögliche Kategorien wurden „Ausstattungssets“, „Didaktische Sets“ und „Innovationssets“ ausgemacht. Hierbei besteht ein „Ausstattungsset“ hauptsächlich aus Glasgeräten oder anderen Materialien, die für die Durchführung eines oder mehrerer Experimente ausgerichtet sind. Sie können zwar Experimentieranleitungen enthalten, die didaktische Umsetzung wird jedoch ganz der Lehrkraft überlassen.

„Didaktische Sets“ versuchen, bestimmte etablierte Themen neu für die Lehre aufzuarbeiten, sodass diese von den Lehrkräften einfacher durchzuführen sind und gleichzeitig den Lernenden einen einfacheren Zugang zu dem zu vermittelnden Stoff ermöglichen. Einige dieser Sets legen besonderen Wert auf einen schülernahen Alltagsbezug. Bei diesen Sets liegt zusätzliches didaktisches Material bei, das die Lehrkräfte bei der didaktischen Einbindung der Experimente in den Unterricht unterstützen soll.

„Innovationssets“ schicken sich an, aktuelle Themen der Forschung so aufzubereiten, dass diese lehrplankonform im Unterricht eingesetzt werden können. Auch diesen Sets liegt didaktisches Material bei, das aufzeigt, wie diese Experimente anstatt oder zusätzlich zu bereits bestehenden, in den Unterricht eingebunden werden können. Teilweise zielen solche Sets auch auf den Einsatz in der Lehre an Hochschulen ab oder sind für Projektarbeiten an Schulen gut geeignet.

In diesem Zusammenhang seien noch „Interaktionsboxen“ erwähnt. Diese sind zwar nicht kommerziell erhältlich, zielen aber wie Didaktische Sets, darauf ab, einen forschend-entwickelnden Schulunterricht zu fördern, indem Lernende einer problemorientierten Fragestellung mithilfe einer vorgegebenen Auswahl an Geräten und Chemikalien, sowie ausgewählter Informationen, nachgehen. Solche Interaktions-

Experimentierset	Vertreiber	Kategorie	Literatur
Gasentwickler-Set	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Kunststoff-Experimentierset	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Exlektrochemie-Set	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Elektrolyse-Set nach Obendrauf	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Kupferschrift-Set	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Schülerübungs-Set zur Tüpfelanalyse	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Thermit-Set	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Ferro-Fluid-Set	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Indigo-Synthese- und Färbungsset	VCÖ	Ausstattungsset	[92]
Biowasserstoff-Set	Hedinger	Innovationsset	[93]
Junior Basic-Experimentiersystem	Hedinger	Didaktisches Set	[93]
Experimentierset LITHIUM+	Hedinger	Innovationsset	[93]
Experimentierset „Energie ^{Explorer} “	Hedinger	Innovationsset	[94]
Experimentierset Nachwachsende Rohstoffe	Hedinger	Didaktisches Set	[93]
NAWillino-Box	Hedinger*	Didaktisches Set	[95]
CHEM ₂ DO	WACKER	Innovationsset	[96]
organic photo electronics	Universität zu Köln	Innovationsset	[97]

Tab. 9: Eine Auswahl verschiedener Experimentiersets, sowie deren Einordnung in die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Kategorien.

* Die NAWillino-Boxen können inzwischen nicht mehr bezogen werden.

boxen, wie sie in [91] vorgestellt werden, gehen davon aus, dass das notwendige Material bereits vorhanden ist oder einfach von der Lehrperson beschafft werden kann.

Die hier vorgeschlagenen Kategorien sollen nur der groben Einteilung dienen, um die Ziele beim Design eines Experimentierkoffers einzugrenzen.

4.1.1 Gemeinsamkeiten der Experimentiersets

Alle Sets haben gemeinsam, dass sie viele, bzw. im Falle der Ausstattungssets sogar fast alle, Geräte und Chemikalien liefern, die für die Durchführung der Versuche notwendig sind. Auf Geräte und Chemikalien, die im Drogerie- oder Supermarkt bezogen werden können, sowie Chemikalien aus dem Chemikalienhandel, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie in einer Schulsammlung vorhanden sind, wird im Allgemeinen verzichtet.

Daraus folgt, dass das Set umso aufwändiger und teurer wird, je mehr spezielle Geräte, Materialien und Chemikalien verwendet werden. Die Kosten sind dabei ebenfalls ein Kriterium, das beachtet werden muss: Die meisten Schulen haben bereits ein sehr knappes Budget, wodurch größere Anschaffungen gerade auch in der Chemie erschwert werden, da dieses Fach durch ständig notwendige Neuanschaffung von Chemikalien laufende Kosten verursacht.

Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass vielen dieser Sets neben den Experimentieranleitungen auch didaktisches Material beigelegt ist. Didaktisches Material vereinfacht den Lehrkräften den Einsatz des entsprechenden Sets im Unterricht, ohne dass sie dafür noch extra selbst didaktisches Material erstellen müssen. Ob und inwiefern die beigelegten didaktischen Materialien in ihrem entsprechenden Kurs eingesetzt werden können, müssen die Lehrkräfte jedoch weiterhin selbst entscheiden.

Eine weitere Arbeitserleichterung für Lehrkräfte, die für die Adoption der vorgeschlagenen Experimente und Einbindung möglichst innovativer Themen und Kontexte in die Lehre sinnvoll ist, sind zum einen die Bereitstellung von Gefährdungsbeurteilungen, und zum anderen Hinweise darauf, an welchen Stellen und wie das Set lehrplankonform in der Lehre eingesetzt werden kann.

4.1.2 Implementationshemmnisse

Gerade bei innovativen Themen ist es wichtig, zugehörige Lehrerfortbildungen anzubieten, da sich Lehrkräfte ansonsten nicht dazu in der Lage fühlen könnten, die Inhalte anhand des Themas oder der Experimente zu vermitteln. Das Ergebnis wäre, dass Materialien ungenutzt bleiben.

Dies konnte beispielsweise bei der ersten Auflage des WACKER-Schulversuchskoffers „DiSiDo“ beobachtet werden: Der kostenlos abgegebene Koffer wurde zwar von den Lehrkräften angenommen, jedoch kaum genutzt. Die Quote der genutzten Schulversuchskoffer war hingegen bei der folgenden Auflage, dem CHEM₂DO-Koffer wesentlich höher. Dies ist auf die vorangestellte Lehrerfortbildung zurückzuführen. Dabei haben die Lehrkräfte die Experimente durchgeführt und wurden über den Einsatz der didaktischen Materialien sowie ihre curriculare Einbindung in die Lehrgänge der Sek. I und Sek. II informiert. Sie erhielten je einen Koffer sowie die Lizenz für den Einsatz im Unterricht kostenlos.

Über die Effektivität von Experimentiersets, für die Geld investiert werden musste, liegen leider keine Daten vor. Es liegt dennoch nahe, davon auszugehen, dass die Quote höher ist als bei kostenlos bereitgestellten.

4.2 Allgemeines zum Inhalt eines Experimentiersets

Ein Experimentierkoffer greift eine bestimmte Thematik auf, wie zum Beispiel Silicone als innovative Kunststoffe der Zukunft im Beispiel CHEM₂DO, oder OLEDs (organische Leuchtdioden) und OPVs (organische Solarzellen) im Beispiel des „organic photo electronics“.

Die ausgewählten Experimente und Materialien müssen daher auf das Oberthema abgestimmt sein.

Die Inhalte der Experimente sollten an das vorhandene Wissen der Lernenden anknüpfen, didaktisch prägnant sein und die experimentellen Ergebnisse mit bekannten, oder im Unterricht neu einzuführenden, wissenschaftlich konsistenten und für die Lernenden didaktisch angepassten Modellen erklärt werden können. Diese Modelle sollten dabei nach Möglichkeit auf bekannten Modellen aufbauen und diese modifizieren oder erweitern.

Nach der Wahl der Experimente müssen diese so optimiert werden, dass sie 1. weiterhin didaktisch prägnant, 2. einfach durchzuführen, 3. unter Einsatz möglichst geringer Mengen an Chemikalien durchzuführen und 4. mit möglichst vorhandenen oder einfach zu beschaffenden und kostengünstigen Geräten durchzuführen sind.

In die Optimierung sollten auch erweiterte Ersatzstoffprüfungen eingebunden werden, um die Experimente so ungefährlich wie möglich zu gestalten. Diese Aufgabe kann besser von der fachdidaktischen Forschung übernommen werden als von Lehrkräften, die teilweise bis zu 55 Stunden pro Woche arbeiten [98].

Für die Versuche sollten Listen aufgestellt werden, die alle notwendigen Geräte und Chemikalien enthalten. Anschließend werden die Listen unter dem Gesichtspunkt, dass nach Möglichkeit Chemikalien und Geräte mehrmals verwendet werden können zusammengeführt. Von der Liste können dann die Materialien gestrichen werden, von denen man ausgehen kann, dass sie in den meisten Schulen vorhanden sind. Dazu zählen z.B. Reagenzgläser, Bunsenbrenner, Reagenzglasklammern, Waagen, Messzylinder oder Stativmaterial. Bei Chemikalien kann davon ausgegangen werden, dass z.B. typische Lösemittel wie Aceton, Ethanol und Heptan vorhanden sind. Die vorhandenen Materialien entsprechen denen, die für Versuche verwendet werden, die in mehreren Schulbüchern beschrieben sind.

Auf leicht zu beschaffende Materialien, z.B. Gelatine im Supermarkt oder Styropor aus Verpackungsmaterial, kann ebenfalls verzichtet werden. Allerdings sei

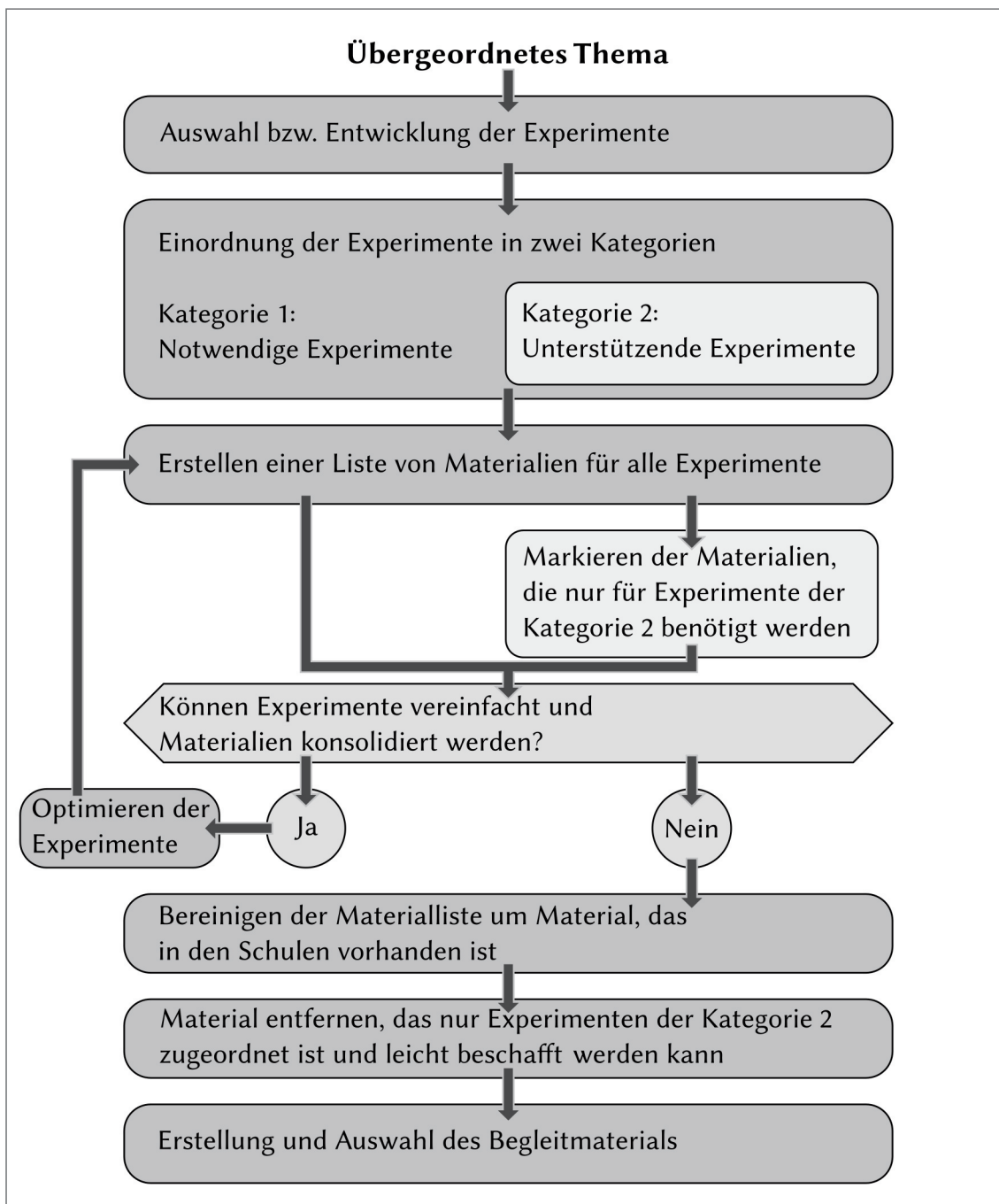


Abb. 56: Flussdiagramm zum Design eines Experimentiersets.

angemerkt, dass für besonders wichtige Versuche Startmaterial zur Verfügung stehen sollte: Wenn zu vielen Versuchen noch etwas zusätzlich gekauft werden muss, verringert es den Komfort, den man bei einem Experimentierkoffer erwartet. Es bietet sich daher an, die Versuche in zwei Kategorien aufzuteilen: In Versuche, die absolut notwendig sind, um das Lernziel zu erreichen, und in Versuche die nur unterstützend wirken.

Aufgrund der Liste der Materialien, die im Set vorhanden sind, die in der Schulsammlung vorhanden sein können und die leicht beschafft werden können werden die Versuchsvorschriften mit entsprechenden Hinweisen erstellt.

Ausgehend von den Versuchsvorschriften, den Lehrplaninhalten und dem an dieser Stelle vorausgesetztem Wissen der Lernenden werden die didaktischen Materialien erstellt oder, sofern vorhanden, ausgewählt.

Da ein Ziel solcher Materialien eine Arbeitserleichterung für die Lehrkraft sein sollte, werden für die beschriebenen Versuche Gefährdungsbeurteilungen erstellt, welche als Basis für die Gefährdungsbeurteilungen der Lehrkraft dienen können.

Im Sinne der Arbeitserleichterung sollte für didaktisches Material wie Arbeitsblätter ebenfalls ein Erwartungshorizont formuliert werden. Abb. 56 fasst die Schritte in einem Flussdiagramm zusammen.

4.2.1 Erstellung des Begleitmaterials

Die Erstellung der Versuchsvorschriften, Arbeitsblätter, Fachinformationen in gedruckter Form, interaktiven Animationen oder Filmen sollte ebenfalls nach didaktischen Gesichtspunkten erfolgen.

4.2.1.1 Versuchsvorschriften

Versuchsvorschriften können als spezielle Arbeitsanweisungen wie bei Arbeitsblättern betrachtet werden. Das heißt, sie unterliegen vergleichbaren Kriterien.

Die einzelnen Versuchsschritte müssen dabei in der Reihenfolge genannt werden, wie sie ausgeführt werden und nicht in erklärenden Nebensätzen angeschlossen werden, da Lernende oft nur satzweise oder halbsatzweise lesen, auch wenn vorher angewiesen wurde, die Anleitung zuerst vollständig zu lesen.

Die Arbeitsanweisung „Füge 3 mL Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, zu 2 mL Salzsäure, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, hinzu, die zuvor mit 2 Tropfen Bromthymolblau-Lösung versetzt wurde.“ führt dazu, dass 3 mL der besagten Natronlauge zu 2 mL der Salzsäure gegeben werden, erst danach fällt vielen auf, dass der Indikator fehlt. Auch wenn der Indikator oft aus Zeitersparnis erst hinterher hinzugegeben wird bleibt die eigentlich wichtige Beobachtung des Farbumschlags auf der Strecke.

Besser ist der Arbeitsauftrag „Versetze 2 mL Salzsäure, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, mit 2 Tropfen Bromthymolblau-Lösung. Füge zu dieser Lösung 3 mL Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$ hinzu.“

Die Versuchsvorschrift kann mit einer aussagekräftigen Skizze oder Bildabfolge ergänzt werden. Auch können Beobachtungsaufträge vergeben werden, um die Aufmerksamkeit der Lernenden auf das wesentliche zu lenken: „Beobachte die Farbe der Lösung im Reagenzglas bei Zugabe der Natronlauge.“ Mit solchen Anweisungen sollte jedoch sparsam umgegangen werden, da es sonst dazu verleiten könnte bei diesen Arbeitsaufträgen nicht bis zum Ende zu lesen. Im Praktikum fiel bereits von einer betreuenden Studierenden der Kommentar „es liest doch keiner bis zum Ende.“

4.2.1.2 Gedrucktes Arbeitsmaterial

Arbeitsblätter mit Arbeitsaufträgen zur Reproduktion, Verständnis, Anwendung, Analyse, Synthese und Beurteilung (Taxonomiestufen der kognitiven Entwicklung nach Bloom [99]) sollten so erstellt werden, dass die Arbeitsaufträge den kognitiven Entwicklungsstufen der Lernenden entsprechen und von den Aufgaben her in ihren Anforderungen an die Kognitionsstufe steigen.

Diese Taxonomiestufen finden sich auch in den Kompetenzvektoren wieder, die M. Tausch und L. Haas beschreiben: Wissen und Verstehen, Anwenden, Experimentieren (erforschen), Recherchieren (informieren), Evaluieren (beurteilen). Die von M. Tausch und L. Haas vorgeschlagenen Stufen gehen mit Kommunizieren (vermitteln) und Agieren (handeln) weiter [100].

Natürlich können alle diese Stufen nicht auf einem einzigen Arbeitsblatt behandelt werden. Stattdessen ist es notwendig, sich auf angemessene und notwendige Stufen und Kompetenzen zu beschränken, die jedoch auch aufeinander aufbauen sollten.

Dabei können, um der Förderung des naturwissenschaftlichen Arbeitens Rechnung zu tragen, bestimmte Arbeitsweisen des naturwissenschaftlichen Arbeitens in den Vordergrund gestellt werden, wie es Duit et al. fordern [101]. Duit et al. haben das naturwissenschaftliche Arbeiten dafür in sieben Teile gegliedert: 1. Beobachten und Messen, 2. Vergleichen und Ordnen, 3. Erkunden und Experimentieren, 4. Vermuten und Prüfen, 5. Diskutieren und Interpretieren, 6. Modellieren und Mathematisieren und 7. Recherchieren und Kommunizieren [101].

Um den Ansprüchen an einen forschend-entwickelnden Unterricht gerecht zu werden, müssen die Arbeitsblätter zum einen die oben genannten Kompetenzen fördern und zum anderen anregen, eigene Hypothesen aufzustellen und zu überprüfen.

4.2.1.3 Interaktive Animationen

Interaktive Animationen unterstützen sowohl die Lehrenden als auch die Lernenden bei der Vermittlung bzw. beim Verstehen der Lerninhalte. Sie haben den Vorteil, dass sie der Situation und den Kognitionsstufen der Lernenden angepasste und animierte Modelle zeigen können, die direkt zu den möglichen Fragestellungen der Lernenden Auskunft erteilen. Die zuvor statischen Informationen können so durch dynamische angereichert werden, die dem Verständnis der Lernenden helfen [102]. Aufgrund des relativ hohen Aufwands, den die Erstellung dieser Materialien erfordert, wurde bei dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten „Photo-Mol“ Koffer auch auf Animationen zurückgegriffen, die bereits in der Arbeitsgruppe erstellt worden sind [76, 103].

Die von R.-P. Schmitz für diese dynamischen Arbeitsmedien beschriebenen Designrichtlinien überschneiden sich zwar teilweise mit denen von normalen Arbeitsblättern, müssen jedoch auch konzeptioniert und programmiert werden [102]. Beachtet man, dass das bisher verwendete Flash nicht zukunftssicher ist [104], ist die Suche nach einer Alternative auch noch zusätzlich mit hoher Einarbeitungszeit verbunden. Daher wurde auf die Erstellung weiterer Flash-Animationen dieser Art verzichtet.

4.2.1.4 Lehr- Lernfilme

Lehr- Lernfilme fangen im Gegensatz zu den Animation nicht erst beim Experiment und den Modellen an, die diese Phänomene erklären, sondern sie beginnen mit einem Alltagsphänomen, das mithilfe eines Experiments erklärt werden kann. Am Ende der Erklärung wird das Modell auf das Alltagsphänomen angewendet und somit ein narrativer Bogen gespannt, der die wissenschaftliche Erklärung in den Alltag einbettet, anstatt ihn mathematisch oder abstrakt zu betrachten. Je nach Zielgruppe müssen mehr oder weniger starke didaktische Reduktionen in Kauf genommen werden. Bei allen muss jedoch stets die wissenschaftliche Konsistenz gewahrt bleiben, wodurch dieses Format seine eigenen Anforderungen an die Ersteller stellt.

4.3 Didaktische Aufarbeitung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Erstellung eines Experimentier- und Materialienkoffers „Photo-Mol“ zur Interaktion zwischen Photonen und Molekülen. Die Relevanz dieses Themas wurde bereits in der Einleitung thematisiert (vgl. Abschnitt 1).

In diese Thematik kann durch ein Alltagsphänomen eingeführt werden, das diese Interaktion besser hervorhebt als die Farbigkeit durch Lichtabsorption. Die Emission von Licht durch einen Körper, der weder an eine Stromquelle angeschlossen noch durch eine auch Wärme erzeugende Reaktion Licht auch als Nebenprodukt aussendet ist eine Art Türöffner: Bei der Fluoreszenz wird zum einen Licht absorbiert und zum anderen emittiert. Der Unterschied in der wahrgenommen Lichtfarbe zwischen absorbiertem und emittiertem Licht gibt Grund genug, sich mit dem Thema Farbigkeit an sich auseinanderzusetzen.

Für Lernende im Chemie-Anfangsunterricht reicht es, Licht als Energieform zu etablieren und die Lichtfarben anhand des Regenbogens oder eines Prismas aufzuzeigen. Anschließend reicht die Angabe, dass im Spektrum die Energie, die das Licht mit sich führt, vom Blauen hin zum Roten abnimmt.

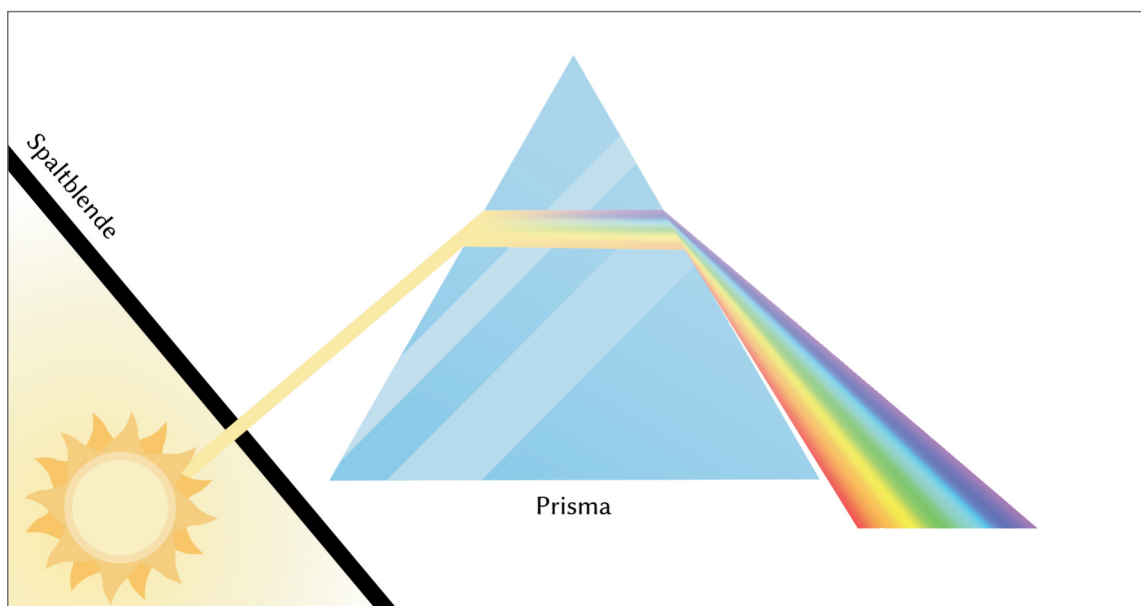


Abb. 57: Lichtbrechung und Zerlegung in die Spektralfarben mithilfe eines Prismas.

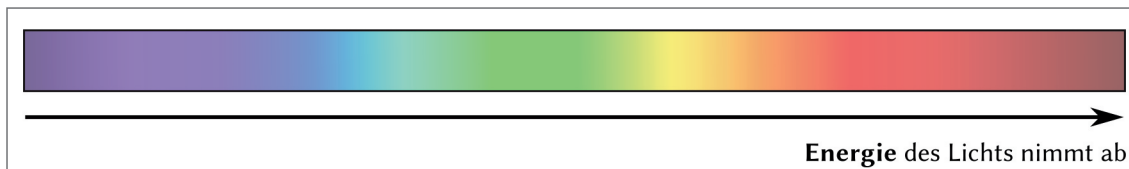


Abb. 58: Spektrum des Lichts mit simpler Angabe zur Lichtenergie. Eine so gedruckte Skala kann zum einen zur Ergebnissicherung und zum anderen auch für vertiefende Aufgaben im Anfangsunterricht verwendet werden.

Anhand der Skala in Abb. 58 ist es den Lernenden ein Leichtes festzustellen, dass das bei den Leuchtfarben emittierte Licht stets energieärmer ist als das eingestrahlt. Dass ein Teil der Lichtenergie im Stoff „hängen bleibt“, d.h. in Wärmeenergie umgewandelt wird, kann direkt mit der Farbigkeit durch Lichtabsorption verknüpft werden: Die Energie des absorbierten Lichts wird in normalen Farben vollständig in Wärme umgewandelt. Dies kann mit der Beobachtung, dass sich schwarze Stoffe im Sommer stärker aufheizen als weiße, untermauert werden.

In höheren Kognitionsstufen, z.B. in der Qualifikationsstufe in Nordrhein-Westfalen, ist die Einführung des Energiestufenmodells für die Lichtabsorption gefordert [105]. Spätestens an dieser Stelle sollen die Lernenden den Zusammenhang zwischen Energie, den Wellenlängen und den daraus resultierenden von uns wahrgenommenen Farben experimentell erschließen, erklären und kommunizieren lernen.

Die Phänomene der Fluoreszenz und Phosphoreszenz eignen sich gut für die experimentelle Erschließung des Energiestufenmodells für Moleküle.

Im Sinne eines Spiralcurriculums lässt sich mit dem Energiestufenmodell für Moleküle an das Energiestufenmodell für Atome anknüpfen, das in der Sek. I für die Erklärung der Flammenfärbung eingeführt wird (vgl. Abb. 59).

Das Energiestufenmodell baut auf diesem Modell auf, betrachtet jedoch anstatt einzelner Atome oder Ionen ganze Moleküle. Dass eine direkte Übernahme dieses Modells nicht möglich ist, zeigen Echtfarbenemissionsspektren: Fluoreszierende Moleküle ergeben in diesen, im Gegensatz zu den Emissionsspektren von Atomen und Ionen, breite farbige Banden (vgl. Abb. 60).

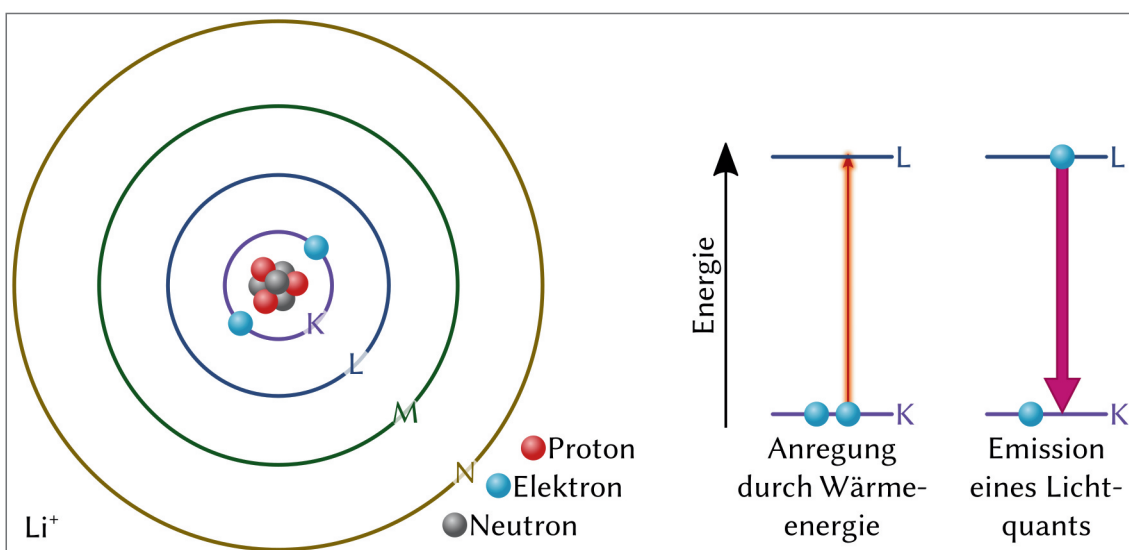


Abb. 59: Zustandekommen der Flammenfärbung anhand des Bohr'schen Atommodells. Ein Elektron auf der höchsten besetzten Schale (Energiestufe) wird durch die Hitze der Flamme in eine höhere Schale (Energiestufe) befördert. Das Elektron verweilt nur sehr kurz in der höheren Energiestufe und bei der Rückkehr in die zuvor höchste besetzte Energiestufe wird vom Ion Energie in Form von Licht ausgesandt.

Das Energiestufenmodell nutzt dabei aus, dass bereits in der Fachwissenschaft die Vorgänge bei den Elektronen auf die Änderungen an einem Elektron reduziert werden.

Auch kann nochmals betont werden, dass alle Vorgänge in der Chemie nur Änderungen an der Elektronenkonfiguration der äußersten Elektronen der Atome, der Valenzelektronen sind.

Wird diese Tatsache auf das Energiestufenmodell angewendet, ist schnell klar, dass nur die Elektronen im höchsten besetzten Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbit, HOMO), oder didaktisch reduziert der höchsten besetzten Energiestufe HBE betrachtet werden müssen.

Das Energiestufenmodell für Moleküle wird im Schulbuch [38] in zwei Abstraktionsstufen eingeführt. In der ersten (vgl. Abb. 61) wechseln die Elektronen bei Anregung nicht zwischen klaren dünnen Linien, wie in Abb. 59, sondern zwischen breiteren Stufen. Dieses Modell reicht aus, um zu erklären, dass ein Molekül Energie in Form von Licht aufnimmt und entsprechend wieder abgibt. Eine Erklärung für den Stokes-Shift liefert es jedoch noch nicht.

In der zweiten Stufe orientiert sich das Energiestufenmodell am Jablonski-Diagramm (vgl. Abb. 5, S. 10): Die Banden der höchsten besetzten Energiestufe HBE und der niedrigsten unbesetzten Energiestufe NUE werden um Schwingungszustände erweitert (vgl. Abb. 62). Damit kann die experimentell zu beobachtende Stokes-Verschiebung einleuchtend erklärt werden.

Diese Darstellung hat jedoch Nachteile: Sprachliche Ungenauigkeiten und ausgelassene Klarstellungen führen bei Lernenden zu Fehlvorstellungen. So wird

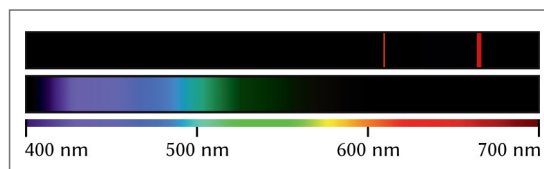


Abb. 60: Vergleich zwischen dem Linienspektrum von Lithium-Ionen und dem Bandenspektrum von Esculin. (Das Bandenspektrum wurde aus den Emissionsdaten von Diagr. 4 konstruiert)

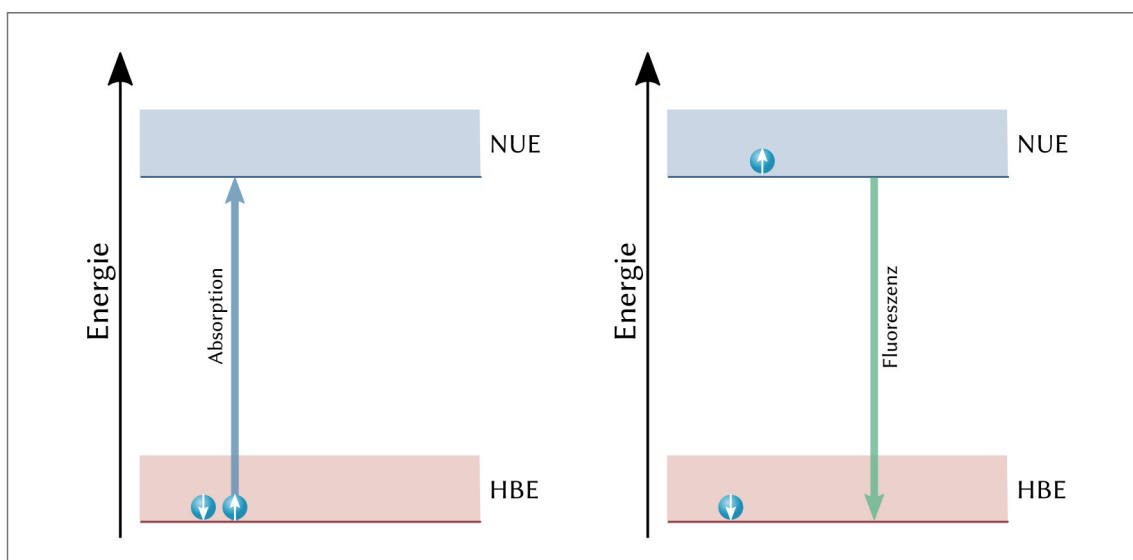


Abb. 61: Vereinfachtes Energiestufenmodell. Ein Elektron wechselt bei Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge von der höchsten besetzten Energiestufe HBE in die nächst höhere, die niedrigste unbesetzte Energiestufe NUE. Dieses Modell zeigt die Stufen bereits als breite Bänder, kann in dieser vereinfachten Darstellung den Stokes-Shift jedoch nicht erklären. Der Begriff HBE wird synonym zu HOMO verwendet, NUE synonym zu LUMO. Diese können, wenn Molekülorbitale bekannt sind entsprechend ausgetauscht werden.

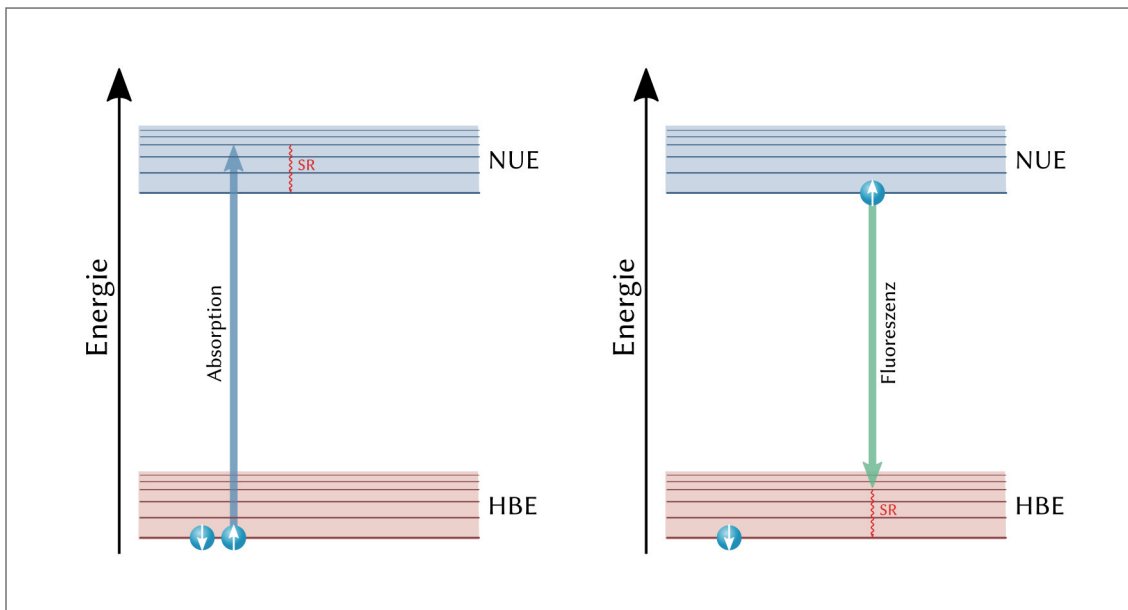


Abb. 62: Erweitertes Energiestufenmodell. Ein Elektron wechselt nach Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge vom untersten Schwingungsniveau der höchsten besetzten Energiestufe HBE in ein höheres Schwingungsniveau der niedrigsten unbesetzten Energiestufe NUE. Durch Schwingungsrelaxation erreicht das Elektron das unterste Schwingungsniveau der Energiestufe. Von dort wechselt das Elektron unter Aussendung von Licht in ein höheres Schwingungsniveau der höchsten besetzten Energiestufe. Unter Schwingungsrelaxation kehrt das Elektron in seine Ausgangsposition zurück.

beispielsweise der Begriff "Angeregter Zustand" dem Elektron statt dem Molekül zugeschrieben.

Um klarzustellen, dass bei Anregung der Zustand des gesamten Moleküls geändert wird, kann das Energiestufendiagramm graphisch erweitert werden (vgl. Abb. 63).

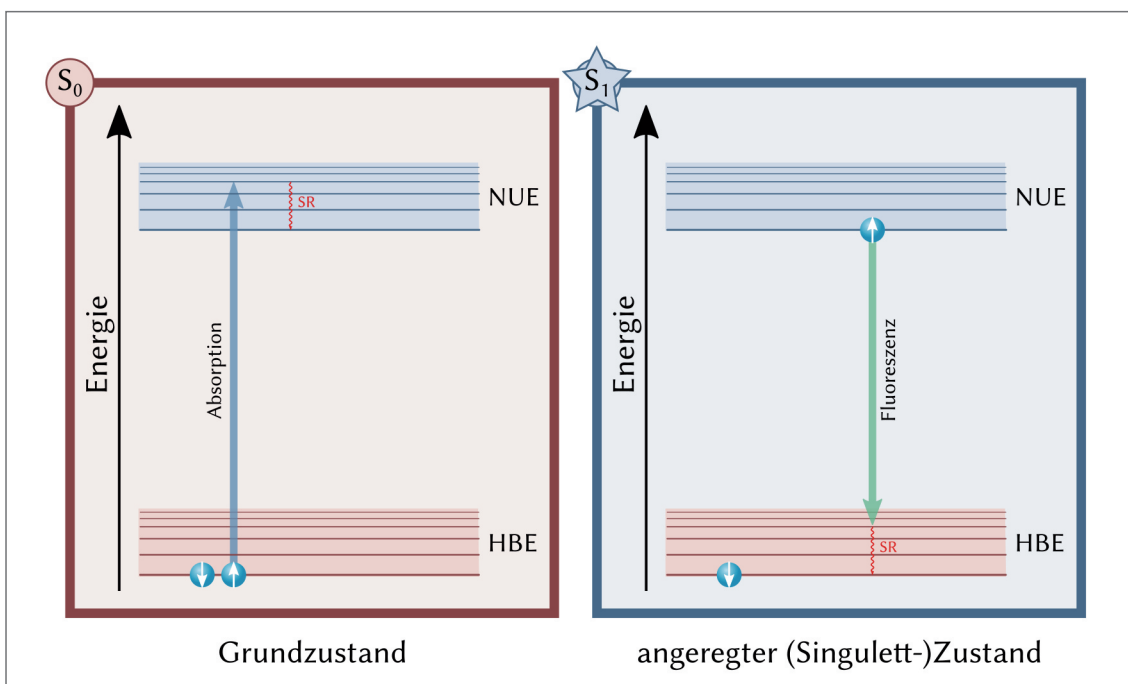


Abb. 63: Vorschlag für eine Anpassung des Energiestufenmodells. Die Änderungen am Rahmen sollen verdeutlichen, dass sich die Begriffe Grundzustand und angeregter Zustand auf das ganze Molekül beziehen.

Bei der Erkundung von Leuchtfarben im Alltag können Schüler neben Biolumineszenz, die mit dem Energiestufendiagramm leicht erklärt werden kann (bei der chemischen Reaktionen können Produkte im angeregten Zustand entstehen), auch auf Phosphoreszenz stoßen.

Um die Phosphoreszenz als eine der Fluoreszenz verwandten aber dennoch von ihr verschiedenen Lumineszenz zu begreifen, ist es notwendig, ein Experiment zu zeigen, das den Unterschied verdeutlicht. Fluoreszenz und Phosphoreszenz einer Probe sollten also Licht von so unterschiedlicher Wellenlänge emittieren, dass wir die beiden Lumineszenzerscheinungen als klar verschiedene Farben wahrnehmen.

Diese Beobachtungen lassen folgenden Schluss zu: Das Energieniveau auf dem sich das Elektron befindet muss von dem der Fluoreszenz verschieden sein. Auch muss es einen Grund geben, warum eine Rückkehr des Elektrons in die höchste besetzte Energiestufe signifikant verzögert wird.

Dies erfordert die Einführung des Triplett-Zustands: In bestimmten Fällen, z. B. durch Immobilisierung der Moleküle in Feststoff-Matrizen, ist es möglich, dass ein Elektron seinen Spin umkehren kann. Dabei wechselt es jedoch in parallel existierende und energetisch tiefer liegende Energieniveaus. Da dieses Elektron nun denselben Spin hat wie das Elektron in der HBE, kann es aufgrund der Hund'schen Regel nicht zurückkehren. Mit der Rückkehr in die höchste besetzte Energiestufe muss eine Spinumkehr verbunden sein. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass beide Fälle gleichzeitig eintreten, kann die Halbwertszeit dieses angeregten Triplett-Zustandes lange genug sein, dass die von ihr verursachte Lumineszenz vom Menschen wahrgenommen werden kann. Ein angepasstes Energiestufenmodell hilft beim Verständnis dieser Thematik (vgl. Abb. 64).

Mit diesem Vorwissen wäre es auch möglich den Mechanismus der Triplett-Triplett-Annihilation einzuführen. Mit ihm lässt sich die Funktionsweise der photodynamischen Krebstherapie erklären oder dass zu starkes Sonnenlicht schädlich für Pflanzen sein kann. Da diese Inhalte weit über den Lehrplan hinausgehen, würde es sich anbieten, diese auf Projektkurse zu verlagern.

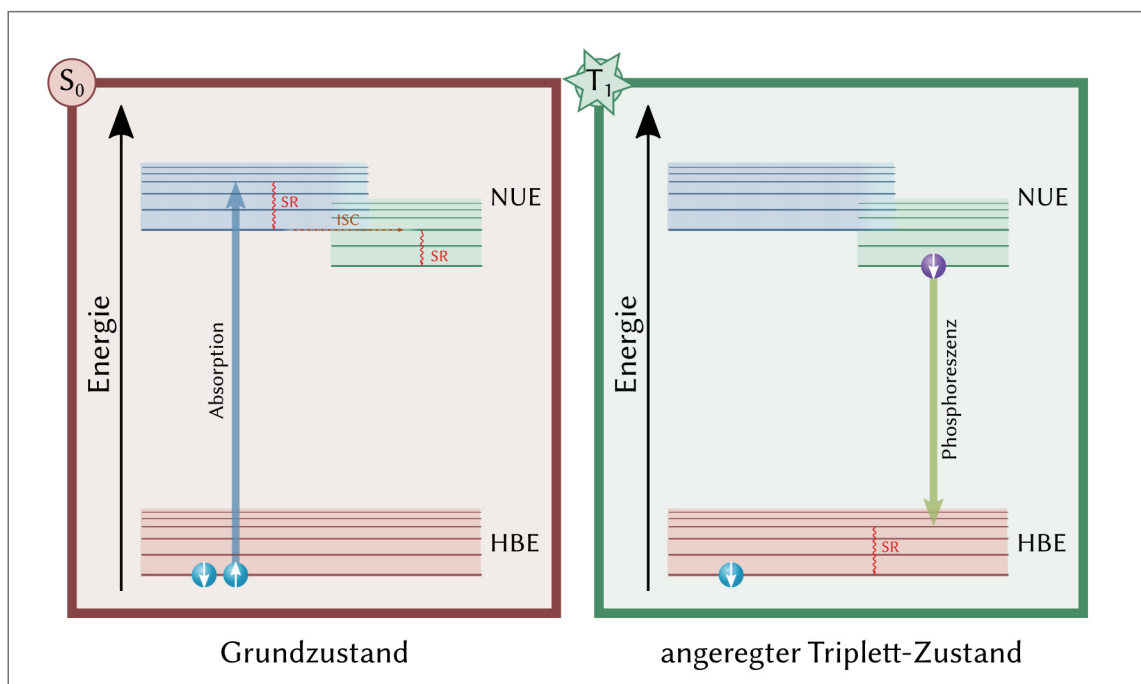


Abb. 64: *Angepasstes Energiestufenmodell mit Triplett-Energieniveaus (nach [38, 84]). Das Elektron mit umgekehrtem Spin wurde farblich hervorgehoben.*

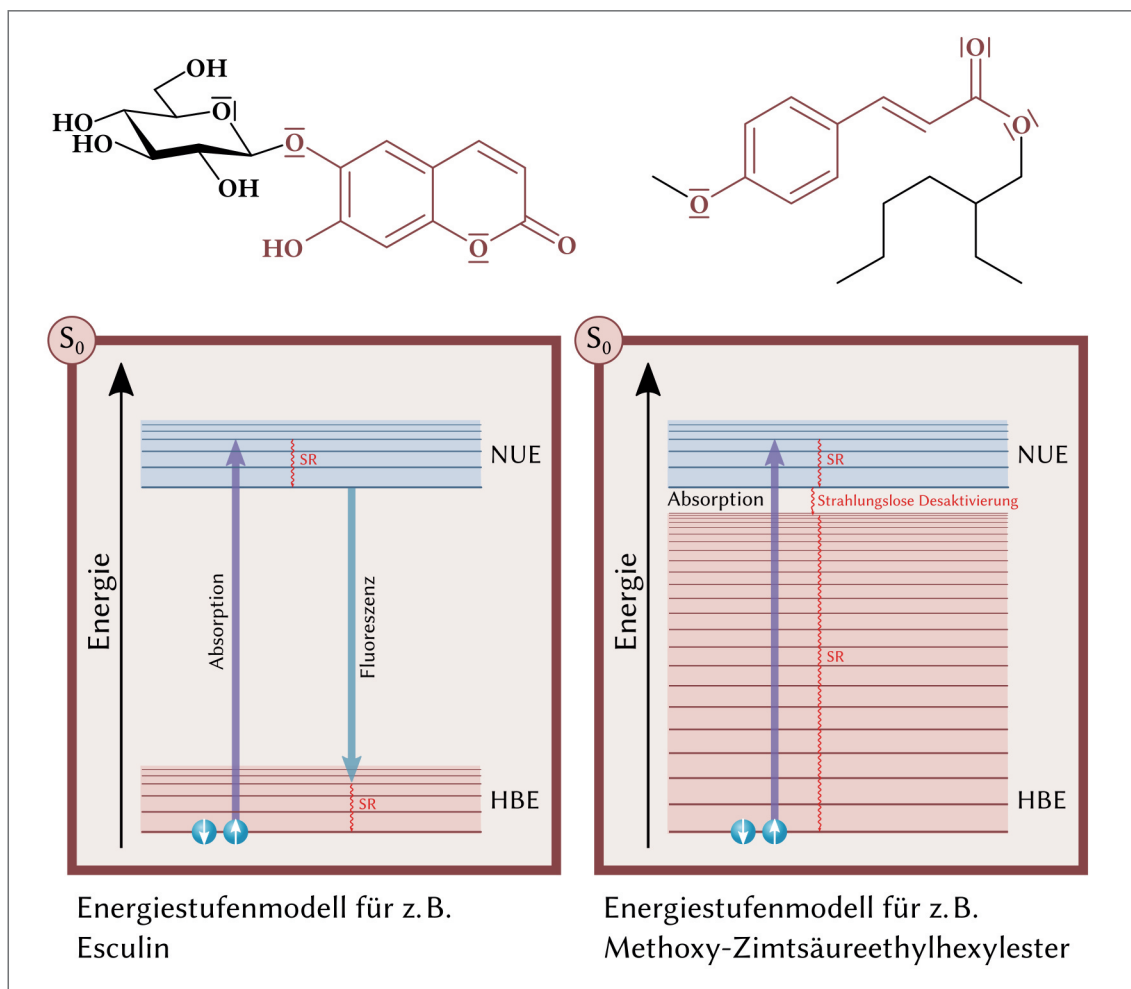


Abb. 65: Vergleich der Energiestufenmodelle für zwei verschiedene Moleküle (nach [84]). Esculin, links fluoresziert bläulich, Methoxy-Zimtsäureethylhexylester findet Einsatz in Sonnencremes und fluoresziert nicht. Die Chromophore beider Moleküle sind rot markiert.

Im Lehrplan NRW wird gefordert, dass „Struktur und Farbigkeit“ behandelt wird. Ein Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur eines Stoffes und der Farbigkeit durch Lichtabsorption kann leicht mit Farbigkeit durch Lichtemission erweitert werden.

Die Molekülstrukturen von organischen Fluorophoren zeigen, ähnlich wie die Molekülstrukturen von Farbstoffen, Gemeinsamkeiten auf: In den Molekülen der Fluorophore finden sich mehrere kondensierte aromatische Ringe wieder. Mithilfe von Molekülbaukästen kann einfach gezeigt werden, dass diese Moleküle vergleichsweise starr, also in ihren Freiheitsgeraden (vornehmlich Rotationen, aber auch Vibrationen) eingeschränkt sind. Wird das Energiestufenmodell für Farbstoffmoleküle angepasst, die im Vergleich zu Fluorophor-Molekülen über mehr Freiheitsgrade verfügen, so kann leicht erklärt werden, warum diese Moleküle Photonen nur absorbieren jedoch nicht emittieren (vgl. Abb. 65).

Bei der Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in diesem Kontext bietet es sich an, z.B. Textmarker einzusetzen. So ist der typischerweise in gelben Textmarkern eingesetzte Farbstoff, Pyranin, wasserlöslich. Der in einem orangenen Textmarker eingesetzte Farbstoff jedoch vergleichsweise schlecht - außer die Textmarker wurden explizit als wasserlöslich beworben.

Beim Vergleich der Strukturformeln dieser Moleküle können die Lernenden recht einfach zuordnen, welcher Stoff der wasserlösliche ist und welches Lösemittel für den anderen geeigneter wäre.

Mit Fluorescein lässt sich auch erarbeiten, dass eine Erhöhung der Konzentrationen zu einer Absenkung der Emissionsintensität kommen kann. Da Fluorescein zur Selbstlöschung der Fluoreszenz in der Lage ist, kann anhand dieses Stoffes gezeigt werden, dass die Fluoreszenz mit einer höheren Dosis nicht stärker sondern schwächer wird.

Hierbei kann gut hervorgehoben werden, dass sich die Eigenschaften von Stoffen im Zusammenspiel mit anderen Stoffen drastisch ändern.

Lösemittel spielen oft eine größere Rolle als das Medium in dem die eigentlichen Reaktionen stattfinden. Dass die Lösemittel-Moleküle mit den Molekülen der im Lösemittel gelösten Stoffe interagieren, wird beim Phänomen der Solvatochromie deutlich.

Die Eigenschaft des Stoffes, eine Farbe zu zeigen, wird so sehr vom Lösemittel beeinflusst, dass verschiedene Lösungen desselben Stoffes verschiedene Farben zeigen. Zum Beispiel variieren die Farben des durch Bestrahlung aus Spiropyran erzeugten Merocyanins in Lösung von blau über violett zu rot. Die Eigenschaft "Farbe" des Merocyanins ist von der Eigenschaft "Polarität" des Lösemittels abhängig. Vereinfacht ausgedrückt kann man sagen, dass es sich um ein komplexes Puzzle handelt, in drei Dimensionen und raumfüllend.

Die Quintessenz ist, dass das Energieniveau der höchsten mit Elektronen besetzten Energiestufe von den umgebenen Molekülen verschieden stark stabilisiert wird (vgl. auch S. 25, Abb. 19 und Abschnitt 2.3.2). In Abb. 66 ist der Zusammenhang, der negativen Solvatochromie zugrunde liegt, dargestellt.

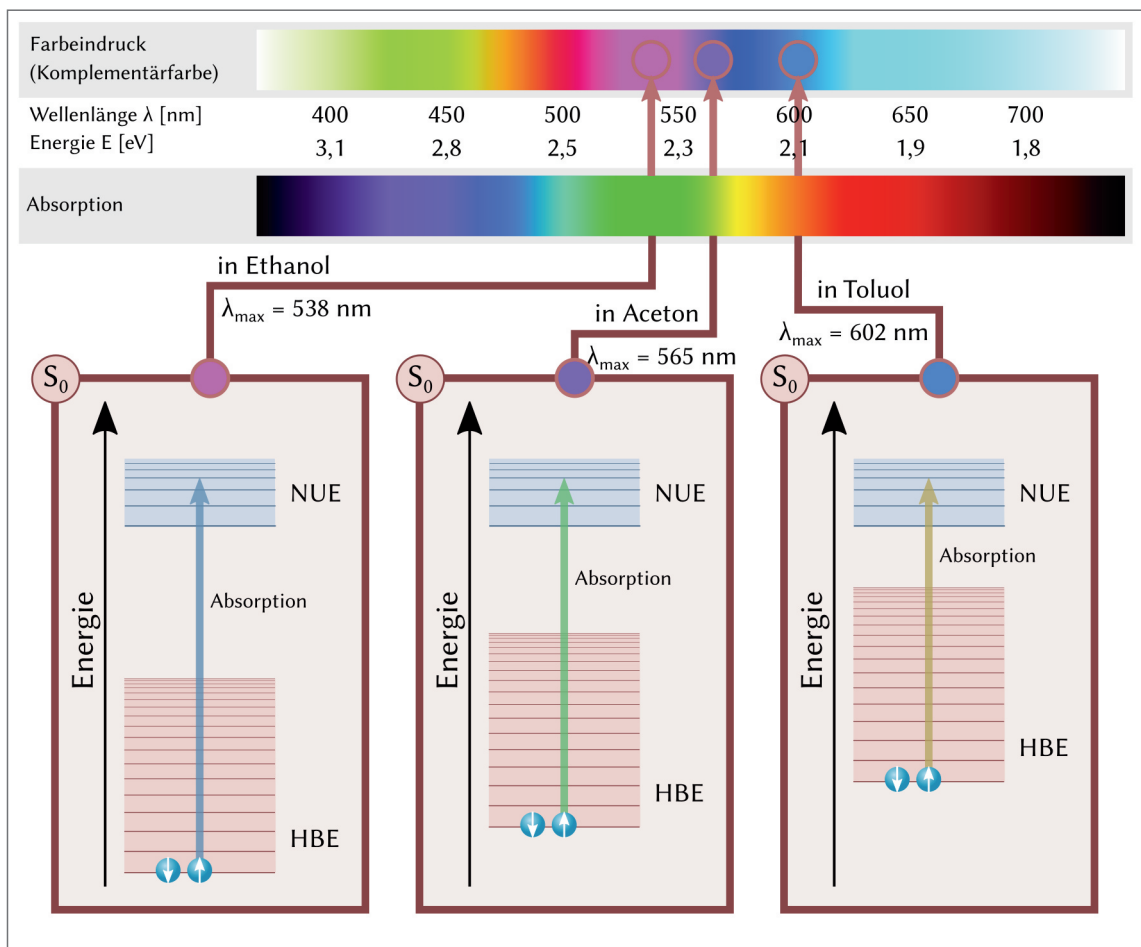


Abb. 66: Schema zur Erklärung der negativen Solvatochromie von Merocyanin: Zusammenhang zwischen absorbierten Photonen und wahrgenommener Farbe sowie dessen Darstellung im Energiestufenmodell. Die Absorptionsmaxima wurden [106] entnommen.

Das System Spiropyran/Merocyanin ist ein sehr gutes System, da die Stabilisierung des Grundzustands von Merocyanin veranschaulicht werden kann:

Je nach Polarität des Lösemittels ist entweder das Spiropyran-Isomer oder das Merocyanin-Isomer die stabilere Form des Systems. Während das thermische Gleichgewicht im Lösemittel Toluol noch fast vollständig auf Seite des Spiropyrans liegt, ist es im Lösemittel Ethanol umgekehrt: Mit der Zeit bildet sich das Merocyanin, das die Lösung magentafarben erscheinen lässt (vgl. Abb. 66).

Dies wird besonders ersichtlich, wenn das Merocyanin-Isomer als Zwitterion dargestellt wird: Die Ladungen werden von polaren Lösemitteln weitaus besser stabilisiert als dies bei unpolaren Lösemitteln der Fall ist. An dem Beispiel lassen sich so weitere Struktur-Eigenschaftsbeziehungen nochmals aufgreifen und vertiefen.

Textmarkerfarben können sich ebenfalls für solche Struktur-Eigenschaftsbetrachtungen eignen: Obwohl Textmarkertinten auf Wasserbasis hergestellt werden, sind die verwendeten Fluorophore unterschiedlich gut in Wasser löslich. Werden z.B. gelbe, grüne und orange Textmarkerfarbe per Dünnschichtchromatographie auf einer Cellulose-Platte aufgetrennt, so fällt auf, dass bei Verwendung von Wasser als Laufmittel die Farbstoffe der grünen und der gelben Farbe nahe der Lösemittelfront erscheinen, die orangene Farbe sich jedoch kaum von der Startlinie entfernt hat. Bei der grünen Farbe fällt außerdem auf, dass sich diese in eine gelb fluoreszierende und in eine blaue nicht fluoreszierende Komponente aufteilt (Anm.: Diese Angaben basieren auf Experimenten von S. Zajonc und M. Ducci [107]).

Die gelbe Textmarkerfarbe konnte von S. Zajonc und M. Ducci als Pyranin bestimmt werden [107] (Strukturformel eines Pyranin-Moleküls vgl. S. 30, Abb. 24 c).

Die Komposition eines Textmarkers ist im generellen nicht nur eine bestimmte Menge des Farbstoffs in Wasser gelöst, vielmehr sind noch weitere Chemikalien enthalten, die verhindern, dass die Farbe beim Auftragen verschmiert [108]. Im Patent [108] findet sich auch die Angabe zu den Fluorophoren, die in der orangenen Textmarkerfarbe Verwendung finden. Es handelt sich um Basonyl Red 485, einem Xanthen-Farbstoff und Fluorescent Yellow AA216, einem Coumarin-Farbstoff (vgl. Abb. 67).

Aus didaktischer Sicht lässt sich die schwere Löslichkeit der im orangenen Textmarker enthaltenen Farbstoffe ausnutzen, indem ein einfacherer Farbstoff, z.B. Rubren, in einer Hypothese vorgeschlagen wird und die Lernenden Pro- und Contra-Argumente anhand ihrer Beobachtungen und ihres Fachwissens aufstellen (vgl. Arbeitsblätter im Anhang).

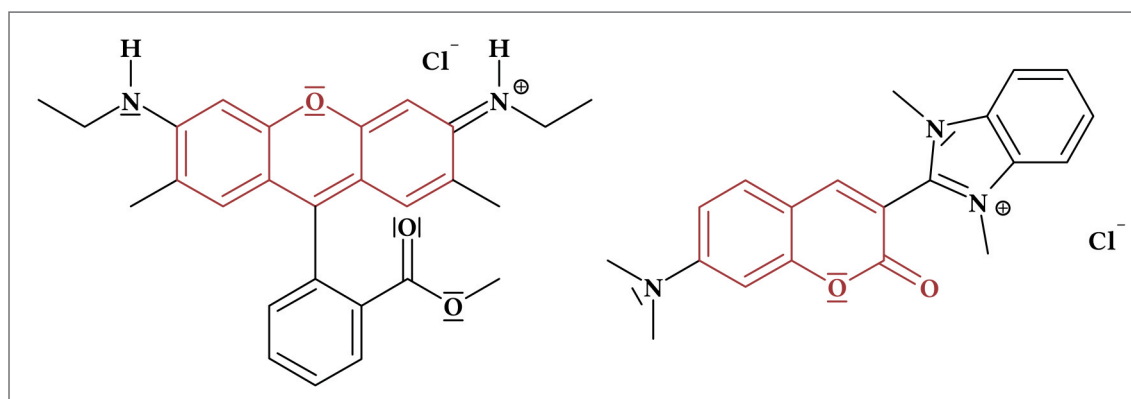


Abb. 67: Die Strukturformeln der Moleküle der Fluoreszenzfarbstoffe in einem orangenen Textmarker. Links: Basonyl Red 485, rechts Fluorescent Yellow AA216. Das Xanthen-Grundgerüst und das Coumarin-Grundgerüst sind rot markiert.

Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen können ebenfalls an den Molekülstrukturen von in der Natur vorkommenden Stoffen näher erläutert werden. Chlorophyll und β -Carotin eignen sich dafür recht gut, da sie einfach beschafft werden können.

Chlorophyll als grüner Pflanzenfarbstoff und β -Carotin, das in vielen Pflanzen vorkommt und auch als Farbstoff zu z. B. Butter, Margarine und Käse zugesetzt wird. Da Chlorophyll unter bestimmten Umständen fluoresziert, β -Carotin hingegen nicht, können anhand der Strukturen der Moleküle dieser beiden Naturstoffe, die zugrundeliegenden Strukturmerkmale die für die Farbigkeit durch Lichtabsorption bzw. -emission verantwortlich sind herausgearbeitet werden. Der Energietransfer von einem Molekül auf ein anderes spielt bei der Photoprotektion eine recht große Rolle und könnte an dieser Stelle eingeführt werden.

Eine sehr anschauliche Einführung dieses Energietransfers ist das in Abschnitt 3.2 vorgestellte Experiment zur Aufwärtskonvertierung durch Triplet-Triplett-Annihilation. Auf eine Durchführung dieses Experiments muss im Schulkontext aufgrund des materiellen Aufwands und des Einsatzes eines Klasse IIIB Laserpointers verzichtet werden. Dieses Problem kann jedoch durch den Einsatz von entsprechenden Medien umgangen werden. Das Experiment zur Triplet-Triplett-Annihilation eignet sich besonders in der Lehre an Hochschulen. Damit kann auch gezeigt werden, dass Sauerstoff den erwünschten Prozess stört. Wird den Lernenden erörtert, dass Sauerstoff standardmäßig immer im Triplet-Zustand vorliegt, können sie den Schluß ziehen, dass eines der Triplet-Sensibilisator-Moleküle oder eines der Triplet-Akzeptor-Moleküle zuerst mit einem Sauerstoff-Molekül den Prozess der Triplet-Triplett-Annihilation eingehen kann.

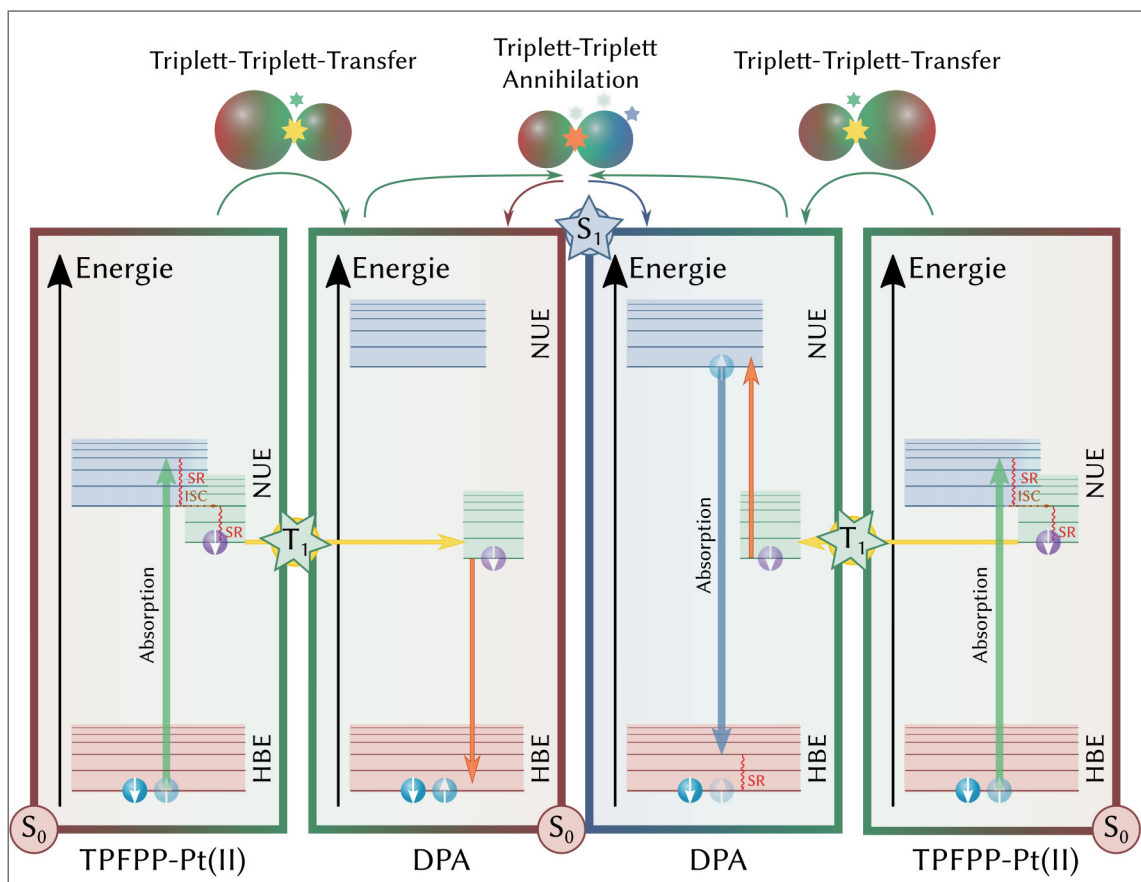


Abb. 68: Veranschaulichung der Triplet-Triplett-Annihilation im Energiestufenmodell. Für die Erklärung vgl. auch S.16, Abb. 12.

Der entstehende Singulett-Sauerstoff ist, folgt man den Energiestufenmodellen, energiereich. Dies und die vergleichsweise lange Lebensdauer – der Übergang in den Triplett-Grundzustand ist für Sauerstoff ebenso verboten, wie der Übergang vom angeregten Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand bei den bisherigen Beispielen – sorgen dafür, dass Singulett-Sauerstoff sehr reaktiv ist.

Chlorophyll, dessen strukturelle Ähnlichkeit (Porphyrin mit zentralem Metall-Kation) zu den in TTA-Experimenten eingesetzten Triplett-Sensibilisatoren (in dieser Arbeit TPFPP-Pt(II)) herausgearbeitet werden kann, ist durch dieses strukturelle Merkmal (Struktur-Eigenschaftsbeziehung) ebenfalls leicht dazu in der Lage, in den Triplett-Zustand zu wechseln.

Dies kann durch die Bestrahlung eines mit Chlorophyll-Lösung getränkten Filterpapiers gezeigt werden (vgl. Abschnitt 3.3). Eine Möglichkeit, um die Entstehung von Singulett-Sauerstoff nach Bildung von Triplett-Chlorophyll zu verhindern, ist es, die Energie rechtzeitig an ein anderes Molekül zu übertragen. Hier kann die Photoprotektion durch β -Carotin besprochen werden.

Ein anderes interessantes Feld ist die photodynamische Krebstherapie, bei der dieses Prinzip genutzt wird, um in Tumoren Singulett-Sauerstoff zu erzeugen. Es kann ein weiteres Experiment mit LED-Lichtquellen angeschlossen werden, um herauszuarbeiten, dass nur rotes Licht tief in menschliches Gewebe eindringen kann und der Triplett-Sensibilisator entsprechend dazu in der Lage sein muss, rotes Licht zu absorbieren.

Die Chlorophylle sind bei der Interaktion zwischen Photonen und Molekülen jedoch auch in anderer Hinsicht interessant: Sie stellen den Startpunkt für eine der wichtigsten durch Licht angetriebenen Reaktionen dar: Die Photosynthese.

Energie in Form von Licht ist also nicht nur ein kleiner Teil der Energie die bei einer Reaktion wie einer Verbrennung freigesetzt werden kann, sondern kann auch die treibende Kraft für eine Reaktion darstellen. Auch wenn in der Chemie stets Hitze verwendet wird, um eine Reaktion anzutreiben, so funktioniert dies bei der Photosynthese nicht: Sie wird exklusiv durch Licht angetrieben.

Analog lässt sich die Reaktion von Spiropyran zu Merocyanin in einer unpolaren Umgebung auch nur durch Licht antreiben. Erhitzen fördert bei diesen Bedingungen nur die Bildung von Spiropyran aus Merocyanin und zu starkes Erhitzen führt dazu, dass Spiropyran zersetzt wird.

Dass die Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion nicht von der Temperatur abhängt, lässt sich ebenfalls mit dem System Spiropyran/Merocyanin darstellen, indem mehrere Proben bei Temperaturen von (unter) 0 °C, Raumtemperatur und 60 °C bereitgestellt werden. Die Blaufärbung unter Bestrahlung mit geeignetem Licht erfolgt stets gleich schnell, die Entfärbung hingegen dauert je nach Temperatur unterschiedlich lang.

Neben der Änderung der Temperatur bei Bestrahlung können auch weitere Parameter wie die Umgebung (z.B. das Lösemittel, Stichwort Solvatochromie, vgl. Abb. 66) oder die Wellenlänge bzw. Farbe des eingestrahlten Lichts geändert werden.

Als Lichtquelle eignen sich dabei Sonnenlicht, dem ein Farbfilter vorgeschaltet wurde oder LED-Lichtquellen verschiedener Farben. Nutzt man beide, so lässt sich auch ein Unterschied zwischen weißem Sonnenlicht und weißem LED-Licht experimentell und anschaulich mithilfe der „intelligenten Folie“ demonstriert oder forschend-entwickelnd erarbeitet werden.

Da eine Blaufärbung nur mit Licht, $\lambda \leq 400$ nm möglich ist, kann so auf die Präsenz oder Absenz von diesem Licht geschlossen werden (vgl. Abb. 69).

Die Blaufärbung bei Bestrahlung mit Licht ist auch ein Eingriff in ein chemisches Gleichgewicht: Durch Bestrahlung werden Moleküle, die zu einem Stoff A (hier Spiropyran) gehören in einen Stoff B (hier Merocyanin) umgewandelt. Es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein, das durch Bestrahlung mit Licht aufrecht erhalten wird: Das photostationäre Gleichgewicht.

Sowohl das chemische Gleichgewicht als auch das photostationäre Gleichgewicht sind dynamische Gleichgewichte, d.h. die Anteile der reagierenden Spezies sind zwar über die Zeit gleich, dennoch finden ständig Reaktionen statt, die z.B. Spiropyran in Merocyanin umwandeln und umgekehrt.

Das chemische Gleichgewicht kann in diesem Zusammenhang mit dem photostationären Gleichgewicht kontrastiert und verglichen werden. Dies erlaubt eine tiefergehende Verknüpfung des vorhandenen Wissens, welche dem Lernertrag zuträglich ist.

4.4 Experimente im „Photo-Mol“-Koffer

Die Auswahl der Experimente für den „Photo-Mol“-Koffer (**Photonen** und **Moleküle**) basiert auf der Forderung, dass die beobachtbaren Phänomene sowohl für die Photolumineszenz als auch für die Photochromie didaktisch prägnant sind, möglichst mit bloßem Auge beobachtet und auf deren Grundlage wissenschaftlich konsistente Konzepte erschlossen werden können. Es handelt sich dabei um folgende Phänomene und Konzepte, die jeweils verglichen werden, um nicht nur vorhandenes Wissen besser zu verknüpfen, sondern auch um neues Wissen aufzubauen [115]:

- Lichtabsorption und Lichtemission als Ursachen der Farbigkeit
- Wärme und Licht als Formen der Energiebeteiligung an chemischen Reaktionen
- Fluoreszenz und Phosphoreszenz als Arten der Photolumineszenz – im Alltag Leuchtfaben vs. Glow-in-the-dark Gegenstände
- Grundzustand und die elektronisch angeregten Zustände als quantifizierte Zustände im Molekülen
- Elektronenzustände und Schwingungszustände als quantifizierte Zustände in Molekülen
- Photochromie und Solvatochromie als Farbunterschiede, die ein Stoff in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen verursacht
- chemisches Gleichgewicht und photostationäres Gleichgewicht als unterschiedliche Zustände, die ein Stoffsystem einnehmen kann, bei denen die Anteile der Reaktionsteilnehmer zeitlich konstant sind

Der „Photo-Mol“-Koffer enthält neben exakten Versuchsvorschriften auch allgemein formulierte Arbeitsaufträge. Diese fordern die Lernenden dazu auf, aufgrund ihrer Erkenntnisse aus vorangegangenen Experimente und selbst zu entwickelnden Hypothesen neue Versuche zu planen und durchzuführen, d.h. er nähert sich mit seinen Inhalten einer Interaktionsbox an. Im Begleitheft sind ca. 20 Experimente auf 23 Arbeitsblättern beschrieben. Die Arbeitsblätter sind nach einer forschend-entwickelnden Vorgehensweise und differenziert für die Sekundarstufen I und II aufgebaut.

Nachfolgend werden die wichtigsten Experimente aus dem „Photo-Mol“-Koffer und die in diesen Experimenten erschließbaren Phänomene kurz beschrieben. Der Übersichtlichkeit halber sind sie teilweise in Gruppen mit einem Oberthema

zusammengefasst.

Fluoreszenz von Esculin in wässriger Lösung ("Weinender Kastanienzweig"): Aus einem schräg angeschnittenen Zweig einer Roßkastanie, der in ein hohes mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht wurde, tritt ein Stoff aus, der bei Tageslicht unsichtbar ist. Erst im Licht einer Schwarzlichtlampe oder einer UV-Taschenlampe kann das Esculin aus dem Zweig durch seine intensive blaue Fluoreszenz erkannt werden.

Untersuchung der Fluoreszenz weiterer Pflanzen und Pflanzenteile: Die Lernenden planen Versuche, bei denen sie mithilfe einer Schwarzlichtlampe oder einer UV-Taschenlampe fluoreszierende Stoffe in Pflanzenteilen nachweisen können. Dazu eignen sich z. B. der Saft aus den Blättern von Primeln oder die Schale einer Banane.

Untersuchung von Leuchtfarben in Alltagsgegenständen: Mit einer UV-Taschenlampe werden die Fluoreszenz und ggf. die Phosphoreszenz von farbgebenden Stoffen in Alltagsgegenständen, wie z. B. Textmarkern, Textilien oder Sicherheitsmerkmalen auf Geldscheinen untersucht.

Fluoreszenz in wässriger Lösung: Wenige Milligramm Fluorescein werden in 50 mL Wasser gelöst und unter dem Licht einer UV-Lichtquelle betrachtet. Anschließend wird die Fluoreszenz der Lösung bei Änderung folgender Bedingungen geprüft:

1. **Konzentrationsänderung von Fluorescein in Wasser.** Zwei Reagenzgläser werden jeweils zur Hälfte mit der oben genannten Lösung gefüllt. Ein Reagenzglas wird mit Wasser aufgefüllt, in das andere wird zusätzlich festes Fluorescein gegeben. Die Verringerung der Konzentration führt dazu, dass sich die Intensität der Fluoreszenz kaum ändert, eine Erhöhung der Konzentration an Fluorescein führt jedoch dazu, dass die Intensität der Fluoreszenz stark abnimmt.
2. **Emissionsverhalten in einem Wasser/Aceton-Gemisch im Vergleich zu Wasser.** Je mehr Aceton zu einer wässrigen Fluorescein-Lösung gegeben wird, desto schwächer fällt die Intensität der Fluoreszenz im Vergleich zu einer Probe, der das gleiche Volumen Wasser hinzugegeben wurde aus.
3. **Änderung des pH-Wertes:** Die Intensität der Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$, hängt bei Fluorescein-Lösungen (und auch bei Esculin-Lösungen) vom pH-Wert ab.

Herstellung und Untersuchung von Phosphoreszenzproben: In einem großen Reagenzglas werden ca. 5 g Weinsäure vorsichtig erhitzt bis eine klare Schmelze entsteht. Zu der Schmelze werden ca. 5 mg Esculin gegeben und in der Schmelze gelöst. Diese wird an der Innenwand des Reagenzglases verteilt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt die Probe bei Bestrahlung mit UV-Licht eine blaue Fluoreszenz und unmittelbar nach Ausschalten der Lampe eine grüne Phosphoreszenz. Analog zu diesem Versuch wird eine Probe mit Fluorescein anstatt Esculin hergestellt. Die Phosphoreszenz dieser Probe ist wesentlich intensiver als die der Probe mit Esculin, aber der Farbunterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Mit diesen Proben lässt sich, wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben, durch Kühlen der Probe mit einem Eisbad bzw. durch Erwärmen der Probe mit einem auf ca. 60 °C temperierten Wasserbad zeigen, dass die Phosphoreszenz bei gekühlten Proben intensiver ausfällt und damit eine höhere Lebensdauer aufzeigt als bei einer erwärmten Probe, bei der keine Phosphoreszenz mehr zu erkennen ist.

- **Echtfarben-Emissionsspektren:** Mithilfe einer Spaltblende und eines optischen Gitters können Echtfarben-Emissionsspektren von fluoreszierenden und phosphoreszierenden Proben sichtbar gemacht werden. In

diesen Spektren wird das emittierte Licht als breite farbige Banden im Spektrum sichtbar. Dies steht im Gegensatz zu den scharfen Linien, die bei Atomspektren, wie z. B. im Wasserstoff-Spektrum, sichtbar werden.

Herstellung einer photochromen „intelligenten Folie“: Eine hochviskose Lösung aus Xylol, Polystyrol und Spiropyran wird auf eine PET-Folie aufgetragen. Die nach dem Trocknen übrig bleibende dünne Schicht aus Polystyrol mit immobilisierten Spiropyran-Molekülen wird einlaminiert (vgl. Abschnitt 6.6.1). Die so erzeugte Folie ist in diffusem Tageslicht farblos. Sie kann mit violetter und UV-Licht, $\lambda \leq 400$ nm, blau gefärbt werden. Bei Bestrahlung mit grünem Licht, bei Erwärmen oder bei längerem Aufbewahren im Dunkeln wird die Folie wieder farblos.

- Mit geeigneten Lichtquellen (z. B. LED-Taschenlampen oder Sonnenlicht) und Schablonen kann eine solche "intelligente Folie" mit Informationen beschrieben werden. Diese Informationen können mit geeigneten Lichtquellen auch gelöscht und überschrieben werden. Aufgrund dessen, dass die Folie nur mit Licht der Wellenlängen $\lambda \leq 400$ nm blau gefärbt werden kann, ist es möglich die "intelligente Folie" als Indikator für die Energien der Lichtquanten aus verschieden farbigem Licht einzusetzen. So kann z.B. der Unterschied zwischen weißem Licht aus einer LED-Taschenlampe und weißem Sonnenlicht erschlossen und ein Zusammenhang zum Lichtantrieb photochemischer Reaktionen durch verschiedene Lichtquellen hergestellt werden.
- Die Geschwindigkeit, in der die „intelligente Folie“ blau gefärbt werden kann ist bei 0 °C, 20 °C und 60 °C gleich schnell. Die der Entfärbung zugrundeliegende thermisch verlaufende Reaktion verläuft hingegen bei höheren Temperaturen schneller. Dieses Verhalten zeigt, dass die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen temperaturunabhängig ist und für die Geschwindigkeit thermischer Reaktionen die RGT-Regel gilt.
- In der „intelligenten Folie“ stellt sich bei Bestrahlung ein photostationärer Zustand ein, der je nach Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts auf Seite des Merocyanins oder des Spiropyrans liegt. Der photostationäre Zustand, kontrastiert mit dem chemischen Gleichgewicht, das sich im Dunkeln in der Folie einstellt, kann mit der „intelligenten Folie“ experimentell erschlossen und mit der Modellanimation von S. Kröger [76] sowie mit dem Tutorial „Ungleiche Gleichgewichte“ [112c] erläutert werden.
- Ein weiteres Phänomen ist die deutliche rote Fluoreszenz, welche die „intelligente Folie“ in ihrer blauen Form bei Bestrahlung mit UV-Licht, $\lambda \leq 400$ nm, zeigt. Die Immobilisierung der Merocyanin-Moleküle in der Polystyrol-Matrix zeigt, dass diese Einschränkung der Freiheitsgrade des Moleküls die Desaktivierung über Emission von Licht bevorzugt, was in unpolaren Lösemitteln wie z. B. Xylol und Toluol nicht der Fall ist.

Photochromie und Solvatochromie in Lösungen und Feststoff-Matrices: In dieser Arbeit wurden zur "intelligenten Folie" analoge Proben aus Spiropyran in Polymeren mit polaren Gruppen vorgestellt. Eine weitere solche Matrix ist z. B. teilmithrierte Cellulose, die in Nagellack Verwendung findet.

- Spiropyran zeigt in diesen Polymeren einen zur Solvatochromie analogen Effekt: Das durch Bestrahlung erzeugte Merocyanin verursacht in diesen keine blaue sondern eine rote Färbung. Die thermische Entfärbung erfolgt

langsamer als in einer Polystyrol-Matrix, oder das thermische Gleichgewicht liegt, im Fall der teitnitrierten Cellulose, sogar auf Seiten des Merocyanins.

- Die photochromen und solvatochromen Eigenschaften des Isomerenpaares Spiropyran/Merocyanin zeigen sich auch in Lösungen. In den Lösemitteln Ethanol, Aceton und Xylol verursacht aus Spiropyran photochemisch gewonnenes Merocyanin eine magentafarbene, violette oder blaue Färbung der Lösung. Die Entfärbung der blauen Lösung in Xylol ist wesentlich schneller als die einer "intelligenten Folie" aus Polystyrol. Eine ethanolische Lösung von Spiropyran entfärbt sich thermisch nicht mehr, kann aber durch Bestrahlung mit grünem Licht angetrieben werden.

Zu den oben genannten, für den Koffer gewählten Versuchen, wurde Online-Ergänzungsmaterial erstellt. Hierfür wurde auch der *Einschluss von Esculin in Gelatine* mit entsprechenden Arbeitsblättern aufbereitet. Gelatine als einziger zusätzlich benötigter Stoff kann von der Lehrkraft im Supermarkt erworben werden.

Für die Zukunft ist es denkbar, das Arbeitsmaterial zu erweitern und das Begleitheft neu aufzulegen. Mögliche Versuche, die eingebunden werden können sind die *Flammenfärbung* im Zusammenspiel mit den Echtfarbenemissionsspektren als Brückenversuch zum Energiestufenmodell, ein Versuch in der die UV-absorbierenden Eigenschaften von Sonnencreme untersucht werden, die *Betrachtung von Chlorophyll- und β -Carotin-Lösung* unter UV-Licht, ein Versuch zur *Entdeckung von UV-Licht*, bei dem die „intelligente Folie“ Silberchloridpapier ablöst und ein von S. Kröger beschriebenen Versuch, der die *„intelligente Folie“ als Modell eines digitalen Datenspeichers* verwendet [109].

Aus der obigen Liste wurden der weinende Kastanienzweig, die Versuche zu Erkundung von Fluoreszenzphänomenen im Alltag, die Herstellung (und Untersuchung) einer Phosphoreszenzprobe, die Erkundung der „intelligenten Folie“, sowie der Lichtantrieb von chemischen Reaktionen und die Temperaturabhängigkeit von photochemischen Reaktionen als notwendige Versuche zum Verständnis des Themas angesehen. Diese Versuche zählen nach Abschnitt 4.2 zu Versuchen der Kategorie 1. Der Rest sind zusätzliche oder vertiefende Versuche.

Da es unmöglich ist, einen Kastanienzweig in einem Koffer unterzubringen, muss für diesen ein adäquater Ersatz angeboten werden. Anstatt des Kastanienzweigs können wenige Krümel Fluorescein-Natrium in einen großen Standzylinder oder eine Vase aus Glas gegeben werden.

Obwohl ein Standzylinder somit zur Kategorie 1 gehört, kann davon ausgegangen werden, dass ein entsprechend großes Gefäß in jedem Chemieraum vorhanden ist und daher nicht in den Koffer gegeben werden muss.

Für die Erkundung der „intelligenten Folie“ und den Lichtantrieb von chemischen Reaktionen wurde eine mehrfarbige LED-Taschenlampe gewählt. Der Einsatz von Farbfiltern kann vertiefend von der Lehrkraft durchgeführt werden.

Die Herstellung einer „intelligenten Folie“ ist für einige Versuche notwendig, allerdings erlauben die fertigen Folien den Lehrkräften, gerade im Hinblick auf Gefährdungsbeurteilungen, mehr Freiraum bei der Gestaltung eines forschend-entwickelnden Unterrichts.

Ein günstiges Laminiergerät wurde ebenfalls Bestandteil des Koffers, da dieses, wenn in der Schule vorhanden, nicht standardmäßig im Chemieraum steht und es beim Versuch, nicht vollständig getrocknete Folien zu laminieren, beschädigt werden kann.

Die bereinigte Inhaltsliste des Koffers lautet:

- 3 x Reagenzglas 200x30 mm, AR-Glas
- 4 x Kulturröhrchen mit Schraubkappe, AR-Glas
- 1 x Kopierfolien A4, 10 Stück
- 1 x Laminierfolientaschen A4, 2x80 mic, glänzend, 10 Stück
- 1 x Laminiergerät A4
- 1 x Gewebeklebeband weiß, extra Power Perfect, tesa 50 m, 19 mm
- 2 x Griffinbecher 50 ml, PP
- 1 x Glasrührstab 8, 16 cm lang
- 1 x Glasrührstab 8, 26 cm lang
- 4 x Antirutschmatte, ca. 200x300 mm
- 4 x HDF-Unterlage für Folien, ca. 200x300x2,5 mm
- 1 x LED-Taschenlampe 3 W UV WF-502b
- 2 x Einwegbatterie CR123 Rocket zu UV-Taschenlampe
- 1 x LED Taschenlampe T 9029S, dreifarbig
- 2,5 g Fluorescein-Natrium
- 1,0 g Esculin Sesquihydrat
- 4,5 g Styropor / Polystyrol
- 1,2 g Spiropyran (1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran)
- 250 mL Xylol (Isomerengemisch) z.A.
- 100 g L(+)-Weinsäure

Diese Liste erlaubt es den Lehrkräften, die wichtigsten Experimente alleine mithilfe des Koffers durchzuführen, ohne weitere Materialien beschaffen zu müssen.

4.5 Erstellung und Auswahl des Begleitmaterials

Als Begleitmaterial wurden 23 Arbeitsblätter erstellt, die Versuchsanleitungen und Aufgaben zur Versuchsauswertung enthalten. Beim Design der Arbeitsblätter wurde darauf geachtet, die Aufgabenstellungen optisch von den Feldern abzugrenzen, in denen Einträge von den Lernenden erwartet werden. Diese Abgrenzungen lockern das Arbeitsblatt optisch auf und beugen als strukturgebende Merkmale einer sofortigen Überforderung des Lernenden vor.

Zusätzliche für die Lösung der Aufgaben notwendige Informationen werden ebenfalls optisch abgegrenzt auf dem Arbeitsblatt wiedergegeben (vgl. Beispiele im Anhang).

Für die Lehrkraft wurde in einer erweiterten, digitalen Variante des Begleithefts der Erwartungshorizont für die Arbeitsblätter erstellt.

Gefährdungsbeurteilungen wurden für die in den Arbeitsblättern geforderten Versuche im Begleitheft mit abgedruckt.

Ebenso enthält das Begleitheft didaktische Hinweise, die der Lehrkraft helfen sollen, das neue Wissen mit bereits vorhandenem besser zu verknüpfen.

4.5.1 Digitale Assistenz

Auf einem USB-Stick wurden neben dem digitalen Begleitheft auch Flash-Animationen und unterstützende Videos bereitgestellt. Eine Flash-Animation behandelt das photostationäre Gleichgewicht und wurde von S. Kröger erstellt [76]. Die

zweite Flash-Animation beleuchtet das Zusammenspiel zwischen Chlorophyll und β -Carotin. Sie wurde von R.-P.-Schmitz erstellt [103].

Zusätzlich wurden drei kurze Videos als digitale Assistenz auf dem USB-Stick gespeichert: Das erste zeigt das Zusammenspiel zwischen Chlorophyll und β -Carotin in einem Experiment, das grob in Abschnitt 3.3 umrissen wurde. Das zweite zeigt den „weinenden Kastanienzweig“, für den Fall, dass die Lehrkraft nicht dazu in der Lage ist einen solchen Zweig zu besorgen. Das dritte zeigt kurz, wie die Phosphoreszenzproben hergestellt werden können sowie Fluoreszenz und Absenz der Phosphoreszenz bei noch heißer und beide Arten der Lumineszenz bei erkalteter Probe.

Für den einfachen Zugriff auf diese Inhalte wurde eine kurze HTML-Seite erstellt.

4.5.2 Online Ergänzungen

Als digitale Ergänzungen wurden nach Fertigstellung der Kofferinhalte noch folgende digitale Ergänzungen entwickelt und online gestellt [110]:

- Ein Video, das die Verlängerung der Phosphoreszenzdauer durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff zeigt,
- ein Video, das die Herstellung der „intelligenten Folie“ zeigt,
- eine Powerpoint-Animation mit dem Energiestufenmodell zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz und
- Vorschläge zum Unterrichtsdesign.

Als zusätzliche digitale Assistenz für den „Photo-Mol“-Koffer ist der Einsatz von Lehrfilmen, die auf die Interaktion zwischen Photonen und Molekülen abzielen, sinnvoll: Zwei Lehrfilme, die auf dem Internetauftritt der Chemiedidaktik und der Plattform colour.education [111] verfügbar sind, sowie fünf Lehrfilme, deren Produktion von Beilstein.TV [112] gefördert und finanziert wurde.

Der Lehrfilm „Photosynthese - Ein Fall für Zwei, Teil 2“ greift den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Versuch zur Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin auf und bettet ihn in den Kontext eines farbenfrohen Herbsts ein [111a].

Der Lehrfilm „Photolumineszenz – Farbe durch Lichtemission“ betrachtet und erklärt die Phänomene der Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Kontext moderner, energiesparender Lampen, Sicherheitsmerkmalen auf z.B. Geldscheinen und einer Untergrund-Minigolfbahn. [111b].

Die von Beilstein.TV und der DFG geförderten Lehrfilme „An und Aus mit Licht“, „Ungleiche Gleichgewichte“, „Ein chemisches Chamäleon“ und „Underground Minigolf“ nutzen Experimente, die mit dem „Photo-Mol“-Koffer durchgeführt werden können.

Der Lehrfilm „Mit Licht An und Aus“ nutzt eine selbsttönende Sonnenbrille um in das Prinzip der molekularen Schalter einzuführen. Die „intelligente Folie“ wird darin genutzt, um die eintretende Bräunung bei Lichtbestrahlung als eine durch Licht angetriebene Reaktion einzuführen. Die Entfärbung sowohl der Sonnenbrille als auch der „intelligenten Folie“ ist auf thermischem Weg möglich. Zusätzlich wird demonstriert, dass die „intelligente Folie“ auch mit grünem Licht entfärbt werden kann, was bei der Sonnenbrille nicht möglich ist [112a].

„Was ist ein Photon?“ geht der Frage auf den Grund was ein Lichtteilchen ist und führt den Welle-Teilchen-Dualismus ein. Dieser Film ist eine gute zusätzliche Hilfe, um den Lernenden die Natur der Photonen nahezubringen [112b].

Der Film „Ungleiche Gleichgewichte“ beschäftigt sich mit dem photo-

stationären Gleichgewicht und nutzt Spiropyran in Lösung, um dies zu erklären. Dafür wird gezeigt, dass die Geschwindigkeit der lichtgetriebenen Isomerisierung von Spiropyran zu Merocyanin im Lösemittel Xylol temperaturunabhängig ist. Dies wird auch bei Temperaturen von ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ demonstriert [112c].

„Ein chemisches Chamäleon“ nutzt ein Chamäleon, um in die Solvatochromie einzuführen. Die Solvatochromie von Merocyanin wird demonstriert und anhand eines einfachen Energiestufendiagramms erklärt [112d].

„Underground Minigolf“ nutzt als Kontext eine Untergrund-Minigolf-Anlage, deren Motive durch fluoreszierende Farben zum Leben erweckt werden. Das Phänomen der Fluoreszenz wird anhand des Energiestufenmodells erklärt und anschließend wird das Phänomen der Aufwärtskonvertierung von Photonen durch Triplett-Triplett-Annihilation demonstriert und anhand eines Modells erläutert [112e].

Die auf Beilstein.TV kostenlos verfügbaren Lehrfilme wurden auch in einer englischsprachigen Version erstellt und so einem internationalen Publikum verfügbar gemacht [113].

4.6 Distribution und Vorstellung des Koffers

Für die Produktion des Experimentier- und Materialienkoffers „Photo-Mol“ konnte der Lehrmittelhersteller Hedinger gewonnen werden. Nach der ersten Vorstellung der Inhalte und Übergabe der Materialliste konnte ein Verkaufspreis von unter 500 € erzielt werden.

Nach Freigabe des Koffers und Erstellung des Begleithefts, dessen Design mit dem Koffer-Design von Hedinger abgestimmt wurde, wurde der „Photo-Mol“-Koffer in entsprechenden Fachzeitschriften [114,115] und auf Lehrerfortbildungen vorgestellt.

Entsprechende Lehrerfortbildungskurse wurden in Wesel, Hamburg, Bremen, Oldenburg, Trier, Wuppertal und Frankfurt durchgeführt.

Während der mehrstündigen Fortbildungskurse konnten die Teilnehmer ihre eigene „intelligente Folie“ herstellen und gegen Ende des Kurses mitnehmen. Weitere einfache Versuche wurden mit dem im Koffer enthaltenen Material demonstriert, je nach zur Verfügung stehender Zeit konnten einige Teilnehmer eine Phosphoreszenzprobe herstellen und ausprobieren.

Zusätzlich wurde den Teilnehmern die Bedeutung der Versuche erklärt und es wurden wissenschaftliche Hintergründe vermittelt (Zusammensetzung des Lichts, Zusammenhang zwischen Lichtfarbe, Energie und Wellenlänge, das Energiestufendiagramm für Farbigkeit durch Lichtemission, Lichtantrieb einer chemischen Reaktion, Photochromie durch Photoisomerisierung, Solvatochromie).

Didaktische Hinweise und die Beantwortung von Fragen zu fachlichen Inhalten und zur didaktischen Einbindung rundeten die Veranstaltungen ab.

4.7 Fazit zur Erstellung des Experimentierkoffers „Photo-Mol“

Das Ziel dieser Arbeit, einen Experimentier- und Materialienkoffer zu entwickeln konnte erreicht werden. Der Vertrieb des „Photo-Mol“-Koffers erfolgt durch die Firma Hedinger. Außerdem konnten der Koffer und seine Inhalte vielen Lehrkräften vorgestellt werden.

Bis Anfang Oktober 2018 konnten 96 Exemplare des „Photo-Mol“-Koffers abgesetzt werden. Dies entspricht über die letzten drei Jahre einem Absatz von ca. 32 Koffern pro Jahr. Dieser ist leicht höher als die üblichen durchschnittlichen Absatzzahlen von etwa zwanzig Exemplaren eines Experimentiersets bei Hedinger pro Jahr.



Abb. 69: Der Experimentier- und Materialienkoffer „Photo-Mol“

4.8 Ausblick für die Zukunft von „Photo-Mol“

Die Inhalte des Koffers können mit neuen Erkenntnissen angepasst und erweitert werden. Dabei ist es für Lehrkräfte, die den Koffer bereits in ihre Lehre implementiert haben, von Vorteil, wenn die zusätzlichen Inhalte über Online Ergänzungen oder eine reine Neuauflage des Begleitheftes nachgereicht werden. Zusätzliche Inhalte erlauben es, den Koffer auf einem aktuellen Niveau zu halten.

5 Zusammenfassung

Für die Einbindung zukunftsrelevanter Themen in die Schulcurricula wurde ein Experimentier- und Materialienkoffer entwickelt, der den Anforderungen an einen sicherheitstechnisch unbedenklichen Einsatz von Experimenten erfüllt. Die Experimente sind durch die einfach sichtbaren stofflichen Veränderungen (Farbwechsel) didaktisch prägnant und durch die Verwendung unbedenklicher Chemikalien tauglich für den Einsatz im Unterricht.

Im Zuge der Überarbeitung etablierter Versuche zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz [38] wurden Untersuchungen dahingehend angestellt, welche Bedingungen für die Induzierung einer zum Schweratomeffekt analogen Wirkung in organischen Molekülen vorteilhaft sind.

Dazu wurden zwei ähnliche Fluorophore in verschiedene anorganische und organische Matrizen eingebracht und die Änderungen sowohl der Fluoreszenz- als auch der Phosphoreszenzspektren untersucht. Dadurch konnte die Fähigkeit der Fluorophore, Wasserstoffbrückenbindungen mit der Matrix auszubilden, als ein wichtiges Kriterium für die Erzielung des genannten Effekts herausgearbeitet werden.

Bei der Weiterentwicklung der Versuche zur Photochromie wurden alternative Varianten der „intelligenten Folie“ für den Einsatz in der Schule ausprobiert und untersucht. Im Hinblick auf eine problemlose Umsetzung in der Lehre und im Unterricht mussten diese jedoch aufgrund ihres hohen zeitlichen Aufwands verworfen werden. Auch scheinen die getesteten Varianten weniger Schaltzyklen zu überstehen als die ursprünglich vorgestellte Folie. Hierbei ist festzuhalten, dass sich die Haltbarkeit in Lösung anders verhält [78] als in Feststoffmatrix.

Für die Aufwärtskonvertierung von Photonen wurde ein bisher in der Literatur nicht bekanntes Experiment entwickelt. Darin wird das Konzept der Triplet-Triplett-Annihilation mit TPFPP-Pt(II) und DPA in Lösung umgesetzt. Durch Aufbewahrung der sauerstofffreien Lösung in eine Ampulle war es außerdem möglich eine Probe herzustellen, die ohne großen Aufwand auch in Demonstrationsvorlesungen und auf Tagungen gezeigt werden kann. Die Aufwärtskonvertierung von grünem Licht hin zu blauem Licht in diesem Experiment erfüllt die Anforderungen an ein didaktisch prägnantes Experiment.

Es wurde ein Modellexperiment zur RESOLFT-Nanoskopie entwickelt, dabei wurde teilweise mit Sebastian Spinnen zusammengearbeitet (vgl. auch Abschnitt 3.5.6).

5.1 Ausblick

In Anlehnung an neuere Literatur [116], in der über die Lumineszenzeigenschaften von Materialien berichtet wird, in denen Fluorophore kovalent an Makromoleküle gebunden sind, können weitere Studien angestellt werden, bei denen die in dieser Arbeit untersuchten Fluorophore zwar nicht kovalent aber über noch mehr intermolekulare Kräfte, zusätzlich zu Wasserstoffbrückenbindungen, an die makromolekulare Matrix gebunden sind.

Die Triplet-Triplett-Annihilation könnte dahingehend weiter untersucht werden, welche Konzentrationen der eingesetzten Stoffe ein optimales Ergebnis hervorrufen. Im Idealfall würde dann ein Laser der Klasse II ($< 1 \text{ mW}$) ausreichen, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Hierbei kann auch geprüft werden, ob dem System Stoffe zugesetzt werden können, die Sauerstoff abfangen und dauerhaft

binden ohne das System selbst zu stören.

Eine andere Möglichkeit ist die Anbindung beider Komponenten des TTA-Systems an ein polymeres Grundgerüst, bei dem durch intramolekularen Energietransfer die Notwendigkeit sauerstofffrei arbeiten zu müssen, umgangen werden kann [117].

Materialien die zur Aufwärtskonvertierung von Photonen in der Lage sind können auch als mögliche Kandidaten für sicherheitsrelevante Merkmale unter dem Aspekt lumineszierender Symbole, z.B. auf Geldscheinen [118] in die Lehre eingebunden werden.

Das Modellexperiment zur RESOLFT-Nanoskopie könnte didaktisch aufbereitet werden, indem das Prinzip der Nanoskopie in einem Lehrfilm anhand des Modells erläutert wird.

6 Experimenteller Teil

Die Chemikalien, die für diese Arbeit Verwendung fanden, sind in Tab. 10 aufgeführt. Aus der Natur, einem Drogeriemarkt oder einem Supermarkt wurden bezogen: *β*-Carotinkapseln aus dem Drogeriemarkt als günstige Alternative zu käuflichem (und bei –20 °C zu lagerndem) *β*-Carotin, *Chlorophyll*, entweder direkt als Extrakt aus Blättern oder enthalten in grünem Kürbiskernöl, *Gelatine*, *Paprika-Gewürz*, als weitere Quelle für Carotinoide, Zweige von *Rosskastanien* und *Eschen*, sowie *Styropor* das in vielen Fällen als Verpackungsmaterial zum Einsatz kommt.

Weitere Geräte und Materialien, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Chemikalie	Lieferant	CAS-Nr.
1,3,3-Trimethyl-2-Methylenindolin, ≥ 97%	Sigma-Aldrich	118-12-7
1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolospiran, >98%	TCI	1498-88-0
2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd, ≥ 98%	Sigma-Aldrich	97-51-8
5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin-Pt(II)	Por-Lab	109781-47-7
Aceton, techn.	BUW	67-64-1
<i>β</i> -Carotin	Sigma-Aldrich	7235-40-7
Chininsulfat	Fluka	207671-44-1
Dinatriumhydrogenphosphat Dihydrat	Carl Roth	10028-24-7
9,10-Diphenylanthracen, > 98%	TCI	1499-10-1
Esculetin, ≥98 %, für Biochemie	Carl Roth	305-01-1
Esculin Sesquihydrate	TCI	66778-17-4
Ethanol, techn.	BUW	64-17-5
Ethylmethylketon	Merck	78-93-3
Fluorescein-Natrium	Honeywell	518-47-8
4-Amino-5-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonsäure Mononatriumsalz, > 85 %	Merck	312693-54-2
L(+)-Weinsäure, ≥ 99% für Biochemie	Carl Roth	87-69-4
L(+)-Weinsäure, > 99%	TCI	87-69-4
Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat	Carl Roth	13472-35-0
Polylactat	Sigma-Aldrich	33135-50-1
Polymethylmethacrylat	Sigma-Aldrich	9011-14-7
Polystyrol	Carl Roth	9003-53-6
Polyvinylalkohol 72000 BioChemica	AppliChem	9002-89-5
Pyranin	TCI	6358-69-6
Tetrahydrofuran, techn.	BUW	109-99-9
Trichloressigsäure	Fluka	76-03-9
Xylol (Isomerengemisch)	Carl Roth	1330-20-7

Tab. 10: Verwendete Chemikalien in dieser Arbeit. Die Lösemittel mit technischer Qualität wurden über das Chemikalienlager der Bergischen Universität Wuppertal (BUW) bezogen.

Gerät / Material	Information / Bezeichnung	Bezugsquelle
LED-Taschenlampe WF-502b	mit LED-Modul 405 nm	Onlinehandel
LED-Taschenlampe WF-502b	mit LED-Modul 532 nm	Onlinehandel
LED-Taschenlampe T 9029S	T 9029S	Onlinehandel*
Sahlmann LED-Lichtquellen	365 nm	Sahlmann
	405 nm	Photochemical
	450 nm	Solutions
	530 nm	www.sahlmann-ps.de
Laser 532 nm	10 mW	Picotronic
Einmal-Reagenzgläser aus Glas	160 x 16 mm	VWR
Fluoreszenz Spektrophotometer	HORIBA Fluoromax-4	
Fluoreszenz Spektrophotometer	Varian Cary Eclipse	
UV-Vis Spektrophotometer	Analytik Jena Specord 200 plus	
tesa Gewebepband 50 m, 19 mm	57230-00000	Bürobedarf
Heizrührer	neoLab D-6010	VWR
Digitales Lichtmikroskop	Keyence VHX-1000D	
Trockenschrank	mommert UN 75	VWR
Schwarzlichtlampe Baumarkt	Omnilux 15 W, G 13, T8, 45 cm	Baumarkt
MDF-Platte o.ä.	ca. 200 mm x 300 mm	Baumarkt
Antirutschmatte	ca. 200 mm x 300 mm	Baumarkt
Spektrometer	Red Tide USB 650 mit Xplorer GLX™	
Laminiergerät A4	Olympia A233	Bürobedarf
Waage mit Auflösung 0,1 mg	PCE-Instruments AB-200	VWR

Tab. 11: *Verwendete Geräte in dieser Arbeit. Die LED-Lichtquellen werden im Anhang näher spezifiziert.*

6.1 Stokes-Shift von Fluorophoren in wässriger Lösung

Um die Fluoreszenzspektren verschiedener Fluorophore zu bestimmen, wurden wässrige Lösungen angesetzt, in denen die Konzentration der Fluorophore in etwa 10^{-5} mol/L betrug. Dafür wurden die in Tabelle 12 angegebenen Massen der Fluorophore jeweils in einen 100 mL Messkolben gegeben, in wenig Wasser gelöst und auf 100 mL aufgefüllt. Mit einer Vollpipette wurden 5 mL dieser Lösung entnommen und in einem 50 mL Messkolben mit Wasser auf 50 mL aufgefüllt.

Fluorophor	Masse
Chininsulfat	3,2 mg
Esculetin	1,8 mg
Esculin	3,4 mg
H-Säure*	3,1 mg
Fluorescein-Natrium	3,6 mg
Pyranin	4,9 mg

Tab. 12: *Einwaage der verwendeten Fluorophore.*

Das verwendete VE-Wasser hatte zu diesem Zeitpunkt einen pH-Wert von ca. 7.

Die Absorptionsspektren der Proben wurden zuerst mit einem UV-Vis Spektrophotometer bestimmt, anschließend wurden die Fluoreszenzspektren mit einem Varian Cary Eclipse Fluoreszenzspektrophotometer bestimmt. Die Maxima der jeweiligen Kurven sind in Tabelle 2 festgehalten. Die Spektren sind im Anhang abgebildet.

6.1.1 Bestimmung von Standards

Es wurden 3,7 mg Fluorescein-Natrium in einem 100-mL-Messkolben in 100 mL Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, gelöst. 5 mL dieser Lösung wurden mit einer Vollpipette abpipetiert, in einem 50-mL-Messkolben überführt und mit Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$, aufgefüllt. Von einer Probe dieser Lösung wurden Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen.

Standard	Φ
Chininsulfat, 0,1 n H ₂ SO ₄	0,55
Fluorescein-Natrium, 0,1 n NaOH	0,925

Tab. 13: Literaturwerte für die Fluoreszenzquantenausbeute von zwei Standards nach [119].

Für Chininsulfat wurden 3,1 mg Chininsulfat in einem 100-mL-Messkolben in 100 mL Schwefelsäure, $c = 0,05 \text{ mol/L}$, gelöst. 5 mL dieser Lösung wurden mit einer Vollpipette abpipetiert, in einem 50-mL-Messkolben überführt und mit Schwefelsäure, $c = 0,05 \text{ mol/L}$, aufgefüllt. Von diesen Lösungen wurden Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen.

Die Stokes-Shifts der Lösungen wurden bestimmt und in Tabelle 2 festgehalten.

Die Literaturwerte für die Fluoreszenzquantenausbeute von Fluorescein-Natrium und Chininsulfat sind als Referenz in Tabelle 13 festgehalten. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten von Esculin wurde anstatt mit diesen Werten über die in Abschnitt 2.1.9 beschriebene Methode durchgeführt.

6.1.2 Esculin und Pyranin bei verschiedenen pH-Werten

Da sowohl Pyranin als auch Esculin auf den pH-Wert reagieren, wurden Pufferlösungen angesetzt, um den pH-Wert konstant zu halten.

Phosphatpuffer, pH = 6: Es wurden 358,14 mg Dinatriumhydrogenphosphat und 2,51 g Natriumdihydrogenphosphat in 100 mL Wasser gelöst. Dies entspricht einer Pufferkapazität ca. 10^{-2} mol/L .

Phosphatpuffer, pH = 7: Es wurden 358,14 mg Dinatriumhydrogenphosphat und 251,33 mg Natriumdihydrogenphosphat in 100 mL Wasser gelöst. Dies entspricht einer Pufferkapazität ca. 10^{-2} mol/L .

Phosphatpuffer, pH = 8: Es wurden 2,22 g Dinatriumhydrogenphosphat und 156,01 mg Natriumdihydrogenphosphat in 100 mL Wasser gelöst. Dies entspricht einer Pufferkapazität ca. 10^{-2} mol/L .

Wie in 6.1 wurden Lösungen der Fluorophore Esculin und Pyranin angesetzt: Es wurden 3,4 mg Esculin in einem Messkolben in 100 mL Wasser gelöst. Von dieser Lösung, deren Fluorophorkonzentration in etwa 10^{-4} mol/L betrug wurden 5 mL in einem 50-mL-Messkolben vorgelegt und mit der Pufferlösung auf 50 mL aufgefüllt.

Diese Schritte wurden mit 4,9 mg Pyranin wiederholt.

Die Absorptionsspektren wurden im UV-Vis Spektrophotometer aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren der Pyranin-Pufferlösungen im Varian Cary Eclipse.

Die Fluoreszenzspektren der Esculin-Pufferlösungen wurden auf einem HORIBA Fluoromax-4 aufgenommen. Gleichzeitig wurden von diesen Proben nach dem in Abschnitt 2.1.9 beschriebenen Verfahren die Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt.

6.2 Einbringen von Fluorophoren in verschiedene Matrices

Um zu testen, welche Fluorophore in der Lage sind, zur Phosphoreszenz angeregt zu werden, wurden diese in verschiedene Matrices eingebracht. Die verwendeten Fluorophore sind Chininsulfat, Esculin, Fluorescein-Natrium, H-Säure und Pyranin. Als mögliche Matrices wurden Metaweinsäure, Polyvinylalkohol PVA und Gelatine in Betracht gezogen.

6.2.1 Einbringen der Fluorophore in Metaweinsäure

In einem großen Reagenzglas, 200 mm x 30 mm, wurden ca. 5 g Weinsäure vorgelegt. Die Weinsäure wird unter ständigem Drehen des Reagenzglases über der nichtleuchtenden Brennerflamme erhitzt. Dabei wird darauf geachtet, dass das Reagenzglas die Flamme nicht berührt. Sobald eine klare Flüssigkeit entstanden ist, wird das Reagenzglas aus der Hitze genommen und es wird gewartet bis nur noch wenige Gasblasen aufsteigen. In die Schmelze werden wenige Milligramm (ca. eine halbe Spatelspitze; Die benötigten Mengen entsprechen den in Tab. 12 angegebenen Mengen) eines Fluorophors gegeben. Die Mischung wird etwas geschüttelt, bis sich der Fluorophor möglichst in der Schmelze gelöst hat. Anschließend wird die Schmelze durch vorsichtiges Drehen des Reagenzglases großflächig an der Glaswand verteilt.

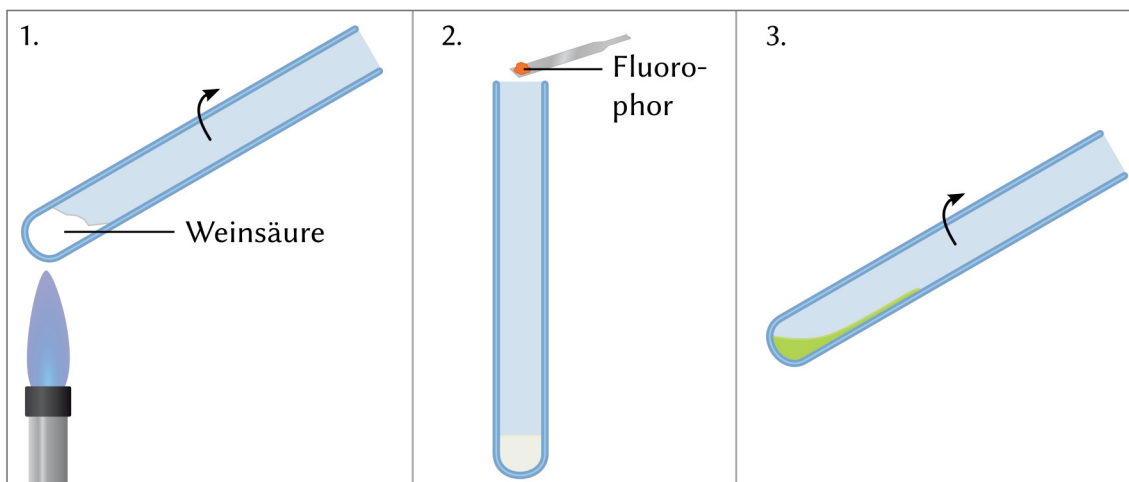
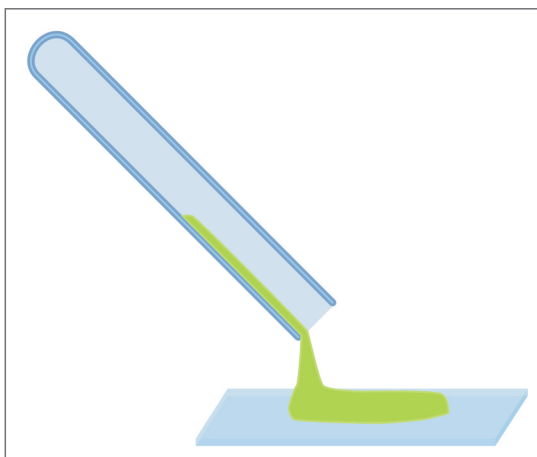


Abb. 70: Skizze zur Versuchsdurchführung für das Einbringen von Fluorophoren in eine Weinsäureschmelze. 1) Weinsäure wird geschmolzen, 2) der Fluorophor wird hinzugefügt, 3) nach Durchmischen wird die Schmelze am Rand des Rggl. verteilt.

Zur Aufnahme von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren wird die noch flüssige Schmelze vorsichtig auf einen Objektträger gegossen (Abb. 71). Der Objektträger wird in einem entsprechenden Halter in einem Winkel von ca. 50° zum Anregungsstrahlengang eingespannt (Abb. 72).

Abb. 71: Auftragen der Weinsäureschmelze auf einen Objektträger.



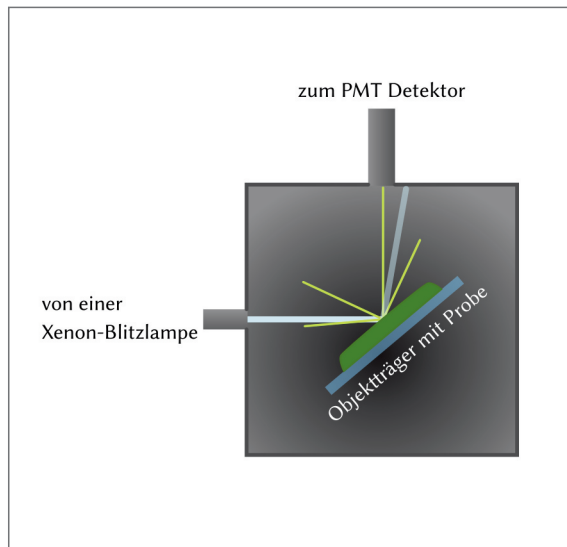


Abb. 72: Messanordnung zur Bestimmung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren dünner Filme.

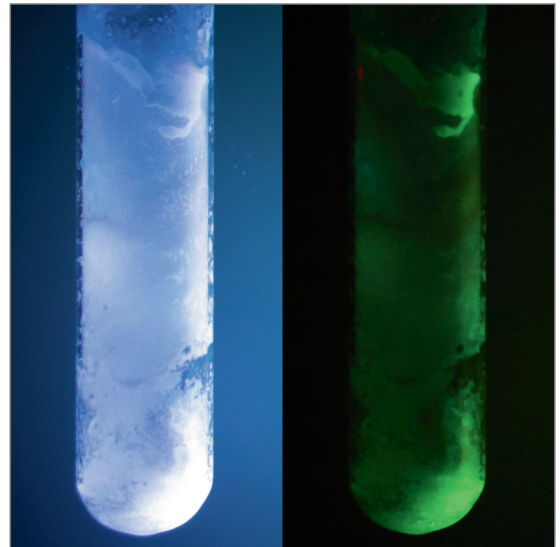


Abb. 73: Fluoreszenz (links) und Phosphoreszenz (rechts) von Esculin in Metaweinsäure.

Die ermittelten Fluoreszenzmaxima und Phosphoreszenzmaxima wurden in Tabelle 3 und Tabelle 4 festgehalten. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang abgebildet.

6.2.2 Einbringen der Fluorophore in Polyvinylalkohol

In einem 250-mL-Becherglas, hohe Form, werden 100 mL Wasser vorgelegt. Unter magnetischem Rühren werden in Portionen von etwa 2,5 g insgesamt 10 g Polyvinylalkohol hinzugegeben. Das Gefäß wird abgedeckt und man lässt rühren, bis eine zähflüssige, klare Masse entstanden ist. Dies kann mehrere Stunden dauern. Die fertige Lösung wird in eine verschließbare Vorratsflasche gegeben und für die weiteren Versuche verwendet.

Zum Einschluss von Fluorophoren in Polyvinylalkohol wird ein Teelichtbehälter etwa zu einem Viertel mit der vorbereiteten Polyvinylalkohol-Lösung gefüllt – dies entspricht in etwa 5 mL. Zu der Lösung wird der zu untersuchende Fluorophor in der Menge hinzugefügt, die in Tabelle 12 angegeben ist. Mit einem Spatel wird umgerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Der Trocknungsvorgang dauert bei Raumtemperatur mehrere Tage. Ist die Probe fest aber flexibel, kann sie vorsichtig aus dem Teelichtbehälter entfernt werden.

Nach etwa einer Woche ist die Probe nicht mehr flexibel. Die Probe wird wie in 6.2.1 in den Probenhalter des Fluoreszenzspektrometers eingespannt und es werden Fluoreszenz und Phosphoreszenzspektren aufgenommen. Die ermittelten Maxima sind in Tabellen 3 und 4 aufgetragen. Die Spektren sind im Anhang abgebildet.

6.2.2.1 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von Esculin in PVA

In Abschnitt 3.1.2 wurde beschrieben, dass die Fluoreszenzquantenausbeute von Esculin in PVA bestimmt wurde.

Zur Bestimmung wurden zwei PVA-Lösungen nach dem in 6.2.2 beschriebenen Verfahren angesetzt. Um eine Konzentration von ungefähr 10^{-5} mol/L Esculin in der fertigen Folie zu erhalten, wurde eine Dichte von ca. 1,3 in Anlehnung an [120] angenommen.

Das bedeutet, dass $2,83 \cdot 10^{-2}$ mg Esculin in einer der PVA-Lösungen gelöst werden müssten. Um dies zu bewerkstelligen wurden 2,83 mg Esculin in einem 100-mL-Messkolben in Wasser gelöst und auf 100 mL aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde 1 mL zu der PVA-Lösung gegeben.

Mit einer Einmalpipette wurden 1 mL der PVA-Lösung ohne und 1 mL der PVA-Lösung mit zugesetztem Esculin auf je eine PET-Folie aufgetragen und über den Zeitraum weniger Stunden trocknen gelassen.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute wurden beide Folien von ihrem Untergrund gelöst und in 1 cm x 1 cm große Stücke geschnitten. Diese wurden in einen dafür vorgesehenen Halter in die Integrationssphäre des HORIBA Fluorimax-4 eingebracht und die Fluoreszenzquantenausbeute wurde nach dem in Abschnitt 2.1.9 beschriebenen Verfahren bestimmt.

6.2.3 Einbringen der Fluorophore in Gelatine

In einem Teelichtbehälter wurden 2 g Gelatine abgewogen. Der zu untersuchende Fluorophor wurde in der Menge, die in Tabelle 12 angegeben ist, in 5 mL Wasser gelöst und zur Gelatine gegeben.

Der Behälter wurde in einen Trockenschrank gestellt, der auf 55°C temperiert war. Nach wenigen Minuten entstand eine flüssige Masse und die Probe wurde aus dem Trockenschrank genommen. Nach dreißig Minuten bis einer Stunde war die Probe so fest, dass sie vorsichtig aus dem Teelichtbehälter gelöst werden konnte.

Die Probe wurde bei Raumtemperatur unter mehrmaligem Wenden über einen Zeitraum von zwei Tagen getrocknet.

Für die Bestimmung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren wurde die Probe wie in 6.2.1 in den Probenhalter des Fluoreszenzspektrometers eingespannt. Die ermittelten Maxima sind in Tabellen 3 und 4 aufgetragen. Die Spektren sind im Anhang abgebildet.

6.2.4 Züchten von Weinsäure-Esculin-Co-Kristallen

Für das Züchten von Weinsäurekristallen wurde Weinsäure aus wässriger Lösung umkristallisiert. Von den erhaltenen Weinsäurekristallen wurden unter magnetischem Rühren ca. 5 g in etwa 100 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden ca. 4 mg Esculin gegeben. Nach gutem Vermischen wurde die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben und über mehrere Tage stehen gelassen. Das Lösemittel verdampfte über diesen Zeitraum vollständig.

Auf dem Boden des Gefäßes entstanden sternförmige Kristalle. Die Form deutet daraufhin, dass Esculin als Defekt in die Kristallstruktur eingebaut wurde.

Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 365$ nm, wurde dies bestätigt. Die gezüchteten Kristalle zeigten eine blaue Fluoreszenz und eine grüne Phosphoreszenz. Reine Weinsäurekristalle zeigten weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz bei Bestrahlung mit dieser Wellenlänge.

Um Fluoreszenz und Phosphoreszenzspektren aufzunehmen, wurde ein Objektträger mit Ethanol befeuchtet, ein Weinsäure-Esculin-Co-Kristall mit der flachen Seite auf den Objektträger gelegt und leicht angedrückt.

Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Die Spektren sind auf S. 40 in Diagramm 7 abgebildet.

Mit 2 mg Esculetin und den gleichen Mengen Weinsäure und Ethanol wurden analog Kristalle gezüchtet. Die Bestimmung der Spektren erfolgte mit der gleichen Methode. Die erhaltenen Spektren sind auf S. 40 in Diagramm 7 abgebildet.

6.2.4.1 Fluoreszenzquantenausbeuten der Weinsäure-Esculin-Co-Kristalle

Für die Fluoreszenzquantenausbeute der Weinsäure-Esculin-Co-Kristalle wurden die Kristalle gemörsert. Das erhaltene weiße Pulver wurde in den für Fluoreszenzmessungen von Feststoffen bestimmten Halter gegeben. Als Referenz wurde umkristallisierte Weinsäure ohne Esculin verwendet. Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde nach dem in Abschnitt 2.1.9 beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.1.3 beschrieben.

6.2.5 Einfluss der Temperatur auf die Halbwertszeit der Phosphoreszenz

Es wurde eine Probe von Esculin in Gelatine (vgl. Abschnitt 6.2.3) hergestellt. Die Probe wird mit einer LED-Lichtquelle von Sahlmann photochemical Solutions, $\lambda = 365$ nm, im Abstand von zwei Zentimetern zur Lichtquelle zur Fluoreszenz angeregt. Mit dem Ausschalten der Lampe und dem Erlöschen der Fluoreszenz wird die Zeit gestoppt, bis die Phosphoreszenz nicht mehr zu erkennen ist.

Anschließend wird die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Sobald keine Gasblasen mehr von der Probe aufsteigen, wird die Probe erneut mit der LED-Lichtquelle im Abstand von zwei Zentimetern bestrahlt. Die Zeit bis zum vollständigen Erlöschen der Phosphoreszenz wird erneut bestimmt. Das Ergebnis wird in Abschnitt 3.1.5 beschrieben und diskutiert.

6.3 Photon-Upconversion mittels Triplet-Triplett-Annihilation

In 2 mL Aceton wurden zwei bis drei Kristalle 9,10-Diphenylanthracen und geringe Mengen 5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin-Pt(II) gelöst. Für die geringen Mengen wurden mit einer Ecke eines Spatels am oberen Glasrand des Vorratsgefäßes einige Krümel aufgenommen, sodass der Rand des Spatels etwa 1 mm entlang der Rundung mit dem Stoff bedeckt war.

Durch die Lösung wurde mit einem stetigen Strom durch eine Pasteurpipette Stickstoffgas geleitet. Ein Laserstrahl, $\lambda = 532$ nm, Leistung < 10 mW, der durch die Lösung geleitet wurde, zeigte zu Anfang eine rote Spur in der Lösung, die mit der Zeit ihre Farbe zu einer intensiv blauen Spur änderte. Wurde die Begasung mit Stickstoff

gestoppt, änderte die Spur des Laserstrahls innerhalb der Lösung nach ein bis zwei Minuten seine Farbe wieder zu schwach rot.

6.3.1 Herstellen einer Upconversion-„Ampulle“

Das Herstellen einer solchen "Ampulle" erfolgte in mehreren Schritten: im ersten Schritt wurde das Reagenzglas vorbereitet, im zweiten Schritt wurde die Lösung eingefüllt und begast, im dritten Schritt wurde das Reagenzglas luftdicht zugeschmolzen.

Vorbereitung des Reagenzglases: Ein schmelzbares Reagenzglas wurde im oberen Drittel des Reagenzglases in der nichtleuchtenden Flamme eines schräg eingespannten Gasbrenners stark erhitzt. Mit einer durch die Flamme erwärmten Tiegelzange wurde der obere Rand des Reagenzglases festgehalten und maximal soweit ausgezogen, dass eine Pasteurpipette aus Glas noch durch die Öffnung passte. Diese Vorarbeit erleichterte anschließend das Zuschmelzen an dieser Stelle, weil das Glas dadurch dünner wurde (vgl. Abb. 74).

Einfüllen der Lösung: Mit einer Pasteurpipette wurde eine fertige und zuvor geprüfte Upconversion-Lösung in das Reagenzglas eingefüllt, sodass dieses maximal zu einem Drittel gefüllt war (vgl. Abb. 74). Über der Füllhöhe bis zur Schmelzstelle musste ausreichend Platz gelassen werden, damit zum einen das Lösemittel nicht schnell verdampft und zum anderen keine großen Temperaturunterschiede zwischen dem unteren Teil des Reagenzglases und der zu schmelzenden Stelle herrschen konnten. Diese hätten dazu geführt, dass das Glas springt und nicht mehr luftdicht verschlossen werden konnte.

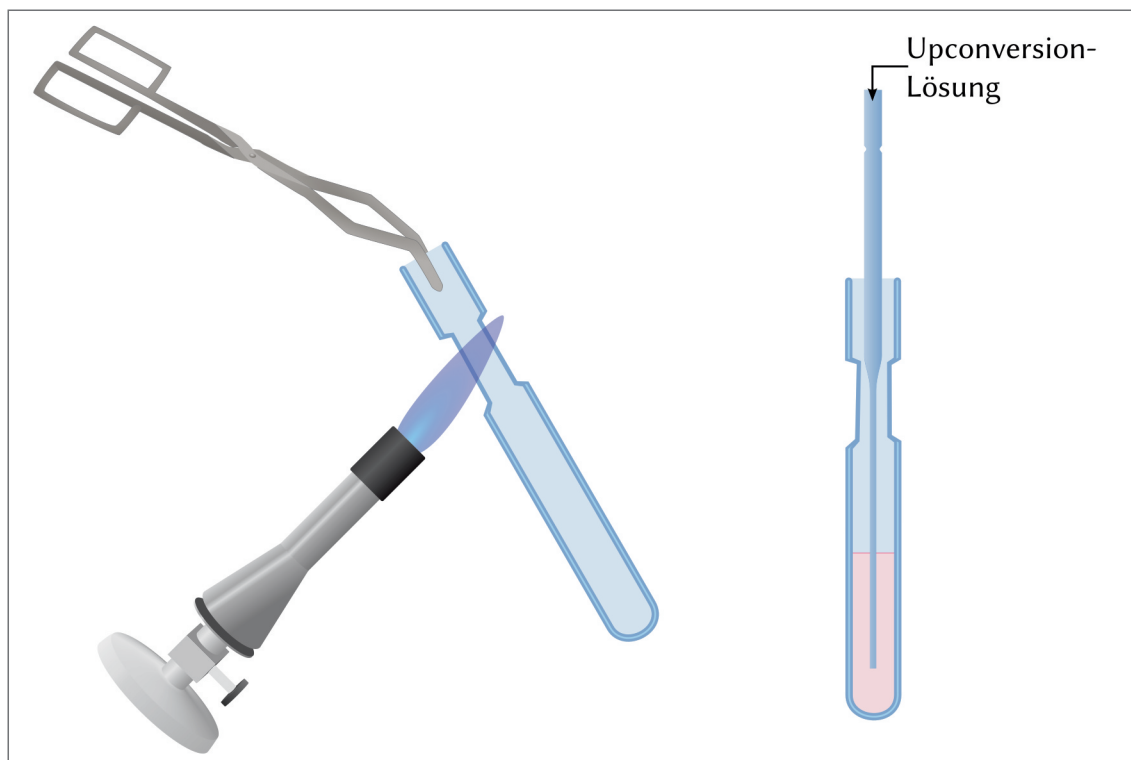


Abb. 74: Skizze zur Versuchsdurchführung für das Vorbereiten des Reagenzglases (links) und das Einfüllen der Upconversion-Lösung (rechts).

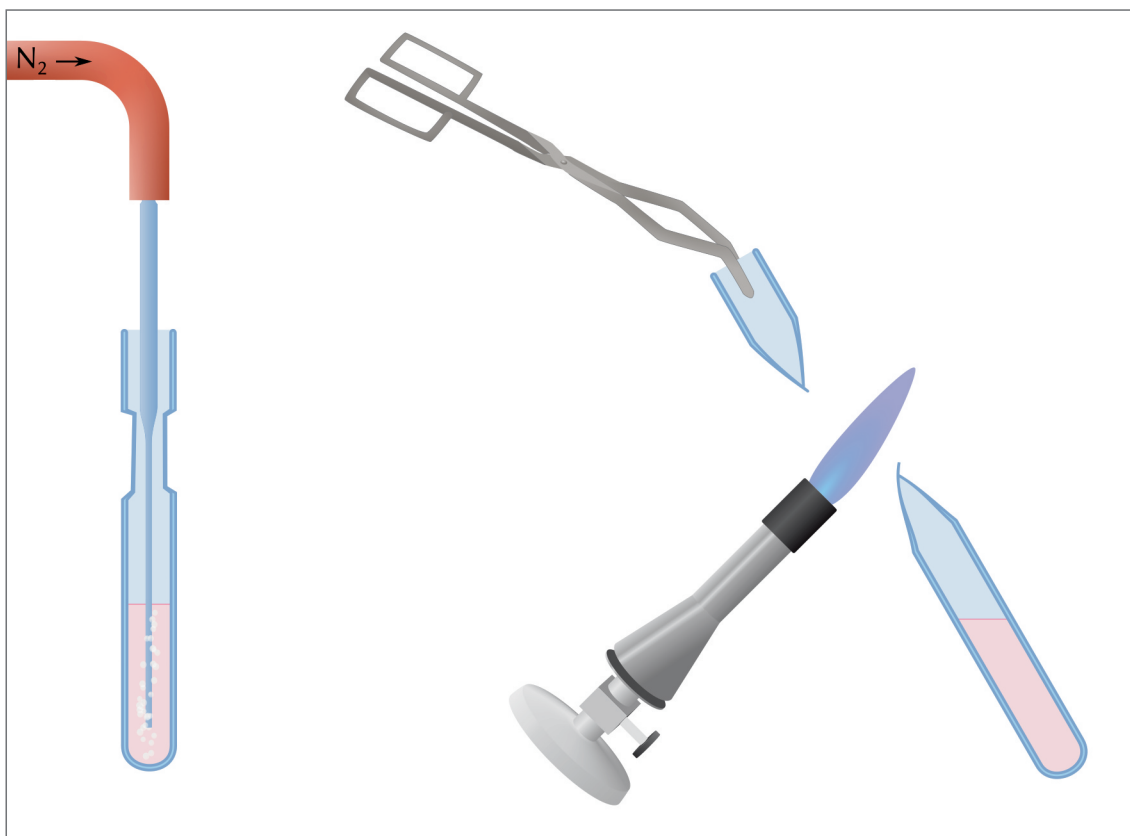


Abb. 75: Skizze zur Versuchsdurchführung für das Begasen des Upconversion-Lösung (links) und das luftdichte Abschmelzen des Reagenzglases (rechts).

Die Pasteurpipette, mit der das Reagenzglas befüllt wurde, wurde mit einem Schlauch an eine Druckgasflasche mit Stickstoff (oder Kohlenstoffdioxid) angeschlossen. Das Gas strömte durch die Lösung mit einem mäßigen Durchsatz, bis ein durch die Lösung gestrahlter Laser den Upconversion-Effekt zeigte (vgl. Abb. 75).

Anmerkung: Wurde bei der Begasung Kohlenstoffdioxid anstatt von Stickstoff verwendet, musste die Lösung in einem warmem Wasserbad temperiert werden. Die ansonsten zu hohen Temperaturunterschiede zwischen dem Bereich der Lösung und der zu schmelzenden Stelle, sorgten dafür, dass das Reagenzglas sprang.

Zuschmelzen des Reagenzglases: Das Reagenzglas wurde zügig an der zuvor erhitzten Stelle erneut erhitzt, bis das Glas formbar wurde. Mit der Tiegellange wurde der obere Teil des Reagenzglases beim gesamten Vorgang festgehalten, während der untere Teil in eine Richtung gedreht wurde (vgl. Abb. 75). Dabei wurde der obere Teil langsam vom Reagenzglas weggezogen. Sobald die beiden Teile nicht mehr aneinanderhängen, wurde das Reagenzglas aus der Flamme genommen und neben der Flamme abkühlen gelassen. Dies verhinderte, dass das Glas zu schnell erkaltete und möglicherweise sprang.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf Dichtigkeit getestet und die Lösung mit dem Laser darauf, ob sie weiterhin zur Upconversion in der Lage war. Das Ergebnis ist auf S. 48, in Abb. 36 rechts abgebildet.

6.4 Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin

Um die Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin zu demonstrieren, wurde Chlorophyll aus Pflanzen extrahiert. β -Carotin wurde über Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Für einen leichteren Zugang zu beiden Stoffen wurde in weiteren Versuchen auf Steyrisches Kürbiskernöl als Chlorophyll-Quelle und β -Carotin-Kapseln als β -Carotin-Quelle zurückgegriffen.

6.4.1 Extraktion von Chlorophyll aus Blattgrün

Es wurden Blätter von Gemeinem Efeu in kleine Stücke geschnitten und in einen Mörser gegeben. Eine Spatelspitze Seesand und etwa 10 mL Aceton wurden hinzugefügt. Die Blattgrün-Stücke wurden eine Weile gemörsert und das Extrakt in ein Schnappdeckelglas gefüllt.

Unter Bestrahlung mit Licht, $\lambda \approx 400$ nm, zeigt die Lösung eine intensive rote Fluoreszenz. Wurde die Lösung auf ein Filterpapier aufgetragen, so erlosch die Fluoreszenz sobald das Lösemittel vollständig verdunstet war. Um dies zu verhindern wurden der Lösung wenige Milliliter Speiseöl hinzugefügt.

6.4.2 Emissionsverhalten von Chlorophyll und β -Carotin

Es wurde eine gesättigte Lösung aus β -Carotin in Heptan hergestellt. Die Hälfte eines Filterpapiers wurde mit dieser Lösung getränkt, indem wenige Milliliter der Lösung mit einer Pipette auf das Filterpapier aufgetragen wurden.

In einem Schnappdeckelglas wurden etwa zwei Milliliter Steyrisches Kürbiskernöl mit etwa zwei Millilitern Aceton versetzt und gut durchmischt. Die zweite Hälfte des Filterpapiers wurde mit wenigen Millilitern dieser Lösung auf die gleiche Weise getränkt.

Das Filterpapier wurde unter UV-Licht (Schwarzlichtlampe aus dem Baumarkt), $\lambda_{\max} \approx 365$ nm, betrachtet. Nur die Seite mit dem Kürbiskernöl zeigt eine rote Fluoreszenz.

6.4.3 Photoprotektion bei Bestrahlung mit einem Diaprojektor

Eine „Chlorophyll-Lösung“ wurde aus Steyrischem Kürbiskernöl und Aceton im Verhältnis 1:1 hergestellt. Ein Filterpapier wurde mit dieser Lösung getränkt, indem wenige Milliliter mithilfe einer Pasteurpipette großflächig auf dem Filterpapier verteilt wurden. Das Filterpapier wurde nach dem Tränken zwischen Papierhandtücher gelegt und getrocknet.

Unter Bestrahlung mit Licht, $\lambda_{\max} \approx 365$ nm, fluoreszierte das Filterpapier rot.

Mit einer Pasteurpipette wurde ein Tropfen einer gesättigten, trüben β -Carotin-Lösung in Heptan auf das Filterpapier aufgetragen.

Unter Bestrahlung mit Licht, $\lambda_{\max} \approx 365$ nm, fluoreszierte das Filterpapier an der Stelle, an der das β -Carotin aufgetragen wurde weniger intensiv als der Rest des Filterpapiers.

Das Filterpapier wurde so in den Strahlengang eines Diaprojektors mit einer 150 W Halogenlampe eingebracht, dass der β -Carotin-Fleck und das Gebiet rund um den Fleck bestrahlt wurde (Daten der Lampe: OSRAM XENOPHOT® HLX 64640, 150 W).

Nach 10 Minuten wurde das Filterpapier aus dem Strahlengang entfernt und unter UV-Licht, $\lambda_{\text{max}} \approx 365 \text{ nm}$, betrachtet.

Die rote Fluoreszenz hatte im bestrahlten Bereich signifikant nachgelassen, nur der Fleck, der mit β -Carotin behandelt worden war, zeigte noch eine Fluoreszenz wie vor der Bestrahlung.

6.4.4 Photoprotektion bei Bestrahlung mit einer UV-Taschenlampe

Wie in 6.4.3 wurde eine „Chlorophyll-Lösung“ hergestellt und ein Filterpapier präpariert. Unter Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$, fluoreszierte das Filterpapier rot.

Eine „ β -Carotin-Lösung“ wurde durch Anstechen einer β -Carotin-Kapsel aus dem Drogeriemarkt und anschließendem Lösen des Inhalts in 1 – 2 mL Heptan erhalten.

Wie in 6.4.3 wurde ein β -Carotin-Fleck auf das Filterpapier aufgebracht und die Fluoreszenz des Filterpapiers unter Bestrahlung mit Licht, $\lambda = 400 \text{ nm}$, betrachtet. Der mit β -Carotin behandelte Fleck fluoreszierte weniger stark als der Rest des Filterpapiers.

Eine UV-Taschenlampe (Lunartec UVT-51, mit 51 LEDs) wird eingeschaltet so auf das Filterpapier gestellt (vgl. Abb. 76), dass sie den β -Carotin-Fleck und einen Teil des umgebenden Filterpapiers bestrahlt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abschnitt 3.3 beschrieben.

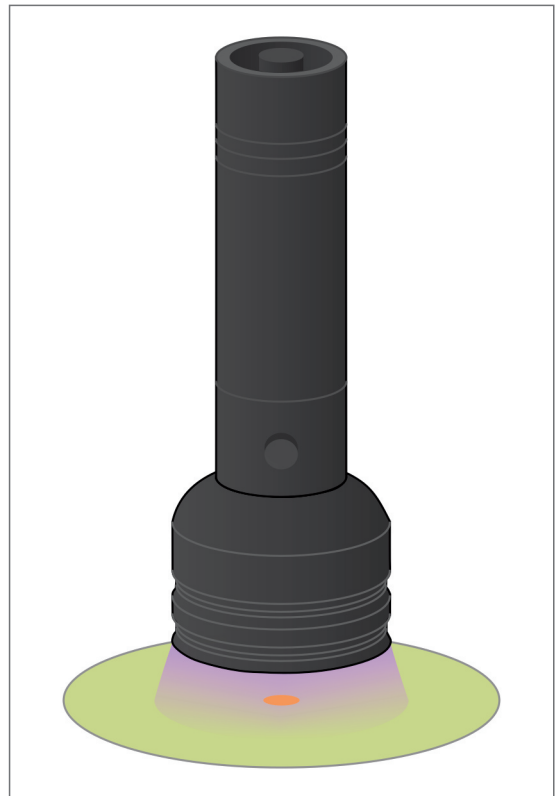


Abb. 76: Bestrahlung des Filterpapiers mit einer UV-Taschenlampe.

6.4.5 Paprikagewürz als Carotinquelle

Anstatt β -Carotin wurde eine Spatelspitze Paprikagewürz in ca. 2 mL Heptan gegeben. Auf ein wie in 6.4.3 präpariertes Filterpapier wurde ein Fleck der Paprikagewürz-Lösung aufgetragen. Die Beobachtungen sowohl vor als auch nach Bestrahlung mit einer UV-LED-Taschenlampe decken sich mit denen aus 6.4.4.

6.5 Synthese von Spiropyran und Züchtung von Kristallen

Die Synthese wurde sechs mal durchgeführt: Je 2 g 2-Methylen-1,3,3-trimethylindolin und 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd wurden in 50 mL Ethanol gelöst.

Das Gemisch wurde in einen 100-mL-Rundkolben gegeben und der Ansatz wurde für fünf Stunden unter Rückfluß und ständigem Rühren gekocht (vgl. Abb. 77).

Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in einen Büchnertrichter auf einer Saugflasche gegeben und das Lösemittel wurde abgesaugt. Es wurde mit wenigen Millilitern Ethanol gespült.

Die Produkte der sechs Ansätze wurden gesammelt und aus heißem Ethanol umkristallisiert. Dafür wurden 2 L Ethanol auf ca. 60 °C erhitzt und das Produkt portionsweise darin gelöst.

Nach erneutem Absaugen wurde die verbliebene noch warme Lösung abgedeckt im Dunkeln stehen gelassen. Nach etwa zwanzig Stunden hatten sich am Boden des Gefäßes dunkel weinrote Kristalle gebildet.

Von einem dieser Kristalle wurden in der AG Prof. Lehmann am MPI für Kohlenforschung, Mülheim, die Kristallstrukturdaten aufgenommen.

Ein anderer Kristall wurde unter einem digitalen Lichtmikroskop vermessen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.4 dargestellt.

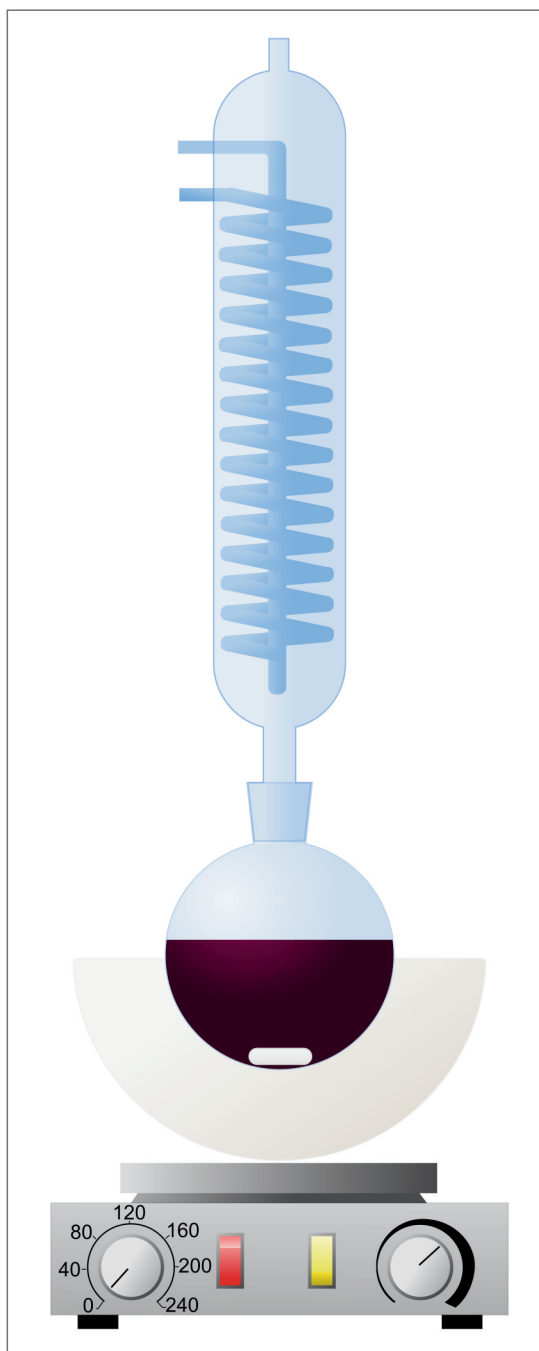


Abb. 77: Rückflußapparatur zur Synthese von Spiropyran.

6.5.1 Photochromie der Spiopyrankristalle

Die Photochromie der gezüchteten Kristalle konnte über einen Zeitraum von mehreren Tagen, über die ein Kristall dem Sonnenlicht ausgesetzt war, beobachtet werden. Mikroskopaufnahmen der zu diesem Zeitpunkt bernsteinfarbenen Kristalle sind in Abb. 38 abgebildet.

6.6 Photochromie von Spiropyran in Feststoff-Matrices

Die Photochromie von Spiropyran in Feststoff-Matrices wurde jeweils nach dem Vorbild der „intelligenten Folie“ untersucht. Spiropyran wurde dazu in Polystyrol, Polylactat und Polymethylmethacrylat eingebracht.

6.6.1 Spiropyran in Polystyrol-Matrix

Vorbereiten der Polymer-Lösung: In einem 100-mL-Griffinbecher wurden 15 mL Xylol vorgelegt. Unter magnetischem Rühren wurden portionsweise ca. 2,5 g Polystyrol-Granulat hinzugefügt. Nach etwa einer Stunde lag eine klare viskose Lösung vor. Zu dieser Lösung wurden 50 mg Spiropyran hinzugefügt und unter magnetischem Rühren gelöst. Nach etwa zwei bis drei Minuten hatte sich das Spiropyran vollständig in der Lösung gelöst.

Anmerkung: Dies ist eine Abwablung der ursprünglichen Vorschrift, in der zuerst 50 g Spiropyran in Xylol bzw. Toluol gelöst werden und anschließend portionsweise bis zu 4 g Styropor aus Verpackungsmaterial in dieser Lösung gelöst wurden.

Vorbereiten der Rakelfläche: Eine MDF-Platte, ca. 200 mm x 300 mm wurde auf eine Antirutschmatte gleicher Größe gelegt. Auf diese Platte wurde eine PET-Folie der Größe DIN A5 gelegt (vgl. Abb. 78 oben links). Die PET-Folie wurde mit tesa-Gewebeband auf der MDF-Platte fixiert. Das tesa-Gewebeband befand sich zur Hälfte (ca. 9 mm) auf der PET-Folie und zur Hälfte auf der MDF-Platte. Die PET-Folie wurde mit dem tesa-Gewebeband vollständig eingerahmt (vgl. Abb. 78 oben rechts).

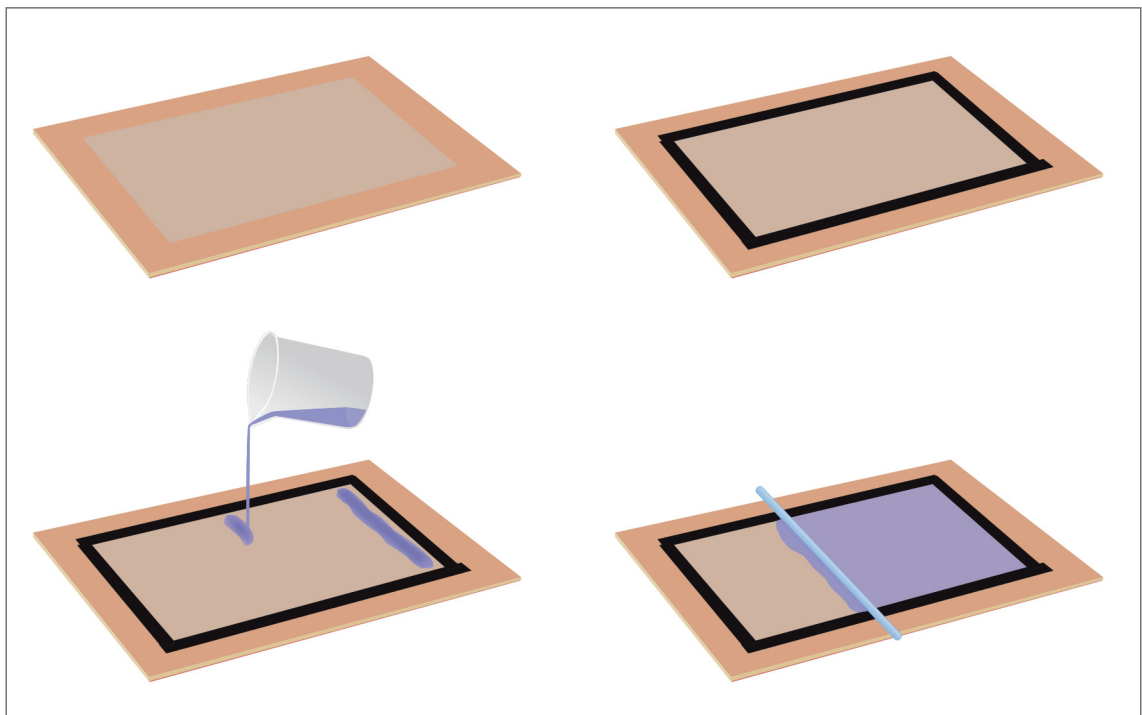


Abb. 78: Skizze zur Erstellung einer „intelligenten Folie“. Eine PET-Folie in der Größe Din A5 wird auf eine MDF-Platte gelegt, die auf einer Antirutschmatte liegt (oben links). Die Folie wird rundherum mit Gewebeband auf der MDF-Platte befestigt (oben rechts). Die Polymer-Spiropyran-Lösung wird am oberen Rand und mittig auf der Folie aufgetragen (unten links) und mit einem Glasstab gleichmäßig auf der Folie verteilt („gerakelt“, unten rechts).

Auftragen der Polymer-Lösung: Ein Viertel der Polymer-Lösung wurde am oberen Rand der im Hochformat liegenden PET-Folie in einem etwa anderthalb Zentimeter breiten Streifen aufgetragen, ein weiteres Viertel in einem ebenso breiten Streifen in der Mitte der Folie (vgl. Abb. 78 unten links). Mit einem Glasstab, der etwa 18 cm lang war, wurde die Polymer-Lösung gleichmäßig auf der Fläche verteilt. Dazu wurde der Glasstab quer auf den oberen Klebebandstreifen gelegt und mit mäßiger Geschwindigkeit und schwachem Druck nach unten gezogen (vgl. Abb. 78 unten rechts). Unten angekommen wurde der Glasstab angehoben, unterhalb der Polymer-Lösung auf den unteren Klebestreifen gelegt und der Vorgang durch leichtes Drücken des Glasstabs bis zum oberen Rand wiederholt. Überflüssige Lösung wurde über den Gewebestreifen hinaus geschoben. Die gesamte Platte wurde in diesem Zustand für mindestens 30 Minuten zum Trocknen unter den Abzug gelegt.

Fertigstellung: Nachdem die Folie vollständig getrocknet war, wurde das Gewebeband abgezogen, der Rand so abgeschnitten, dass eine randlose Folie entsteht und danach einlaminert.

6.6.1.1 Variation der Spiropyran-Menge

Die Folien wurden wie unter 6.6.1 beschrieben hergestellt. Es wurden zusätzlich Folie mit 25 mg, 75 mg, 100 mg und 125 mg Spiropyran hergestellt.

6.6.1.2 Variation der Trocknungsdauer

Für die Variation der Trocknungsdauer wurde eine Polymer-Lösung wie unter 6.6.1 beschrieben hergestellt. Zur Auftragung wurden PET-Folien der Größe DIN A5 längs halbiert und mit einer Foldbackklammer auf einer MDF-Platte am unteren Ende fixiert. In genügend Abstand wurden auf beiden Seiten der Folie je zwei Gewebestreifen übereinander geklebt, so dass die Folie durch Entfernen der Klammer einfach von der Platte genommen werden kann, diese jedoch weiterhin als Abstandhalter zum Rakeln zur Verfügung standen.

Mit einer Einmalpipette wurden 2 mL der Polymer-Lösung als ein Fleck im oberen Teil der Folie aufgetragen. Der Glasstab wurde auf die Klebebandstreifen gelegt und mit diesem die Lösung durch Ziehen nach unten auf der PET-Folie verteilt.

Auf diese Weise wurden vier Folien hergestellt und in einen auf 36 °C vorgeheizten Trockenschrank gelegt. Die Öffnungsklappe des Trockenschanks war auf 50 % eingestellt.

Nach 30 Minuten, einer Stunde, zwei Stunden bzw. vier Stunden wurde je eine Folie aus dem Trockenschrank genommen, ein Stück herausgeschnitten und die Folie einlaminert.

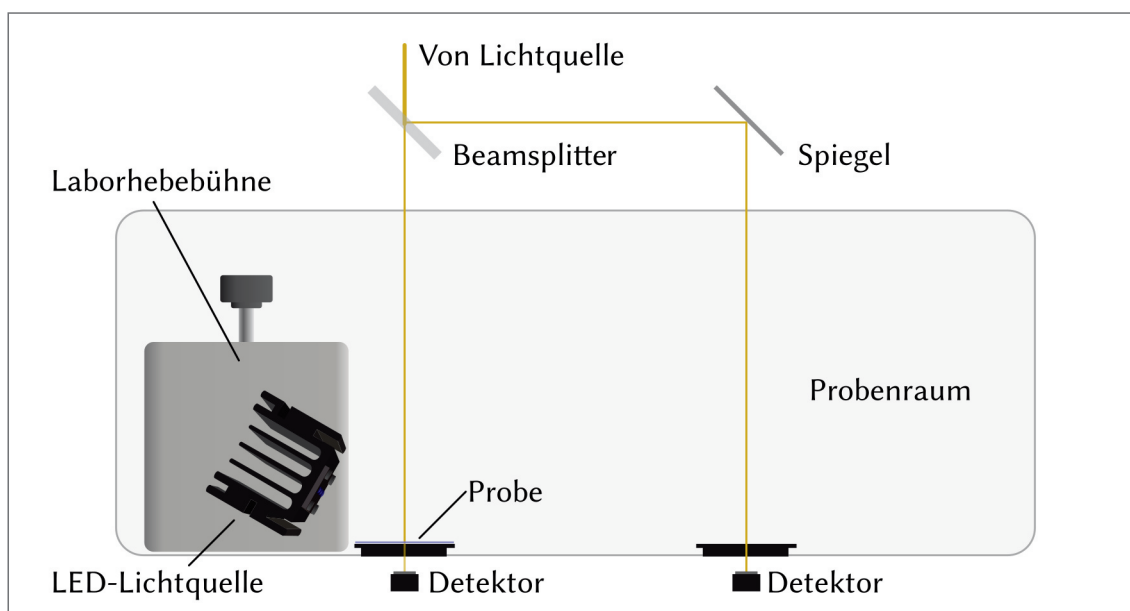


Abb. 79: Skizze zur Bestimmung der Photostabilität von Spiropyran in Polymer-Matrices. Diese Skizze bezieht sich auf den Probenraum eines Analytik Jena Specord 200 plus UV-VIS-Spektrophotometers.

6.6.1.3 Bestimmung der Photostabilität

Die Photostabilität der Folien wurde getestet, indem die Folie im Strahlengang eines UV-Vis Spektrophotometers vor den Detektor im Messkanal geklebt wurde. Seitlich wurde im Photometer eine Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$, platziert, dass diese die Folie aus einem 30° -Winkel bestrahlen konnte, ohne dass die Folie aus dem Strahlengang entfernt werden musste (vgl. Abb. 79).

Absorptionsspektren der Folie wurden gegen Luft im Referenz-Kanal gemessen. Die LED-Lichtquelle wurde jeweils für 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 40 Minuten eingeschaltet und in den Belichtungspausen wurde ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Dabei wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig Zeit zwischen dem Ausschalten der Lampe und dem Beginn der Messung lag.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Abschnitt 3.4.1.1 beschrieben.

6.6.2 Spiropyran in Polylactat-Matrix

In einem 100-mL-Griffinbecher wurden ca. 25 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und es wurden ca. 2 g Polylactat unter magnetischem Rühren darin gelöst. Der Griffinbecher wurde für die Dauer des Lösevorgangs mit einem 400-mL-Becherglas abgedeckt.

Nach etwa vier Stunden war eine viskose Lösung entstanden, der 50 mg Spiropyran hinzugefügt wurden. Dieses löste sich unter weiterem magnetischen Rühren innerhalb von etwa ein bis zwei Minuten.

Die Polymer-Lösung wurde wie in 6.6.1 beschrieben auf eine PET-Folie aufgetragen, getrocknet und einlaminert.

Die Photostabilität dieser Folien wurde wie in 6.6.1.3 beschrieben untersucht.

6.6.3 Spiropyran in Polymethylmethacrylat-Matrix

In einem 100-mL-Griffinbecher wurden ca. 20 mL Ethylmethylketon vorgelegt. Zu dem Lösemittel wurden ca. 2,5 g PMMA-Pellets gegeben und unter magnetischem Rühren gelöst. Der Griffinbecher wurde für die Dauer des Lösevorgangs mit Parafilm verschlossen und mit einem 400-mL-Becherglas abgedeckt. Der Lösevorgang brauchte etwa 12 Stunden.

In der entstandenen, viskosen Lösung wurden ca. 50 mg Spiropyran gelöst. Nach etwa ein bis zwei Minuten konnte diese Lösung wie in 6.6.1 beschrieben auf eine PET-Folie aufgetragen, getrocknet und einlamiert werden.

Die Photostabilität dieser Folien wurde wie in 6.6.1.3 beschrieben untersucht.

6.6.4 Fluoreszenzspektren von Merocyanin in Polymer-Matrices

Die Fluoreszenzspektren wurden von je einer nach 6.6.1, 6.6.2 und 6.6.3 hergestellten Folien wie auf S. 105 in Abb. 72 aufgenommen. Zuvor wurden die Folien für etwa 10 Sekunden mit einer Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 365$ nm, bestrahlt.

6.7 RESOLFT-Modellexperimente

Für die RESOLFT-Modellexperimente wurden folgende Proben verwendet:

- (1) eine Lösung aus Spiropyran, $c = 10^{-3}$ mol/L, in Ethylenglycol,
- (2) eine „intelligente Folie“ aus Polymethylmethacrylat mit 2 Mass.-% Spiropyran, und
- (3) eine „intelligente Folie“ aus Polymethylmethacrylat der 4 Mass.-% Spiropyran und 20 Mass.-% Trichloressigsäure zugesetzt wurden.

Ansetzen der Lösung (1): In einem Messkolben wurden 32,2 mg Spiropyran in Ethylenglycol gelöst, anschließend wurde mit Ethylenglycol auf 100 mL aufgefüllt.

Ansetzen der Folie (2): In einem 100-mL-Griffinbecher wurden 20 mL Ethylmethylketon vorgelegt. Darin wurden unter magnetischem Rühren 2,5 g Polymethylmethacrylat gelöst. Der Griffinbecher wurde dafür mit Alufolie „verschlossen“ und mit einem 400-mL-Becherglas abgedeckt. Nach etwa zwölf Stunden war eine zähflüssige Masse entstanden. In dieser wurden 100 mg Spiropyran unter magnetischem Rühren gelöst. Die Polymer-Masse wurde wie in 6.6.1 als dünne Schicht auf eine PET-Folie aufgetragen. Im Gegensatz zu 6.6.1 wurde diese Folie nicht einlamiert.

Ansetzen der Folie (3): In einem 100-mL-Griffinbecher wurden 20 mL Ethylmethylketon vorgelegt. Darin wurden unter magnetischem Rühren 2,5 g Polymethylmethacrylat gelöst. Der Griffinbecher wurde dafür mit Alufolie „verschlossen“ und mit einem 400-mL-Becherglas abgedeckt. Nach etwa zwölf Stunden war eine zähflüssige Masse entstanden. In dieser wurden 100 mg Spiropyran und 500 mg Trichloressigsäure unter magnetischem Rühren gelöst. Die zähflüssige Lösung wurde auf eine Glasplatte (7 cm x 7 cm) gegossen und zum Trocknen unter einen Abzug gelegt.

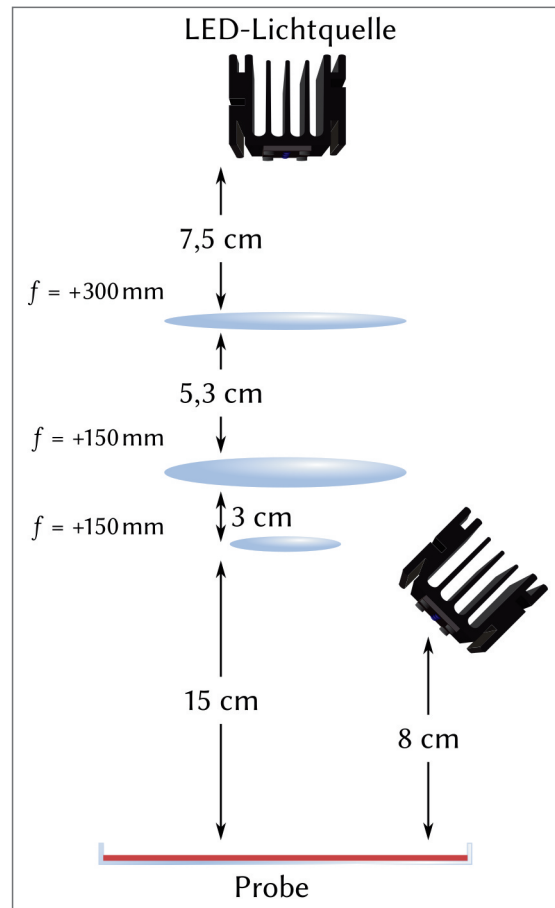
6.7.1 Machbarkeitsnachweis / Proof of Concept

In eine Petrischale wurde ein weißes Rundfilterpapier gelegt und die Petrischale wurde bodenbedeckend mit der Ethylen-glycol-Spiropyran-Lösung befüllt. Diese wurde auf einen schwarzen nicht fluoreszierenden Untergrund gestellt. Im Abstand von ca. 12 Zentimetern wurde die Lösung mit einer LED-Lampe, $\lambda = 365 \text{ nm}$, bestrahlt.

An einem Stativ darüber wurden drei Linsen angebracht, die das Licht einer LED-Lichtquelle auf einen Punkt fokussierten (vgl. Abb. 80).

Wurde die LED-Lichtquelle für etwa 5 Sekunden eingeschaltet, war die rote Fluoreszenz der Lösung an den Stellen, an denen sie bestrahlt wurde, gelöscht. Die Fluoreszenz kehrte über einen Zeitraum von mehreren Minuten zurück. Die Löschung der Fluoreszenz ist in Abschnitt 3.5.1 mit Fotos dokumentiert.

Abb. 80: Abstände der einzelnen Elemente im Machbarkeitsnachweis der RESOLFT-Mikroskopie.



6.7.2 Waagerechter Aufbau

Auf einer optischen Bank wurden drei Linsen so platziert, dass das Licht einer LED-Lichtquelle, die auf einer Laborhebebühne in Verlängerung der optischen Bank lag, auf einen ringförmigen Fleck in einer dünnen DC-Kammer fokussiert wurde (Typ: DESAGA 124160 mit Halterung DESAGA 124170 und Deckel DESAGA 124180; Innenmaße: 110 mm x 80 mm x 6mm). Diese DC-Kammer stand auf einer zweiten

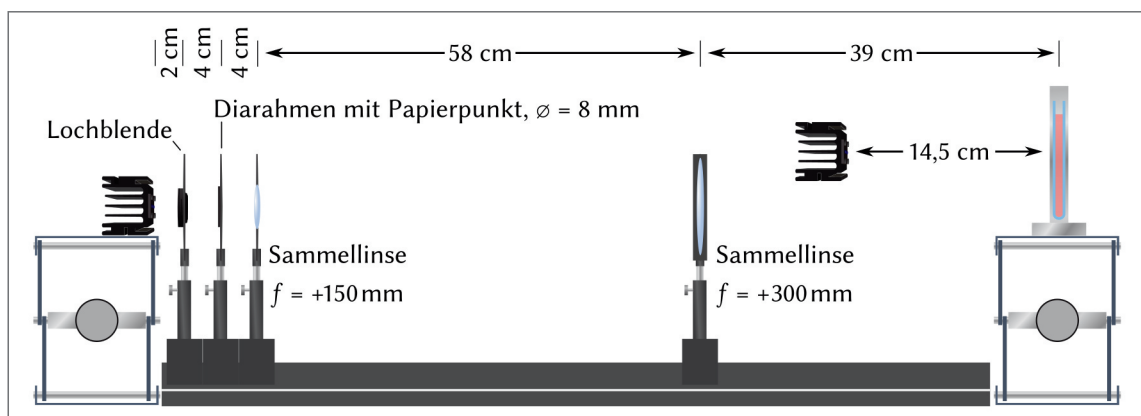


Abb. 81: Abstände der einzelnen Elemente im waagerechten RESOLFT-Modell.

Laborhebebühne hinter der optischen Bank. Eine Lochblende wurde verwendet, um nur das Licht von einer der drei LEDs der Lichtquelle durchzulassen. Der Aufbau und die Abstände zwischen den Linsen sind in Abb. 81 dargestellt.

Eine zweite LED-Lichtquelle wurde im Abstand von etwa 14,5 Zentimetern zur DC-Kammer installiert, um die Lösung in der Kammer zur Fluoreszenz anzuregen.

Die Kammer wurde mit der in 6.7 (1) beschriebenen Etylenglycol-Spiropyran-Lösung befüllt.

Wurde die LED-Lichtquelle auf der ersten Laborhebebühne für ca. 5 Sekunden eingeschaltet, so wurde die Fluoreszenz in einem ringförmigen Bereich der DC-Kammer gelöscht. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.5.2 dargestellt.

6.7.2.1 PMMA\Spiropyran-Folie

Dieser Versuch wurde mit der in Abschnitt 6.7 (2) benannten Folie wiederholt. Die Folie wurde dazu in zwei große Foldbackklammern eingespannt und konnte so an die Position gestellt werden, an der die DC-Kammer stand. Die LED-Lichtquelle wurde durch eine ausgetauscht, die grünes Licht, $\lambda = 532$ nm, emittierte.

Nach Bestrahlung mit grünem Licht konnte ebenfalls eine Löschung der durch die zweite LED, $\lambda = 365$ nm, angeregten Fluoreszenz erkannt werden, der Effekt war während der Bestrahlung jedoch nicht sichtbar.

6.7.2.2 PMMA\TCA\Spiropyran

Es wurde die unter 6.7 (3) beschriebene Probe angesetzt. Als Halterung für die 4 mm dicke Glasplatte wurde ein Karton präpariert, sodass die Glasplatte in diesen senkrecht eingesteckt werden konnte.

Als LED-Lichtquelle auf der ersten Hebebühne kam die blaue Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 450$ nm, zum Einsatz.

Bei Bestrahlung konnte eine Fluoreszenz beobachtet werden, die mit der Zeit erlosch. Die Bestrahlung mit der zweiten LED, $\lambda = 365$ nm, zeigte die Löschung der Fluoreszenz im bestrahlten Bereich.

6.7.2.3 Quecksilberdampfampe

Um die Probe bei einer kürzeren Anregungswellenlänge bestrahlen zu können, wurde ein weiterer Karton präpariert: Auf einer Seite wurde ein Fenster in den Karton geschnitten und auf der Innenseite wurde eine Halterung installiert, in die die Scheibe eingeschoben wurde. Der Innenraum wurde mit schwarzer Pappe ausgekleidet. Oben wurde ein Loch gebohrt durch das eine UVP Pen Ray, eine stiftgroße Quecksilberdampfampe, $\lambda = 254$ nm, in den Karton gesteckt wurde (vgl. S. 64, Abb. 48). Die Ergebnisse des Experiments sind in Abschnitt 3.5.2 beschrieben.

6.7.3 RESOLFT-Modellexperiment

An einem langen Stativ wurden eine LED-Lichtquelle, $\lambda = 450 \text{ nm}$, eine Lochblende, drei Linsen mit verschiedenen Durchmessern und Brennweiten, sowie ein Stativring als Probenhalter befestigt.

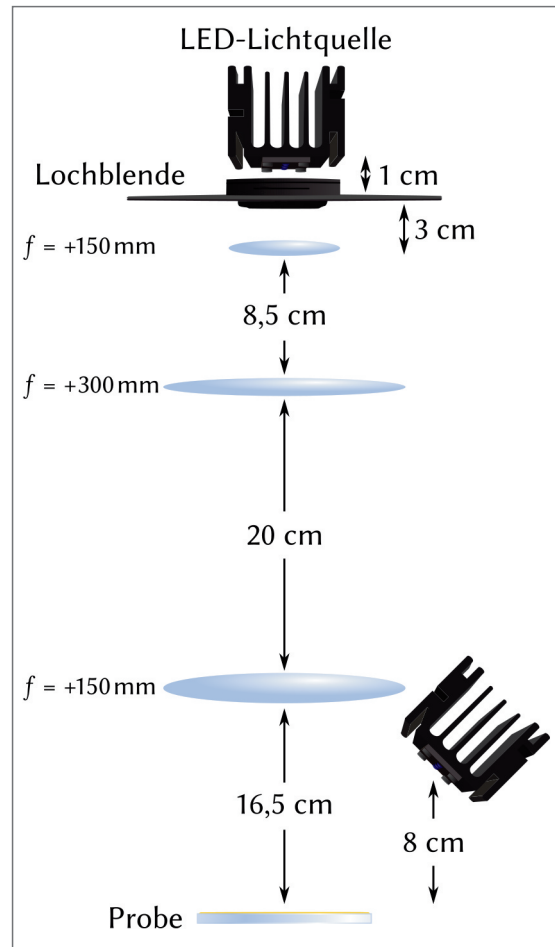
Auf den Stativring wurde eine Glasplatte gelegt, auf der die eigentliche Probe platziert wurde. An einem zweiten Stativ wurde seitlich eine LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$, befestigt, welche die gesamte Probe ausleuchten konnte.

Die ungefähren Abstände der einzelnen Elemente sind in Abb. 82 dargestellt.

Als Probe wurde die in 6.7 (3) beschriebene eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.5.3 mit Bildern dokumentiert und näher beschrieben.

Abb. 82: Abstände der einzelnen Elemente im RESOLFT-Modellexperiment.

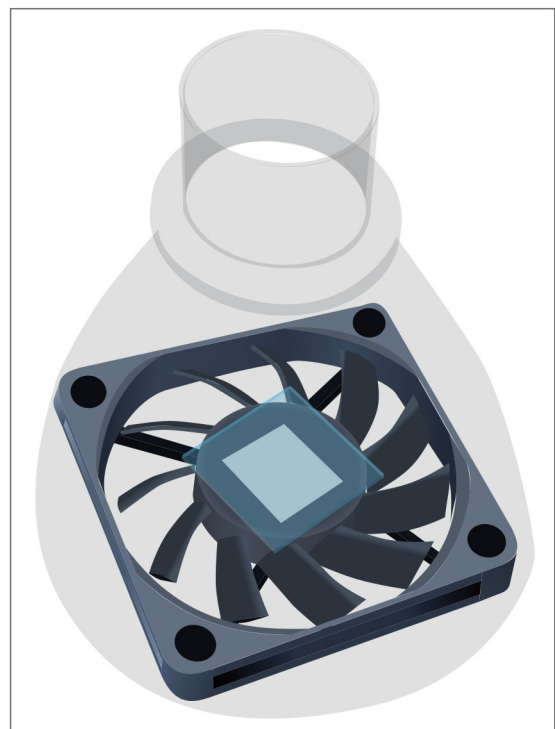


6.7.3.1 Erstellung von Folien per Spincoating

Im obigen Aufbau kamen dünnere Proben zum Einsatz, die aus den in 6.7 (2) und 6.7 (3) beschriebenen Polymer-Lösungen per Spincoating auf die nicht-leitfähige Seite eines $3,5 \text{ cm} \times 3,5 \text{ cm}$ großen FTO-Glases aufgetragen wurden. Als Spincoater wurde ein PC-Lüfter verwendet, auf dem das FTO-Glas mit doppel-seitigem Klebeband befestigt wurde.

Der PC-Lüfter wurde mit dem Oberteil einer zerschnittenen PET-Trinkflasche abgedeckt und es wurden ca. 5 V Spannung angelegt. Es wurden ca. $1,5 \text{ mL}$ der Polymer-Lösung mithilfe einer Einmalpipette auf die Mitte des Glases gegeben. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.5.5 beschrieben.

Abb. 83: Low-Cost Spincoater.



6.8 „BOSS-Bären“

Mehrere Gummibärchen werden mit dem Rücken in eine flache Schale gelegt. Die zwei Komponenten eines ausrangierten WACKER DiSiDo-Koffers zur Formung eines Abbildes werden nach Vorschrift vermischt. Die Gummibärchen werden mit der hochviskosen Masse übergossen. Anstatt die Mischung im Trockenschrank bei 80 °C aushärten zu lassen wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Am nächsten Tag konnte die Form aus der Schale und die Gummibärchen aus der Form entfernt werden.

Für die Erstellung der „BOSS-Bären“ wurde ein Rundfilter, $\varnothing = 55$ mm, mit einem Stabilo Boss Textmarker vollständig gefärbt. Der Rundfilter wurde in ein 100-mL-Becherglas, hohe Form gegeben und es wurden 50 mL dest. Wasser hinzugefügt (Methode nach [107]). Nachdem sich die Textmarkerfarbe gelöst hat, wurde die Flüssigkeit zu 20 g Gelatine gegeben und die Komponenten wurden durch Umrühren mit einem Spatel gut vermischt. Diese Mischung wurde für ca. 30 Minuten bei 55 °C in den Trockenschrank gestellt. Die entstandene viskose Flüssigkeit wurde anschließend in die vorbereiteten Formen gegossen. Nach weiteren 30 Minuten konnten die „BOSS-Bären“ aus der Form gelöst werden (vgl. Abb. 84).

Über den Zeitraum von mehreren Tagen trocknen die Bären und verlieren an Volumen. Bei einigen konnte eine sehr kurze Phosphoreszenz festgestellt werden.

Wird Esculin auf diese Art in Gelatine eingeschlossen, so kann nach dem Trocknen auch Phosphoreszenz beobachtet werden (vgl. Abb. 85).

Es ist auch möglich anstatt käuflichem Esculin direkt Roßkastanienzweigextrakt zu verwenden. Allerdings trüben die zusätzlich enthaltenen Stoffe das Gemisch, sodass die Lumineszenz solcher Bären weniger brillant ausfällt.



Abb. 84: „BOSS-Bären“: Fluoreszenzfarbstoffe von Textmarkern in Gelatine.

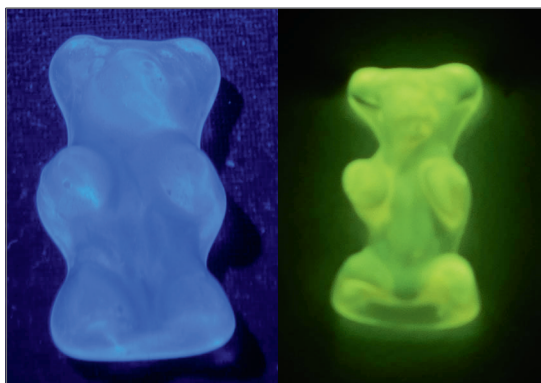


Abb. 85: Esculin-Gelatine-Gummibär. Fluoreszenz vor dem Trocknen (links), Phosphoreszenz nach dem Trocknen (rechts).

7 Verzeichnisse

7.1 Abkürzungen

A	Absorption (an Pfeilen), Akzeptor (als Teilchen)
Abb.	Abbildung
ACQ	Aggregation Caused Quenching
AIE	Aggregation Induced Emission
D	Donator (als Teilchen)
DC	Dünnschichtchromatographie
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
Diagr.	Diagramm
DIN	Deutsche Industrienorm
DiSiDo	Didaktische Silicon Dokumentation
$E_T(30)$	Skala für die Polarität von Lösemitteln, basierend auf dem Reichardt-Farbstoff Betain 30
E_T^N	Auf Wasser (1) und Tetramethylsilan (0) normierte $E_T(30)$ -Skala
Excimer	Excited Dimer
Exciplex	Excited Complex
F	Fluoreszenz (an Pfeilen)
FRET	Förster Resonanz Energie Transfer
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IC	Internal Conversion
ISC	Inter System Crossing
LED	Light Emitting Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MDF-Platte	Mitteldichte Holzfaserplatte
OLED	Organic Light Emitting Diode
OPV	Organische Photovoltaizelle / Organische Photovoltaik
P	Phosphoreszenz (an Pfeilen), Photosensibilisator (als Teilchen)
QY	Quantum Yield (Quantenausbeute)
RESOLFT	reversible saturable/switchable optically linear fluorescence transitions
RIM	Restriction of Intramolecular Motions
RIR	Restriction of Intramolecular Rotations
RIV	Restriction of Intramolecular Vibrations
RTP	Phosphoreszenz bei Raumtemperatur
S0	(Singulett-)Grundzustand
S1	erster angeregter Singulett-Zustand
SR	Schwingungsrelaxation
STED	cence t ransitions
T1	erster angeregter Triplett-Zustand
TA	Thermische Aktivierung
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
TET	Triplett-Energie-Transfer, auch TTT
TPA-UC	Two-Photon-Absorption-Upconversion
	(Aufwärtskonvertierung von Photonen durch Absorption von zwei Photonen)
TTA	Triplett-Triplett-Annihilation

TTA-UC	Triplett-Triplett-Annihilation Upconversion (Aufwärtskonvertierung von Photonen durch TTA)
TTC	Trans-Trans-Cis-Isomer bei Merocyanin
TTT	Triplett-Triplett-Transfer, auch TET
TTT	Trans-Trans-Trans-Isomer bei Merocyanin
UV-VIS	Ultravioletter und sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser

7.1.1 Einheiten

%	Prozent
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
g	Gramm
L	Liter
Mass.-%	Massenprozent
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mW	Milliwatt
MW	Megawatt
nm	Nanometer
RTP	Phosphoreszenz bei Raumtemperatur

7.1.2 Formelzeichen

∅	Durchmesser
c	Konzentration
E	Energie
λ	Wellenlänge
λ	Absorptionsmaximum
ν	Frequenz
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute

7.1.3 Verbindungen

Verbindungen	
DPA	9,10-Diphenylanthracen
E353	Metaweinsäure
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid
H-Säure	4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure; In dieser Arbeit das Mononatriumsalz dieser Säure
MEK	Methylethylketon; Butanon
OEP-Pt(II)	Octaethylporphyrin-Pt(II)
PET	Polyethylenterephthalat
PLA	Polylactat

PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
Spiropyran	Stoffklasse; in dieser Arbeit: 1,3,3-Trimethylindolino-6'-Nitrobenzopyrylospiran
TCA	Trichloressigsäure
TEA	Triethanolamin
THF	Tetrahydrofuran
TPFPP-Pt(II)	5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin-Pt(II)
WS-Schmelze	Weinsäureschmelze

7.2 Literaturverzeichnis

- [1] „International Energy Outlook 2017“, U.S. Energy Information Administration, 2017
- [2] „Renewable energy directive“, <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive> (Zugriff: 15.01.2018)
- [3] „Erneuerbare Energien in Zahlen“, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), Berlin, 2017
- [4] „Richtlinien zur Sicherheit im Unterricht an allgemeinbildenden Schulen in Nordrhein-Westfalen (RISU-NRW)“, Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, 2017
- [5] N. J. Turro: „Modern Molecular Photochemistry“, Univ Science Books, Sausalito, 1991
- [6] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer: „Photochemie“, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998
- [7] M. W. Tausch, S. Spinnen, M. Essers et al.: „Die Umgebung macht's - Lichtabsorption und -emission in Lösung und in Feststoffmatrix“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **63** (2), (2014)
- [8] A. J. Young: „The photoprotective role of carotenoids in higher plants“, *Physiologia Plantarum*, **83** (4), 702 (1991)
- [9] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman: „Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules“, *Methods and Applications in Fluorescence*, **5** (1), 12001 (2017)
- [10] L. Stryer: „Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler“, *Annual Review of Biochemistry*, **47** (1), 819 (1978)
- [11] D. L. Dexter: „A Theory of Sensitized Luminescence in Solids“, *The Journal of Chemical Physics*, **21** (5), 836 (1953)
- [12] J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam et al.: „Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts“, *Advanced Materials*, **26** (31), 5429 (2014)
- [13] C. Ye, L. Zhou, X. Wang et al.: „Photon upconversion: from two-photon absorption (TPA) to triplet-triplet annihilation (TTA)“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (16), 10818 (2016)
- [14] A. D. McNaught, A. Wilkinson: „delayed fluorescence“, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC (1997)
- [15] J. B. Birks: „Excimers“, *Reports on Progress in Physics*, **38** (8), 903 (1975)
- [16] M. Göppert-Mayer: „Elementary processes with two quantum transitions“, *Annalen der Physik*, **18** (7-8), 466 (2009)
- [17] S. P. Hill, K. Hanson: „Harnessing Molecular Photon Upconversion in a Solar Cell at Sub-solar Irradiance: Role of the Redox Mediator“, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (32), 10988 (2017)
- [18] L. Huang, Y. Zhao, H. Zhang et al.: „Expanding Anti-Stokes Shifting in Triplet-Triplet Annihilation Upconversion for In Vivo Anticancer Prodrug Activation“, *Angewandte Chemie International Edition*, **56** (46), 14400 (2017)

- [19] N. Sinha, L. Stegemann, T. T. Y. Tan et al.: „Einschaltbare Fluoreszenz in Tetra-NHC-Liganden durch Versteifung bei der Komplexbildung: eine Alternative zu aggregationsinduzierter Emission“, *Angewandte Chemie*, **129** (10), 2829 (2017)
- [20] M. Baroncini, G. Bergamini, P. Ceroni: „Rigidification or interaction-induced phosphorescence of organic molecules“, *Chemical Communications*, **53** (13), 2081 (2017)
- [21] A. D. McNaught, A. Wilkinson: „quantum yield“, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC (1997)
- [22] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend: „An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency“, *Advanced Materials*, **9** (3), 230 (1997)
- [23] J. R. Lakowicz: „Principles of Fluorescence Spectroscopy“, Springer, 2011
- [24] M. Kathan, S. Hecht: „Photoswitchable molecules as key ingredients to drive systems away from the global thermodynamic minimum“, *Chemical Society Reviews*, **46** (18), 5536 (2017)
- [25] E. H. Baker, F. C. Tompkins, H. A. Fahim et al.: „Notes“, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 4518 (1952)
- [26] E. Berman, R. E. Fox, F. D. Thomson: „Photochromic Spiropyrans. I. The Effect of Substituents on the Rate of Ring Closure“, *Journal of the American Chemical Society*, **81** (21), 5605 (1959)
- [27] S. Spinnen: „Einfluss von Fluorophoren auf Spiropyran-/Merocyaninsysteme“, Master-Arbeit, Bergische Universität Wuppertal (2013)
- [28] A. D. McNaught, A. Wilkinson: „photostationary state“, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC
- [29] E. Buncel, S. Rajagopal: „Solvatochromism and solvent polarity scales“, *Accounts of Chemical Research*, **23** (7), 226 (1990)
- [30] C. Reichardt: „Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators“, *Chemical Reviews*, **94** (8), 2319 (1994)
- [31] „Wikipedia: Elutrope Reihe“, https://de.wikipedia.org/wiki/Elutrope_Reihe (Zugriff: 05.04.2018)
- [32] C. Reichardt, G. Schäfer, R. Eberhardt et al.: „ET(30)-Werte“, https://www.uni-marburg.de/fb15/ag-reichardt/et_home (Zugriff: 07.04.2018)
- [33] T. W. Christian Reichardt: „Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry“, Wiley VCH Verlag GmbH, 2010
- [34] M. W. Tausch (Hrsg.): „Chemie SII - Stoff - Formel - Umwelt“, C.C.Buchner, 2004
- [35] „Wolfram Alpha“, <https://www.wolframalpha.com/> (Zugriff: 07.04.2018)
- [36] S. W. Hell: „Nanoskopie mit fokussiertem Licht (Nobel-Aufsatz)“, *Angewandte Chemie*, **127** (28), 8167 (2015)
- [37] S. W. Hell, J. Wichmann: „Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy“, *Optics Letters*, **19** (11), 780 (1994)

- [38] M. W. Tausch (Hrsg.): „Chemie 2000+ Gesamtband“, C.C.Buchner Verlag, 2007
- [39] H. Zhang: „Analysis of aesculin and aesculotin in Cortex fraxini by capillary zone electrophoresis“, *Talanta*, **52** (4), 607 (2000)
- [40] N. Meuter: „Extraktion, Lumineszenz und Photochemie von Aesculin aus Kastanienzweigen“, Saatsexamens-Arbeit, Bergische Universität Wuppertal (2012)
- [41] „Spektrum.de: Fluoreszenzkollektor“, <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/fluoreszenzkollektor/5122> (Zugriff: 29.05.2018)
- [42] I. Vlaeva, T. Yovcheva, S. Sainov et al.: „Optical properties of PVA films with diamond and titania nanoparticles“, *Journal of Physics: Conference Series*, **253**, 12027 (2010)
- [43] V. Regnault: „Lehrbuch der Chemie: für Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen sowie für den Selbstunterricht, Band 4“, Duncker und Humblot, 1851
- [44] K. Wucherpfennig, G. Bretthauer: „Über die Störung einer Weinsäurebestimmungsmethode bei Anwesenheit von Metaweinsäure“, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, **116** (3), 219 (1962)
- [45] H. Otteneder: „Wein zwischen Tradition und moderner Technik. Chemie und Genuss“, *Chemie in unserer Zeit*, **45** (2), 86 (2011)
- [46] S. Sprenger: „Charakterisierung von kolloidal löslichen Zusatzstoffen für Wein sowie Entwicklung von Nachweisverfahren“, Doktor-Arbeit, Justus-Liebig-Universität Giessen (2017)
- [47] K. Moovendaran, S. Natarajan: „Unidirectional growth and characterization of L-tartaric acid single crystals“, *Journal of Applied Crystallography*, **46** (4), 993 (2013)
- [48] S. K. Callear, M. B. Hursthouse: „D-Tartaric Acid - C₄H₄O₄“, Crystal Structure Report Archive, 2008
- [49] S. Gražulis, D. Chateigner et al.: „Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures“, *Journal of Applied Crystallography*, **42** (4), 726 (2009)
- [50] K. Ueno, M. Shiraki, M. Sato et al.: „The Crystal and Molecular Structures of Esculetin 6-Glucoside and 7-Glucoside“, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **58** (1), 230 (1985)
- [51] Sicherheitsdatenblatt zu 6,7-Dihydroxycoumarin, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/246573?lang=de®ion=DE> (Zugriff: 27.06.2018)
- [52] K. Ueno, N. Saito: „Esculetin; 6,7-dihydroxycoumarin“, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **33** (1), 283 (1977)
- [53] L. Zhang, P. Tong, G. Chen: „Determination of the hydrolysis rate constants and activation energy of aesculin with capillary electrophoresis end-column amperometric detection“, *Journal of Chromatography A*, **1098** (1-2), 194 (2005)
- [54] W. Babel: „Gelatine - ein vielseitiges Biopolymer“, *Chemie in unserer Zeit*, **30** (2), 86 (1996)

- [55] Alles über Gelatine, https://gelatine.org/fileadmin/user_upload/gme_content/Press/Publications_Downloads/GME_all_about_gelatine_dt.pdf (Zugriff: 05.07.2018)
- [56] R. Plessow: „Entwicklung und Charakterisierung einer Methode zur Untersuchung von Makromolekülen mit Hilfe zeitaufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz und Anregungs-Emissionsspektroskopie“, Cuvillier Verlag, 2004
- [57] H. G. Reinhard Schrieber: „Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice“, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007
- [58] X. Ma, C. Xu, J. Wang et al.: „Amorphous Pure Organic Polymers for Heavy-Atom-Free Efficient Room-Temperature Phosphorescence Emission“, *Angewandte Chemie*, **130** (34), 11020 (2018)
- [59] S. K. Lower, M. A. El-Sayed: „The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules“, *Chemical Reviews*, **66** (2), 199 (1966)
- [60] E. L. Nichols: „The Effects of Temperature on Phosphorescence and Fluorescence“, *Proceedings of the American Philosophical Society*, **49** (196), 267 (1910)
- [61] Y. V. Aulin, M. van Seville, M. Moes et al.: „Photochemical upconversion in metal-based octaethyl porphyrin-diphenylanthracene systems“, *RSC Advances*, **5** (130), 107896 (2015)
- [62] C. Ye, J. Wang, X. Wang et al.: „A new medium for triplet-triplet annihilated upconversion and photocatalytic application“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18** (5), 3430 (2016)
- [63] A. Abramov, M. Häring, D. D. Díaz: „Anregen und tauschen“, *Nachrichten aus der Chemie*, **65** (11), 1100 (2017)
- [64] A. Yutaka, Asai Keisuke, I. Okura: „Oxygen sensing based on lifetime of photoexcited triplet state of platinum porphyrin-polystyrene film using time-resolved spectroscopy“, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (JPP)*, **04** (03), 292 (2000)
- [65] S. P. Hill, K. Hanson: „Harnessing Molecular Photon Upconversion in a Solar Cell at Sub-solar Irradiance: Role of the Redox Mediator“, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (32), 10988 (2017)
- [66] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano: „Pd(II) Phthalocyanine-Sensitized Triplet-Triplet Annihilation from Rubrene“, *The Journal of Physical Chemistry A*, **112** (16), 3550 (2008)
- [67] M. W. Tausch, A. Schmidt: „ β -Carotin - ein Multitalent“, *CHEMKON*, **6** (3), 135 (1999)
- [68] P. Zimmermann, U. Zentgraf: „Der Zusammenhang zwischen oxidativem Stress und Blattseneszenz während der Entwicklung von Pflanzen“, *Gesunde Pflanzen*, **56** (7-8), 208 (2004)
- [69] M. W. Tausch, R.-P. Schmitz, N. Meuter: „Ein Fall für 2“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **62** (8), 15 (2013)
- [70] X. Meng, G. Qi, C. Zhang et al.: „Visible mechanochromic responses of spiropyrans in crystals via pressure-induced isomerization“, *Chemical Communications*, **51** (45), 9320 (2015)

- [71] C. A. Heller, D. A. Fine, R. A. Henry: „PHOTOCHROMISM“, *The Journal of Physical Chemistry*, **65** (10), 1908 (1961)
- [72] H. S. Blair, H. Pogue: „Investigation of photoresponsive effects in polymer monolayers“, *Polymer*, **20** (1), 99 (1979)
- [73] R. Richert: „Merocyanine-spiropyran photochemical transformation in polymers probing effects of random matrices“, *Macromolecules*, **21** (4), 923 (1988)
- [74] T. Ito, M. Hiramatsu, I. Hirano et al.: „Photoisomerization of spirobenzopyran in polystyrene film“, *Macromolecules*, **23** (21), 4528 (1990)
- [75] H. Görner: „Photochromism of nitrospiropyrans: effects of structure, solvent and temperature“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3** (3), 416 (2001)
- [76] S. Krees: „Chemisches Gleichgewicht und photostationäres Gleichgewicht“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **61** (8), 44 (2012)
- [77] M. W. Tausch, N. Meuter: „Photonen und Moleküle - Photolumineszenz und Photochromie, Begleitheft zur gleichnamigen Interaktionsbox“, Hedinger, Stuttgart, 2015
- [78] M. Sakuragi, K. Aoki, T. Tamaki et al.: „The Role of Triplet State of Nitrospiropyran in Their Photochromic Reaction“, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **63** (1), 74 (1990)
- [79] J. M. Davies: „Lightweight Sandwich Construction“, Wiley-Blackwell, 2001
- [80] Y. Onai, M. Mamiya, T. Kiyokawa et al.: „Colored merocyanine aggregates: long-lived crystals of large size (10-100 μm) and deaggregation of small aggregates in solutions“, *The Journal of Physical Chemistry*, **97** (37), 9499 (1993)
- [81] C. J. Wohl, D. Kuciauskas: „Excited-State Dynamics of Spiropyran-Derived Merocyanine Isomers“, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** (47), 22186 (2005)
- [82] R. Rosario, D. Gust, M. Hayes et al.: „Solvatochromic Study of the Microenvironment of Surface-Bound Spiropyran“, *Langmuir*, **19** (21), 8801 (2003)
- [83] S. Zhang, Q. Zhang, B. Ye et al.: „Photochromism of Spiropyran in Ionic Liquids: Enhanced Fluorescence and Delayed Thermal Reversion“, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113** (17), 6012 (2009)
- [84] N. Meuter, S. Spinnen, Y. Yurdanur, M. W. Tausch: „Photonen und Moleküle. Innovation trifft Tradition“, *CHEMKON*, **24** (4), 265 (2017)
- [85] S. Spinnen, M. W. Tausch: „Chem₄Digit - Chemie für digitale Logik“, *CHEMKON*, **25** (2), 69 (2018)
- [86] J. T. C. Wojtyk, A. Wasey, N.-N. Xiao et al.: „Elucidating the Mechanisms of Acidochromic Spiropyran-Merocyanine Interconversion“, *The Journal of Physical Chemistry A*, **111** (13), 2511 (2007)
- [87] J. Reader, C. H. Corliss, W. L. Wiese et al.: „Wavelengths and Transition Probabilities of Atoms and Atomic Ions“, United States National Bureau of Standards, Washington, 1980

- [88] P. Schrott: „Praktische Optik“, Springer-Verlag, Wien, 2013
- [89] P. Hoyer, G. de Medeiros, B. Balázs et al.: „Breaking the diffraction limit of light-sheet fluorescence microscopy by RESOLFT“, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **113** (13), 3442 (2016)
- [90] H. Stachowiak: „Allgemeine Modelltheorie (German Edition)“, Springer, 1974
- [91] A. Marohn(Hrsg.): „Themenheft Interaktionsboxen“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **63** (6), (2014)
- [92] „Experimentiersets des VCÖ“, <http://shop.vcoe.or.at/shop/de/experimentiersets.html> (Zugriff: 24.09.2018)
- [93] „Der Hedinger Katalog 2018/2019“, Hedinger, Stuttgart, 2018
- [94] J. Novotny, M. Oetken: „Das Experimentierset „EnergieExplorer“ – experimentelle und konzeptionelle Implementierung von Themenfeldern rund um moderne Speichertechnologien und innovative Lösungen für die Energiekonversion in die Schul- & Hochschulcurricula“, (2018)
- [95] L. Bröll, J. Friedrich, M. Oetken: „Experimentierkastensystem NAWIlino-Box“, *CHEMKON*, **16** (1), 14 (2009)
- [96] M. W. Tausch, M. A. Anton: „CHEM₂DO“, *CHEMKON*, **22** (2), 82 (2015)
- [97] A. Banerji: „Organische Elektronik als Lehrstoff“, *Nachrichten aus der Chemie*, **65** (7-8), 807 (2017)
- [98] „Wenn 55-Stunden-Wochen die Regel sind“, <https://www.sueddeutsche.de/bildung/gestresste-lehrer-wenn-stunden-wochen-die-regel-sind-1.3859125> (Zugriff: 25.09.2018)
- [99] B. S. Bloom, M. D. Engelhart, E. Fünér: „Taxonomie von Lernzielen im kognitiven Bereich“, Beltz, Weinheim, 1976
- [100] M. W. Tausch, L. Haas: „Die Standard-Matrix - Ein Paradigma für den Chemieunterricht“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **52** (1), 7 (2003)
- [101] R. Duit, H. Gropengießer, L. Stäudel: „Naturwissenschaftliches Arbeiten - Unterricht und Material 5-10“, Erhard Friedrich Verlag, Seelze, 2004
- [102] R.-P. Schmitz: „Multimedia - Lehr- und Lerntools für Unterricht und Lehre“, , (2009)
- [103] M. W. Tausch, R.-P. Schmitz, N. Meuter: „Ein Fall für 2 - Interaktion von Chlorophyll und β -Carotin bei der Photosynthese“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **62** (8), 15 (2013)
- [104] M. Holland: „Adobe verabschiedet sich von Flash: 2020 ist Schluss“, <https://www.heise.de/newsticker/meldung/Adobe-verabschiedet-sich-von-Flash-2020-ist-Schluss-3783264.html> (Zugriff: 2018-09-26)
- [105] „Kernlehrplan für die Sekundarstufe II Gymnasium/Gesamtschule in Nordrhein-Westfalen“, Ministerium für Schule und Weiterbildung des Landes Nordrhein-Westfalen, 2014
- [106] I. Kahle, S. Spange: „Internal and External Acidity of Faujasites As Measured by a Solvatochromic Spiropyran“, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114** (36), 15448 (2010)

- [107] S. Zajonc, M. Ducci: „Fluoreszenz - Experimentelle Leckerbissen mit Textmarkern“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **63** (6), 35 (2014)
- [108] T. Mammen, R. Valadez: „Smear-Resistant Ink-Compositions“, US 2003/0226474 A1, (2003)
- [109] S. Krees: „Bits und Bytes auf der Basis molekularer Schalter – Modellversuche zur optischen Datenspeicherung“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **62** (8), 35 (2013)
- [110] „Photo-Mol – Photonen und Moleküle“, <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/lehre/photo-mol/> (Zugriff: 05.10.2018)
- [111] „Colour Education“, <http://www.colour.education/> (Zugriff: 05.10.2018);
a) M. W. Tausch, R. Zückert, N. Meuter et al.: „Photosynthese – Ein Fall für Zwei“, <http://www.colour.education/photosynthese-ein-fall-fuer-zwei/> (Zugriff: 05.10.2018); b) N. Meuter, P. Klein, P. Schwarz et al.: „Photolumineszenz – Farbe durch Lichtemission“, <http://www.colour.education/photolumineszenz-farbe-durch-lichtemission/> (Zugriff: 05.10.2018)
- [112] „Beilstein.TV“, <http://www.beilstein.tv/> (Zugriff: 05.10.2018); M. W. Tausch, N. Vaz, C. Bohrmann-Linde, Y. Yurdanur, S. Spinnen, N. Meuter:
a) „An und Aus mit Licht“, <http://www.beilstein.tv/video/an-und-aus-mit-licht/>
b) „Was ist ein Photon?“, <http://www.beilstein.tv/video/was-ist-ein-photon/>
c) „Ungleiche Gleichgewichte“, <http://www.beilstein.tv/video/ungleiche-gleichgewichte/>
d) „Ein chemisches Chamäleon“, <http://www.beilstein.tv/video/ein-chemisches-chamaleon/>
e) „Underground Minigolf“, <http://www.beilstein.tv/video/underground-minigolf/> (Zugriff jeweils: 05.10.2018)
- [113] R. Brunnert, C. Bohrmann-Linde, N. Meuter et al.: „The Fascinating World of Photochemistry - Video Tutorials for Core Concepts in Science Education“, *Educación Química*, **29** (3), 108 (2018)
- [114] N. Meuter, M. W. Tausch: „Photonen und Moleküle - Experimente und Materialien für den Unterricht“, *Chemie & Schule*, **30** (3), 5 (2015)
- [115] N. Meuter, M. W. Tausch: „Funktionelle Farbstoffe – Interaktionsbox für Schulen und Universitäten“, *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule*, **65** (1), 5 (2016)
- [116] M. S. Kwon, Y. Yu, C. Coburn et al.: „Suppressing molecular motions for enhanced room-temperature phosphorescence of metal-free organic materials“, *Nature Communications*, **6** (1), 1 (2015)
- [117] D. C. Thévenaz, S. H. Lee, F. Guignard et al.: „Single-Component Upconverting Polymeric Nanoparticles“, *Macromolecular Rapid Communications*, **37** (10), 826 (2016)
- [118] K. Jiang, L. Zhang, J. Lu et al.: „Triple-Mode Emission of Carbon Dots: Applications for Advanced Anti-Counterfeiting“, *Angewandte Chemie International Edition*, **55** (25), 7231 (2016)

- [119] A. K. Gaigalas, L. Wang: „Measurement of the Fluorescence Quantum Yield Using a Spectrometer With an Integrating Sphere Detector“, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **113** (1), 17 (2008)
- [120] Sicherheitsdatenblatt zu Polyvinylalkohol 10-98, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/10852?lang=de®ion=DE> (Zugriff: 09.10.2018)

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Prozesswege des angeregten Zustands.....	7
Abb. 2:	Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie.....	8
Abb. 3:	Ausbildung eines angeregten Zustands unter Absorption elektromagnetischer Strahlung.....	9
Abb. 4:	Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Regel von Kasha.....	9
Abb. 5:	Jablonski-Diagramm mit Bildung und Desaktivierung des Triplett-Zustands.....	10
Abb. 6:	Struktur eines β -Carotin-Moleküls.....	11
Abb. 7:	Strukturformel des Fluorescein-Dianions.....	11
Abb. 8:	Strukturformel der Moleküle von Chlorophyll a und Chlorophyll b.....	12
Abb. 9:	Möglichkeiten der emissiven Desaktivierung.....	13
Abb. 10:	Schema zur Veranschaulichung des Triplett-Transfer durch Dexter-Energietransfer.....	15
Abb. 11:	Jablonski-Diagramm zur Aufwärtskonvertierung von Photonen mittels TPA.....	17
Abb. 12:	Jablonski-Diagramm zum Mechanismus der TTA-UC.....	18
Abb. 13:	Art der Messungen zur Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute in einer Integrationssphäre.....	20
Abb. 14:	Photoisomerisierung von Spiropyran.....	22
Abb. 15:	Photoisomerisierung von Azobenzol.....	22
Abb. 16:	Photoisomerisierung von Diarylethen.....	22
Abb. 17:	Energiepotenzialkurven eines photochromen Isomerenpaares A / F.....	23
Abb. 18:	Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Regel von Kasha.....	25
Abb. 19:	Energieschema zur negativen Solvatochromie.....	25
Abb. 20:	Zusammenhang Absorptionswellenlänge und wahrgenommene Farbe.....	26
Abb. 21:	Schematische Darstellung zum grundlegenden Prinzip der Auflösungserhöhung von durch STED.....	27
Abb. 22:	Energiediagramm zur Desaktivierung durch stimulierte Emission.....	27
Abb. 23:	Modell zur rasterbasierten RESOLFT- bzw. STED-Nanoskopie.....	28
Abb. 24:	Strukturformeln der Moleküle der verwendeten Fluorophore.....	30
Abb. 25:	Ablichtung eines Esculin-Weinsäure-Kristalls.....	34
Abb. 26:	Strukturformel eines L(+)-Weinsäure-Moleküls.....	35
Abb. 27:	Räumliche Struktur eines L(+)-Weinsäure-Moleküls.....	36
Abb. 28:	Anordnung der Moleküle in einem L(+)-Weinsäure-Kristall.....	36
Abb. 29:	Die zwei räumlichen Strukturen von Esculin-Molekülen in einem Esculin-Kristall.....	37
Abb. 30:	Anordnung der Esculin-Moleküle in einem Esculin-Sesquihydrat-Kristall....	37
Abb. 31:	Die räumliche Anordnung von Esculetin-Molekülen in einem Esculetin-Kristall.....	38
Abb. 32:	Struktur von Polyvinylalkohol.....	42
Abb. 33:	Verlängerung der Phosphoreszenz durch Kühlen.....	45
Abb. 34:	Strukturformeln der Moleküle von TPFP-Pt(II) und DPA.....	46
Abb. 35:	Unterschiede im Emissionsverhalten einer Upconversion-Lösung vor und nach Begasung mit Stickstoff.....	46
Abb. 36:	Upconversion von grünem zu blauem Licht in Aceton.....	48

Abb. 37: Photoprotektion von Chlorophyll durch β -Carotin auf Filterpapieren.....	49
Abb. 38: Spiropyran-Kristalle unter einem Lichtmikroskop.....	50
Abb. 39: Dreidimensionale Darstellung der Kristallstruktur von Spiropyran.....	51
Abb. 40: Reaktionsgleichung zur Photoisomerisierung von 1,3,3-Trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrylospiran zu seinem entsprechenden Merocyanin.....	51
Abb. 41: Strukturformeln von Polystyrol, Polylactat und Polymethylmethacrylat.....	52
Abb. 42: Photoisomerisierung von Spiropyran zu zwei möglichen Isomeren.....	56
Abb. 43: Erstes RESOLFT-Modell und Ergebnisse.....	61
Abb. 44: Protonierung von Merocyanin.....	62
Abb. 45: RESOLFT-Modell auf einer optischen Bank.....	62
Abb. 46: Laufender Ring bei einer flüssigen Probe im RESOLFT-Modell.....	63
Abb. 47: Erfolgreiche RESOLFT-Probe.....	63
Abb. 48: Skizze der UV-Bestrahlungskammer mit Probenfenster.....	64
Abb. 49: Grün erscheinende Probe bei Bestrahlung mit UV-Licht, $\lambda = 254 \text{ nm}$	64
Abb. 50: Ergebnis der Bestrahlung der Probe in PMMA mit UV-Licht.....	65
Abb. 51: Schematische Darstellung der gemoterischen Optik im RESOLFT-Modell-Experiment.....	66
Abb. 52: RESOLFT-Modell.....	66
Abb. 53: Ausschnitte aus einem Video zum RESOLFT-Modell.....	67
Abb. 54: Mögliche Reaktionspfade des Spiropyrans in der PMMA-Probe mit zugesetzter Trichloressigsäure.....	68
Abb. 55: Bildfolge zum Ablauf des RESOLFT-Bildgebungsverfahrens.....	75
Abb. 56: Flussdiagramm zum Design eines Experimentiersets.....	80
Abb. 57: Lichtbrechung und Zerlegung in die Spektralfarben mithilfe eines Prismas.....	83
Abb. 58: Spektrum des Lichts mit simpler Angabe zur Lichtenergie.....	84
Abb. 59: Zustandekommen der Flammenfärbung anhand des Bohr'schen Atommodells.....	84
Abb. 60: Vergleich zwischen dem Linienspektrum von Lithium-Ionen und dem Bandenspektrum von Esculin.....	85
Abb. 61: Vereinfachtes Energiestufenmodell.....	85
Abb. 62: Erweitertes Energiestufenmodell.....	86
Abb. 63: Vorschlag für eine Anpassung des Energiestufenmodells.....	86
Abb. 64: Angepasstes Energiestufenmodell mit Triplett-Energieniveaus.....	87
Abb. 65: Vergleich der Energiestufenmodelle für zwei verschiedene Moleküle.....	88
Abb. 66: Schema zur Erklärung der negativen Solvatochromie von Merocyanin.....	89
Abb. 67: Die Strukturformeln der Moleküle der Fluorophorfarbstoffe in einem orangen Textmarker.....	90
Abb. 68: Veranschaulichung der Triplett-Triplett-Annihilation im Energiestufenmodell.....	91
Abb. 69: Der Experimentier- und Materialienkoffer „Photo-Mol“.....	100
Abb. 70: Skizze zur Versuchsdurchführung für das Einbringen von Fluorophoren in eine Weinsäureschmelze.....	106
Abb. 71: Auftragen der Weinsäureschmelze auf einen Objektträger.....	106
Abb. 72: Messanordnung zur Bestimmung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren dünner Filme.....	107
Abb. 73: Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Esculin in Metaweinsäure.....	107

Abb. 74: Skizze zur Versuchsdurchführung für das Vorbereiten des Reagenzglases und das Einfüllen der Upconversion-Lösung.....	110
Abb. 75: Skizze zur Versuchsdurchführung für das Begasen des Upconversion-Lösung und das luftdichte Absmelzen des Reagenzglases.....	111
Abb. 76: Bestrahlung des Filterpapiers mit einer UV-Taschenlampe.....	113
Abb. 77: Rückflußapparatur zur Synthese von Spiropyran.....	114
Abb. 78: Skizze zur Erstellung einer „intelligenten Folie“	115
Abb. 79: Skizze zur Bestimmung der Photostabilität von Spiropyran in Polymer- Matrices.....	117
Abb. 80: Abstände der einzelnen Elemente im Machbarkeitsnachweis der RESOLFT-Mikroskopie.....	119
Abb. 81: Abstände der einzelnen Elemente im waagerechten RESOLFT-Modell.....	119
Abb. 82: Abstände der einzelnen Elemente im RESOLFT-Modellexperiment.....	121
Abb. 83: Low-Cost Spincoater.....	121
Abb. 84: „BOSS-Bären“	122
Abb. 85: Esculin-Gelatine-Gummibär.....	122

7.4 Diagrammverzeichnis

Diagr. 1:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Natrium.....	14
Diagr. 2:	Ausschnitt aus dem Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Natrium.....	16
Diagr. 3:	Absorptionsspektren von Spiropyran und Merocyanin in Toluol.....	23
Diagr. 4:	Absorptions- und Emissionsspektren von Esculin in wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten.....	32
Diagr. 5:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Esculin in PVA.....	33
Diagr. 6:	Absorptions- und Emissionsspektren von Esculin und Esculetin.....	38
Diagr. 7:	Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin in erstarrter Weinsäureschmelze und Weinsäurekristallen.....	40
Diagr. 8:	Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin und Esculetin in Weinsäurekristallen.....	40
Diagr. 9:	Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculetin in erstarrter Weinsäureschmelze und Weinsäurekristallen.....	41
Diagr. 10:	Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin und Esculetin in erstarrter Weinsäureschmelze.....	41
Diagr. 11:	Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin und Esculetin in Polyvinylalkohol.....	42
Diagr. 12:	Emissionsspektren (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) von Esculin und Esculetin in Gelatine.....	44
Diagr. 13:	Absorptionsspektren von DPA und TPFPP-Pt(II) in Aceton.....	47
Diagr. 14:	Emissionsspektren von DPA und TPFPP-Pt(II) in Aceton.....	47
Diagr. 15:	Veränderung der Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ bei Bestrahlung.....	53
Diagr. 16:	Entwicklung der Absorption der „intelligenten Folie“ in Abhängigkeit von der Spiropyrankonzentration.....	54
Diagr. 17:	Veränderung der Absorptionsspektren einer nicht vollständig getrockneten „intelligenten Folie“	55
Diagr. 18:	Entwicklung der Absorption der „intelligenten Folie“ in Abhängigkeit von der Trocknungszeit.....	55
Diagr. 19:	Veränderung der Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ aus Polylactat.....	56
Diagr. 20:	Entwicklung der Absorption der „intelligenten Folie“ aus Polylactat bei 547 nm.....	57
Diagr. 21:	Veränderung der Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ aus PMMA.....	58
Diagr. 22:	Entwicklung der Absorption der verschiedenen „intelligenten Folie“ im Vergleich.....	59
Diagr. 23:	Veränderung der Absorptionsspektren einer „intelligenten Folie“ aus PMMA.....	60
Diagr. 24:	Absorptionsspektren der PMMA-Folie mit Emissionslinien einer Quecksilberdampf Lampe.....	64
Diagr. 25:	Emissionsspektren von zwei Probenfolien.....	69
Diagr. 26:	Emissionsspektren einer Probenfolie aus protoniertem Merocyanin in PMMA bei Anregung mit $\lambda = 450 \text{ nm}$	69

Diagr. 27:	Verlauf der Emissionsintensitäten zwei verschieden dicker Probenfolien bei $\lambda = 600 \text{ nm}$	70
Diagr. 28:	Emissionsspektren einer „dünnen“ Probenfolie ($< 0,01 \text{ mm}$) über 15 Zyklen.....	71
Diagr. 29:	Emissionsspektren einer „dicken“ Probenfolie (ca. $0,05 \text{ mm}$) über 15 Zyklen.....	71
Diagr. 30:	Verlauf der Emissionsintensitäten bei $\lambda = 630 \text{ nm}$ einer dicken und einer dünnen Probenfolie.....	71
Diagr. 31:	Verlauf der Intensitätskurven nach einem einfachen Modell.....	73
Diagr. 32:	Verlauf der Intensitätskurven nach dem erweiterten Modell.....	73
Diagr. 33:	Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$	143
Diagr. 34:	Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 405 \text{ nm}$	143
Diagr. 35:	Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 450 \text{ nm}$	144
Diagr. 36:	Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 530 \text{ nm}$	144
Diagr. 37:	Emissionsspektrum einer UV-LED-Taschenlampe WF-501b.....	145
Diagr. 38:	Emissionsspektren der einzelnen Lichtfarben einer Mehrfarben LED-Taschenlampe T 9029S.....	145
Diagr. 39:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Chinin-Sulfat in VE-Wasser.....	146
Diagr. 40:	Absorptions- und Emissionsspektren von Chinin-Sulfat in Schwefelsäure, $c = 0,05 \text{ mol/L}$	146
Diagr. 41:	Absorptions- und Emissionsspektrum von H-Säure in VE-Wasser.....	147
Diagr. 42:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Dinatriumsalz in VE-Wasser.....	147
Diagr. 43:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Dinatriumsalz in Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$	148
Diagr. 44:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyranin in einer Phosphat-Puffer-Lösung bei $\text{pH} = 6$	148
Diagr. 45:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyranin in einer Phosphat-Puffer-Lösung bei $\text{pH} = 7$	149
Diagr. 46:	Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyranin in einer Phosphat-Puffer-Lösung bei $\text{pH} = 8$	149
Diagr. 47:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Chinin in Metaweinsäurematrix.....	150
Diagr. 48:	Fluoreszenzspektrum von H-Säure in Weinsäurematrix.....	150
Diagr. 49:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Fluorescein-Natrium in Metaweinsäurematrix.....	151
Diagr. 50:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Pyranin in Metaweinsäurematrix.....	151
Diagr. 51:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Chinin in PVA-Matrix...	152
Diagr. 52:	Fluoreszenzspektrum von H-Säure in Weinsäurematrix.....	152
Diagr. 53:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Fluorescein-Natrium in PVA-Matrix.....	153
Diagr. 54:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Pyranin in PVA-Matrix.....	153
Diagr. 55:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Chinin in Gelatine.....	154
Diagr. 56:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von H-Säure in Gelatine....	154
Diagr. 57:	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Fluorescein-Natrium in PVA-Matrix.....	155

Diagr. 58: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Pyranin in PVA-Matrix.....	155
Diagr. 59: Emissionsspektren einer dünnen Probenfolie aus protoniertem Merocyanin in PMMA bei Anregung mit $\lambda = 450 \text{ nm}$	156

7.5 Tabellenverzeichnis

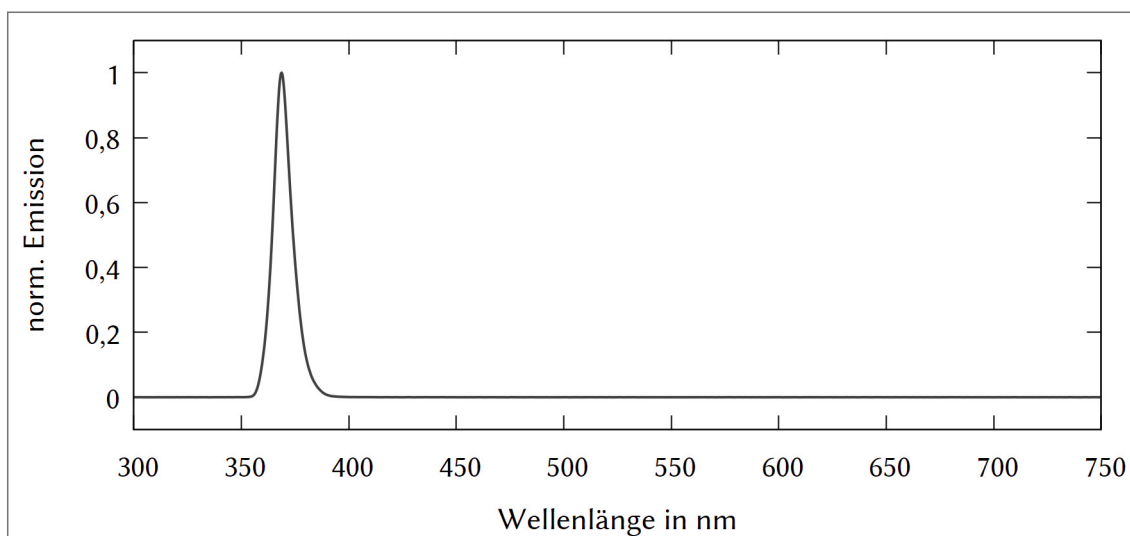
Tab. 1: $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte verschiedener Lösemittel.....	25
Tab. 2: Messwerte wasserbasierter Lösungen verschiedener Fluorophore.....	31
Tab. 3: Fluoreszenz-Emissionsmaxima verschiedener Fluorophore.....	31
Tab. 4: Phosphoreszenz-Emissionsmaxima verschiedener Fluorophore.....	31
Tab. 5: Verschiebung der Emissionsmaxima zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz verschiedener Fluorophore.....	32
Tab. 6: $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte verschiedener Lösemittel.....	33
Tab. 7: Schichtdicken der untersuchten Proben und normierte Messwerte der Absorption bei 600 nm.....	53
Tab. 8: Zusammenfassung der Messwerte der „intelligenten Folien“	59
Tab. 9: Messwerte wasserbasierter Lösungen verschiedener Fluorophore.....	78
Tab. 10: Verwendete Chemikalien in dieser Arbeit.....	103
Tab. 11: Verwendete Geräte in dieser Arbeit.....	104
Tab. 12: Einwaage der verwendeten Fluorophore.....	104
Tab. 13: Literaturwerte für die Fluoreszenzquantenausbeute von zwei Standards...	105

8 Anhang

8.1 Spezifikationen der Lichtquellen

8.1.1 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$

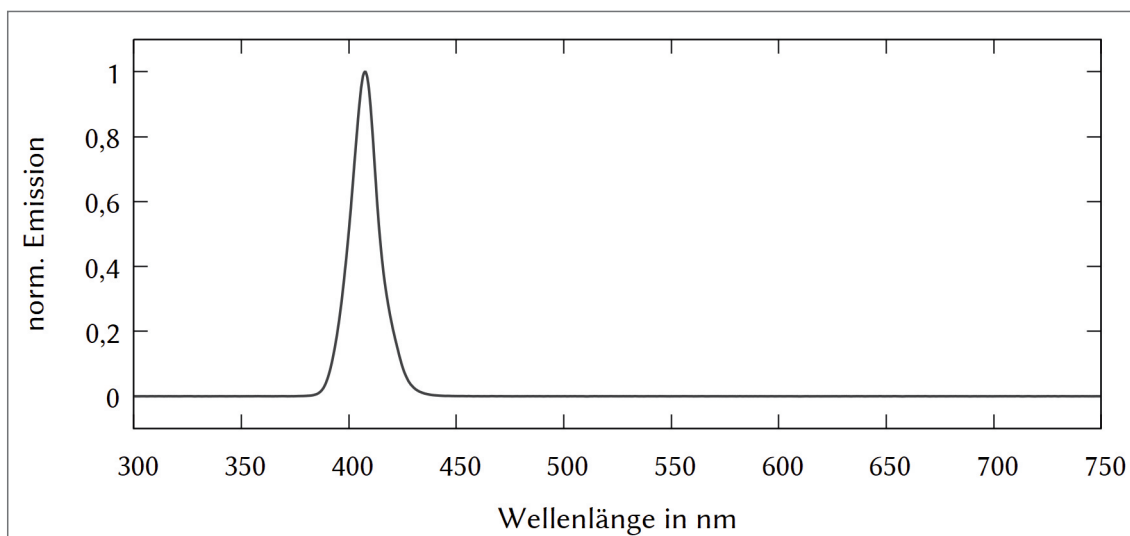
LED-Typ: 3x Nichia NCSU033
typische optische Leistung pro LED: 430 mW
 λ_{max} : 368 nm
FWHM: 9 nm



Diagr. 33: Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 365 \text{ nm}$. Die Daten stammen vom Hersteller.

8.1.2 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 405 \text{ nm}$

LED-Typ: 3x Nichia NCSU276A-U405
typische optische Leistung pro LED: 850 mW
 λ_{max} : 408 nm
FWHM: 13,5 nm



Diagr. 34: Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 405 \text{ nm}$. Die Daten stammen vom Hersteller.

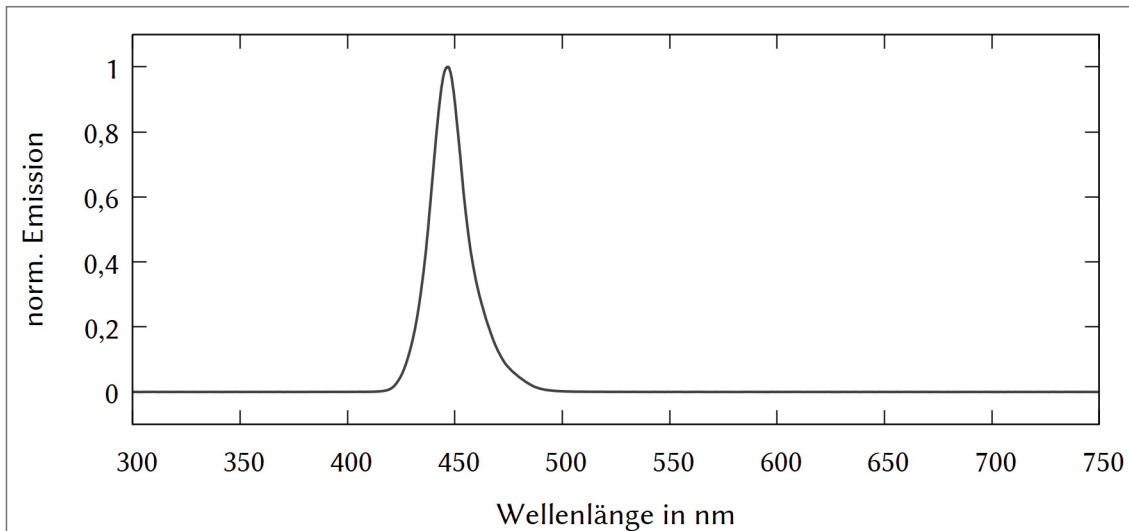
8.1.3 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 450 \text{ nm}$

LED-Typ: 3x LXML PR01

typische optische Leistung pro LED: 910 mW

λ_{max} : 447 nm

FWHM: 20 nm



Diagr. 35: Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 450 \text{ nm}$. Die Daten stammen vom Hersteller.

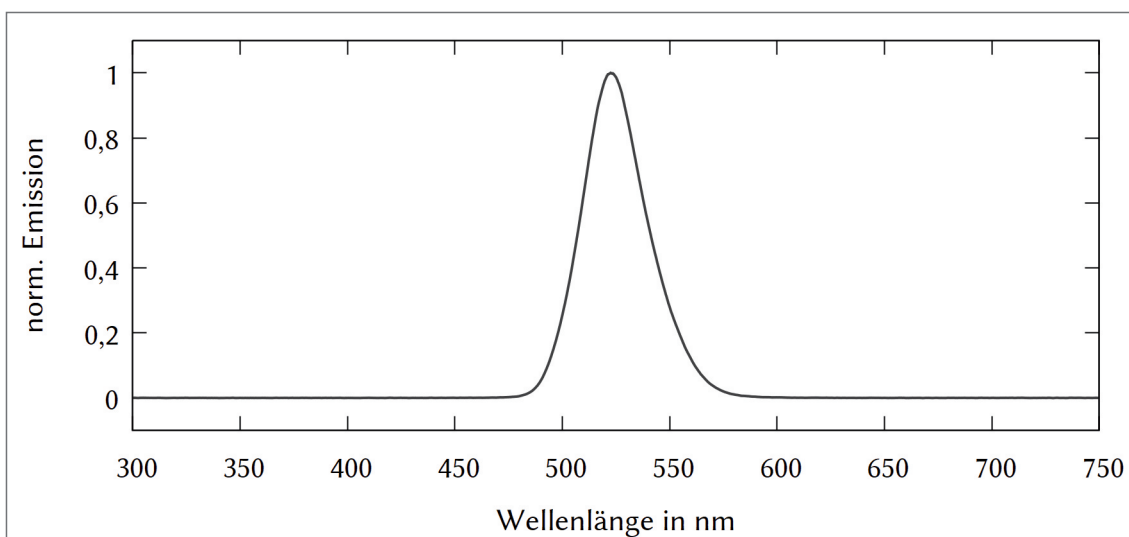
8.1.4 Sahlmann LED-Lichtquelle, $\lambda = 530 \text{ nm}$

LED-Typ: 3x LXML PM01

typische optische Leistung pro LED: 270 mW

λ_{max} : 524 nm

FWHM: 36 nm



Diagr. 36: Emissionsspektrum der Sahlmann-LED-Lichtquelle, $\lambda = 530 \text{ nm}$. Die Daten stammen vom Hersteller.

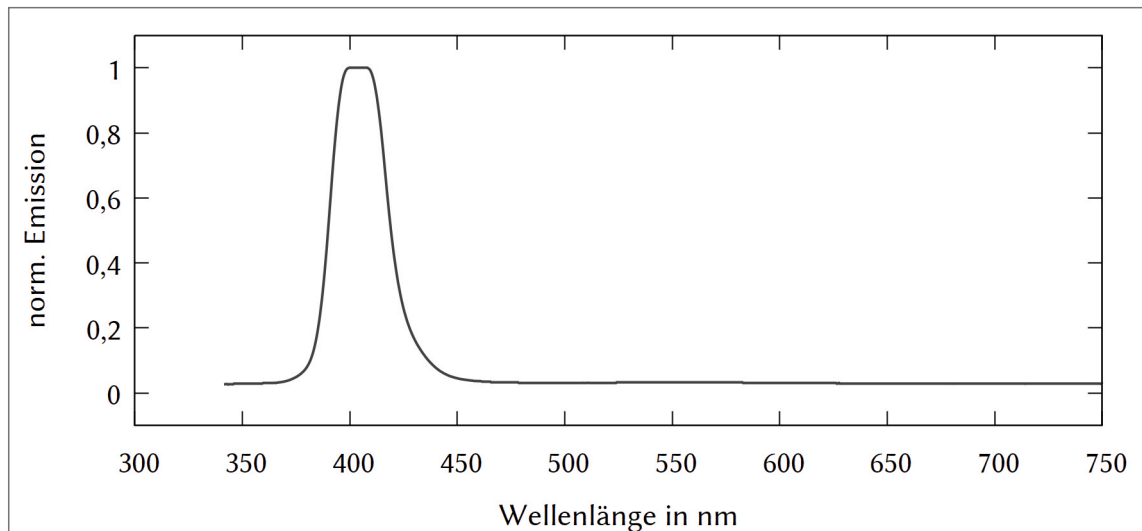
8.1.5 UV-LED-Taschenlampe WF-501b

LED-Hersteller: Cree

Leistung: 9 mW

λ_{\max} : 447 nm

Spektrum mit Ocean Optics Red Tide USB 650 aufgenommen



Diagr. 37: Emissionsspektrum einer UV-LED-Taschenlampe WF-501b. Die Daten wurden mit einem Ocean Optics Red Tide USB 650 in Verbindung mit einem Xplorer GLXTM aufgenommen.

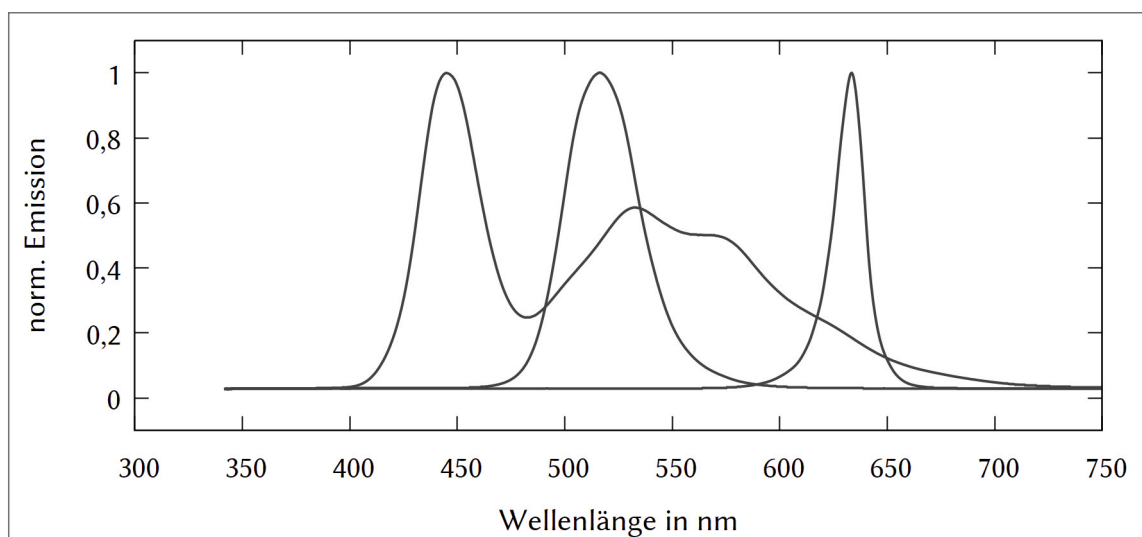
8.1.6 Mehrfarben LED-Taschenlampe T 9029S

Spektren mit Ocean Optics Red Tide USB 650 aufgenommen

λ_{\max} (weiß): 445 nm

λ_{\max} (grün): 516 nm

λ_{\max} (rot): 634 nm



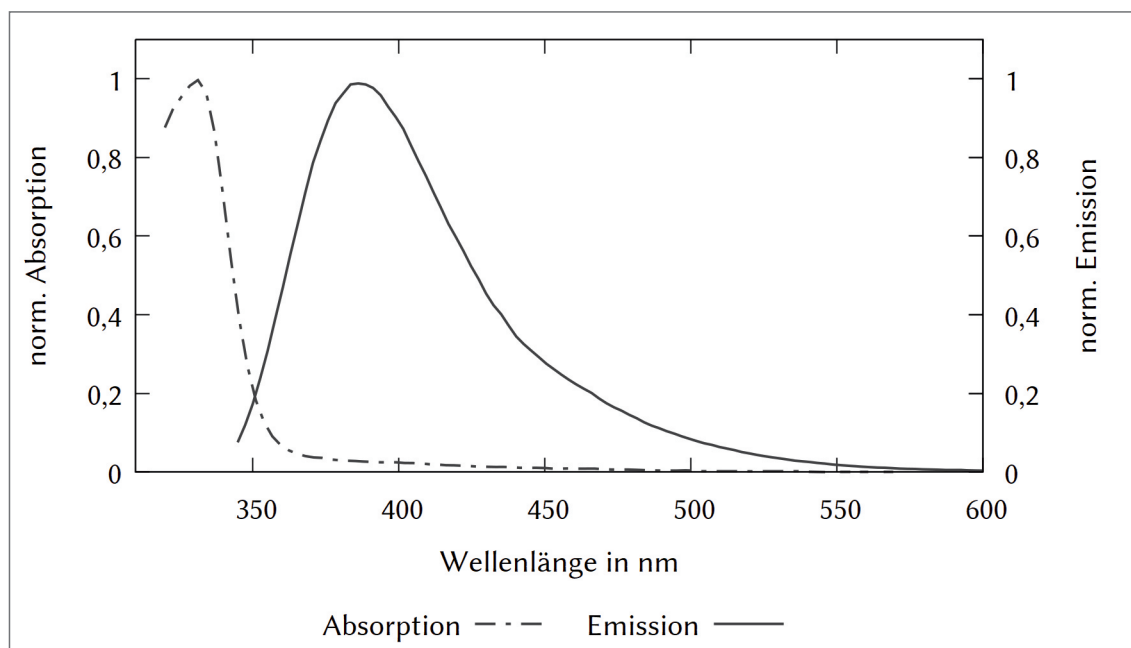
Diagr. 38: Emissionsspektren der einzelnen Lichtfarben einer Mehrfarben LED-Taschenlampe T 9029S. Die Daten wurden mit einem Ocean Optics Red Tide USB 650 in Verbindung mit einem Xplorer GLXTM aufgenommen.

8.2 Messergebnisse

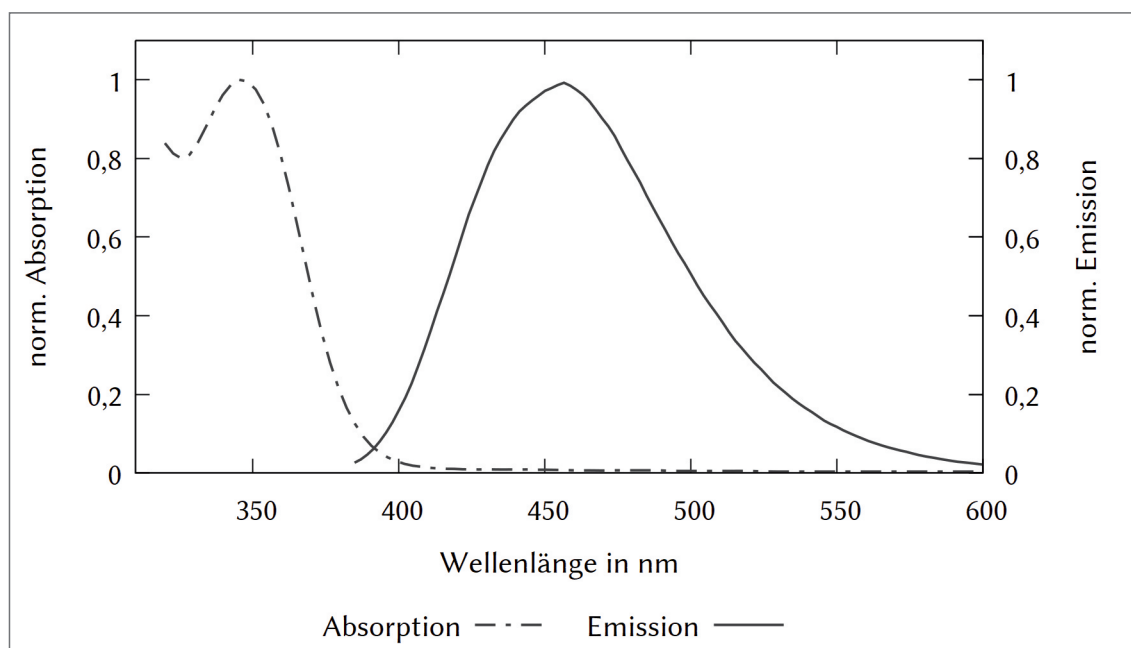
8.2.1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Lösungen

8.2.1.1 Chinin-Sulfat

Absorptions- und Emissionsspektren von Chinin-Sulfat, $c = 10^{-5}$ mol/L, in VE-Wasser bzw. in Schwefelsäure, $c = 0,05$ mol/L:



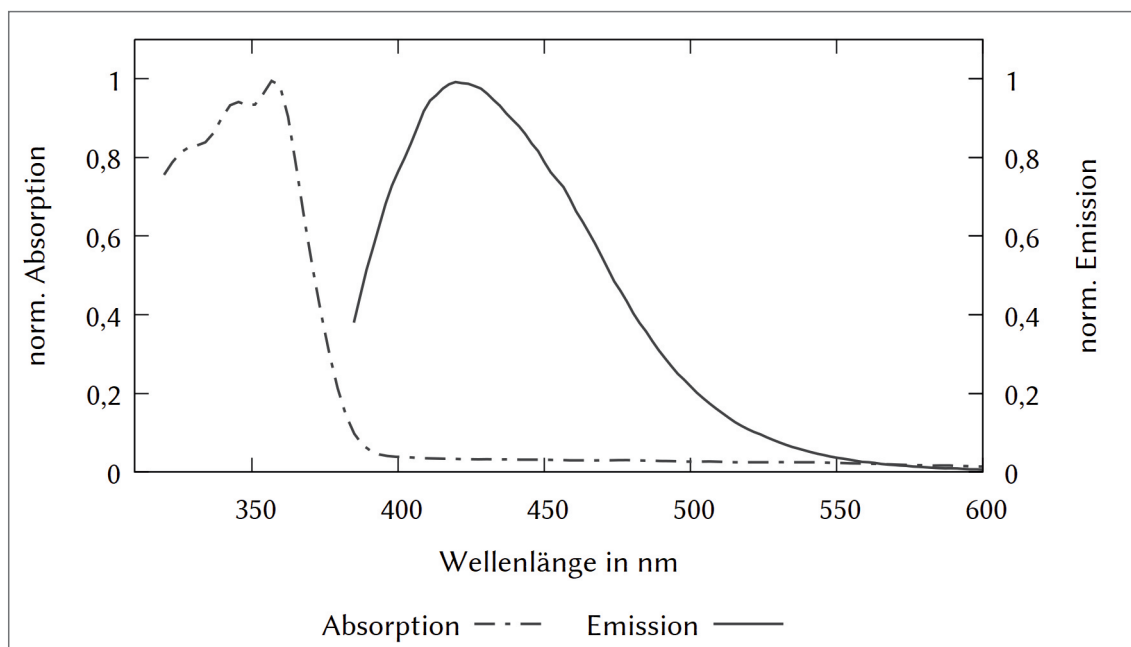
Diagr. 39: Absorptions- und Emissionsspektrum von Chinin-Sulfat in VE-Wasser.



Diagr. 40: Absorptions- und Emissionsspektren von Chinin-Sulfat in Schwefelsäure, $c = 0,05$ mol/L.

8.2.1.2 H-Säure

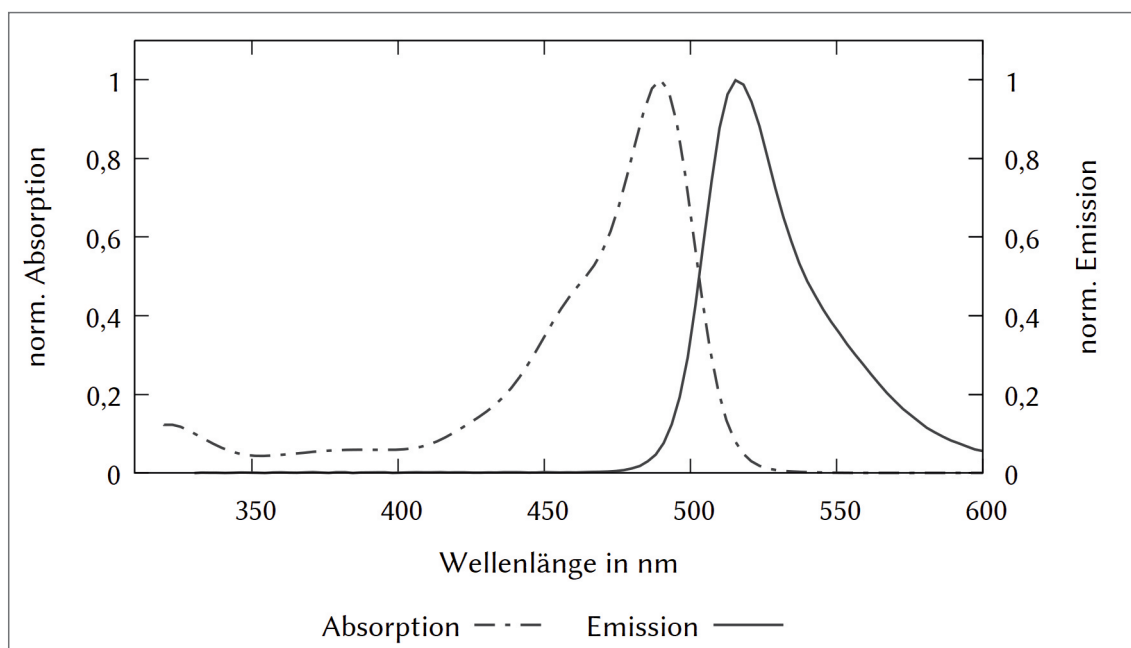
Absorptions- und Emissionsspektren von 4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure Mononatriumsalz, $c = 10^{-5}$ mol/L, in VE-Wasser.



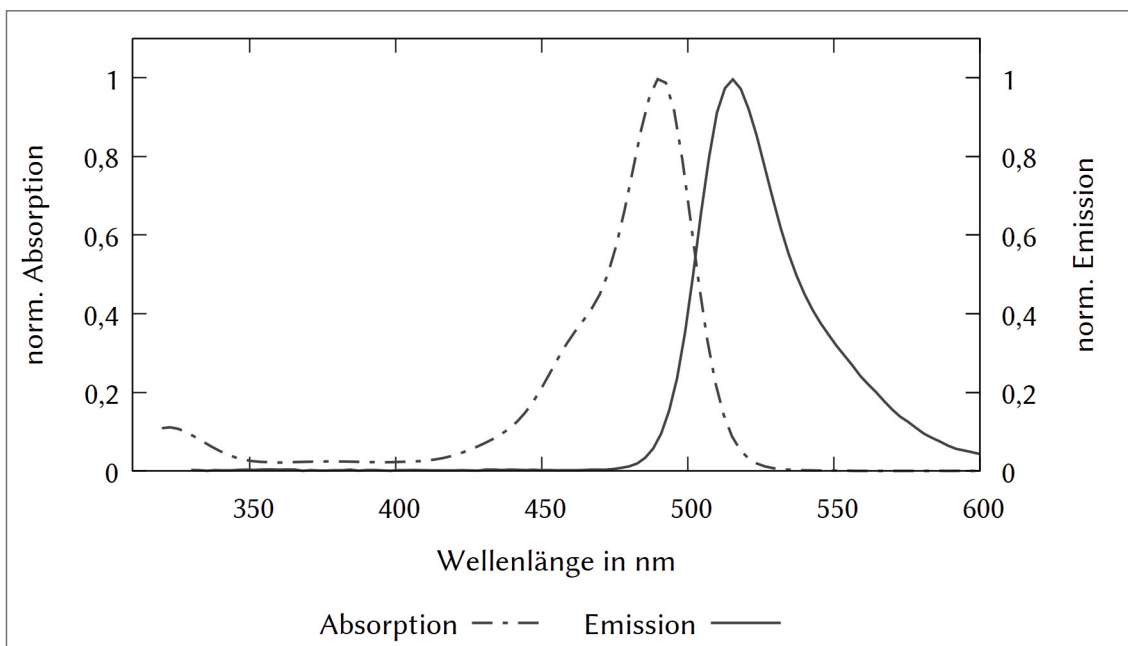
Diagr. 41: Absorptions- und Emissionsspektrum von H-Säure in VE-Wasser.

8.2.1.3 Fluorescein-Natrium

Absorptions- und Emissionsspektren von Fluorescein-Dinatriumsalz, $c = 10^{-5}$ mol/L, in VE-Wasser bzw. in Natronlauge, $c = 0,1$ mol/L.



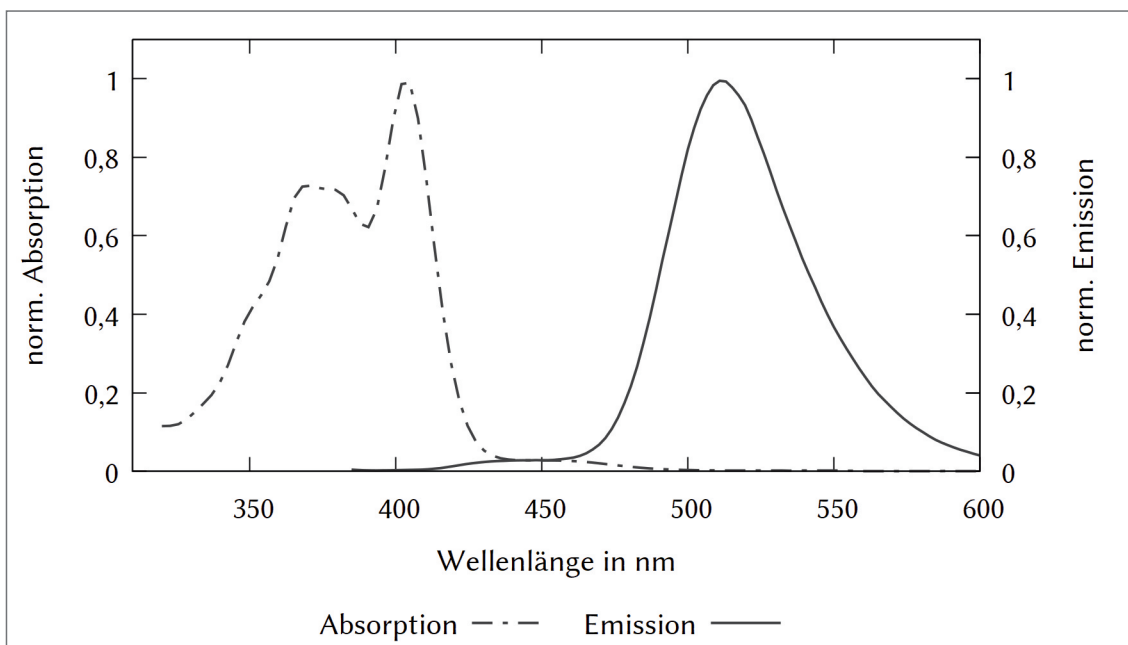
Diagr. 42: Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Dinatriumsalz in VE-Wasser.



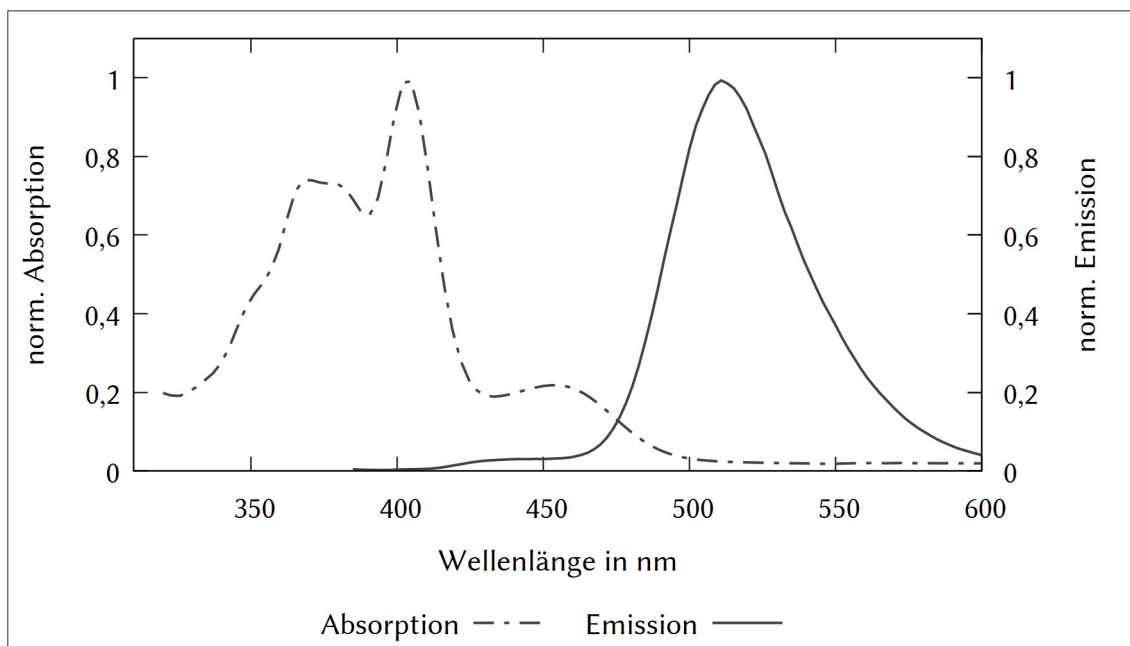
Diagr. 43: Absorptions- und Emissionsspektrum von Fluorescein-Dinatriumsalz in Natronlauge, $c = 0,1 \text{ mol/L}$.

8.2.1.4 Pyranin

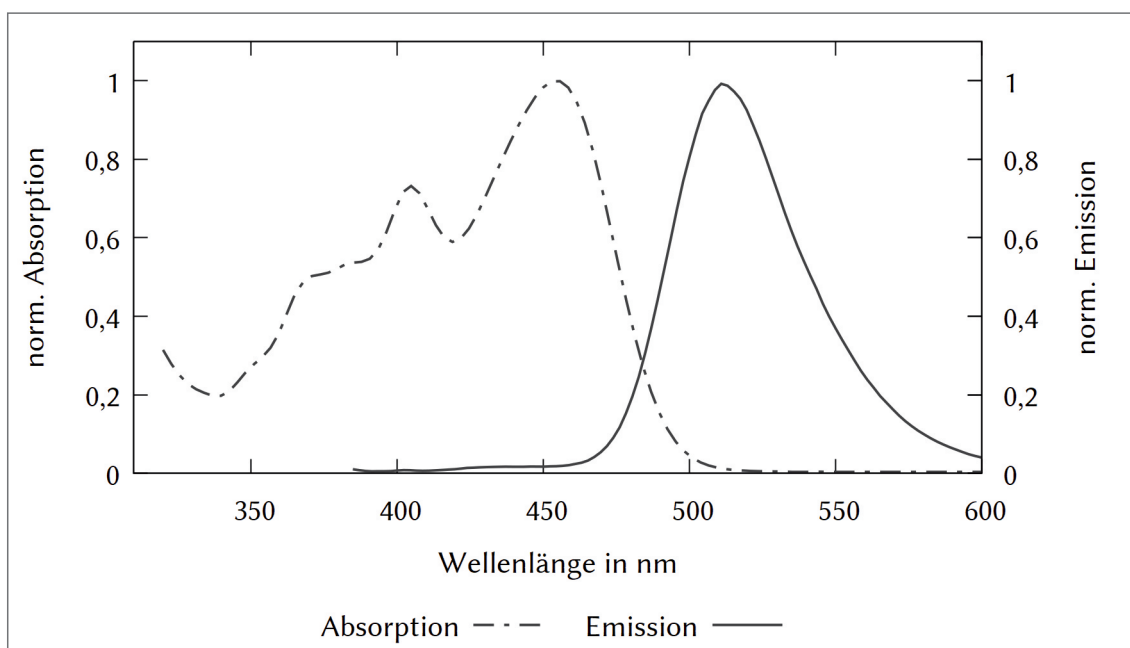
Absorptions- und Emissionsspektren von Pyranin, $c = 10^{-5} \text{ mol/L}$, in Phosphat-Puffer-Lösungen bei pH = 6, pH = 7 und pH = 8.



Diagr. 44: Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyranin in einer Phosphat-Puffer-Lösung bei pH = 6.



Diagr. 45: Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyranin in einer Phosphat-Puffer-Lösung bei $pH = 7$.

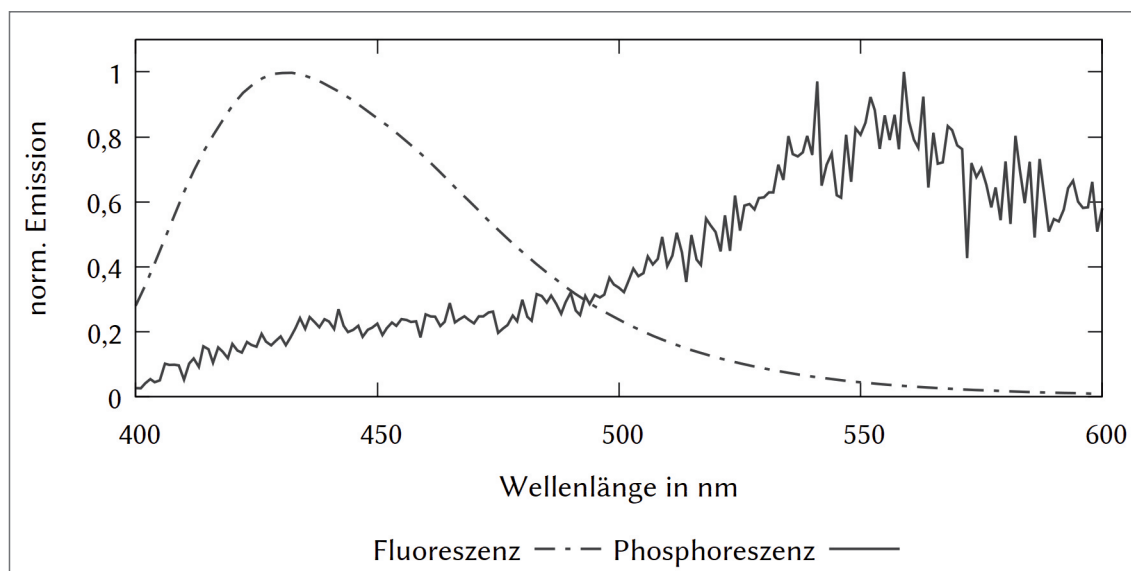


Diagr. 46: Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyranin in einer Phosphat-Puffer-Lösung bei $pH = 8$.

8.2.2 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Metaweinsäure-Matrix

8.2.2.1 Chinin-Sulfat

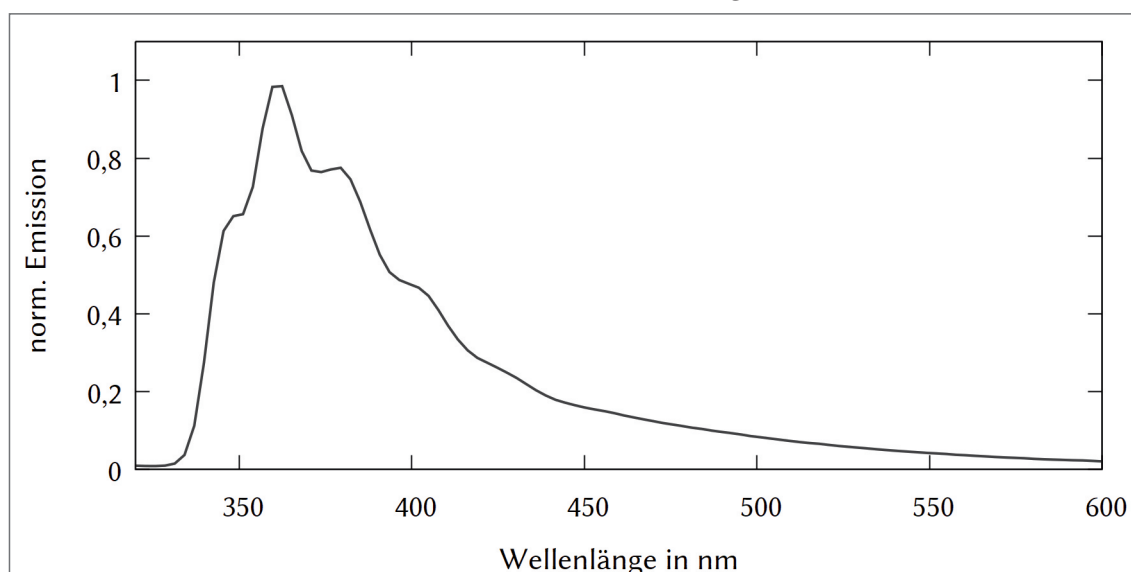
Etwa 3,2 mg Chininsulfat wurden nach dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Verfahren in ca. 5 g Weinsäure eingeschmolzen und es wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 47: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Chinin in Metaweinsäurematrix. Das Signal der Phosphoreszenzmessung musste stark verstärkt werden.

8.2.2.2 H-Säure

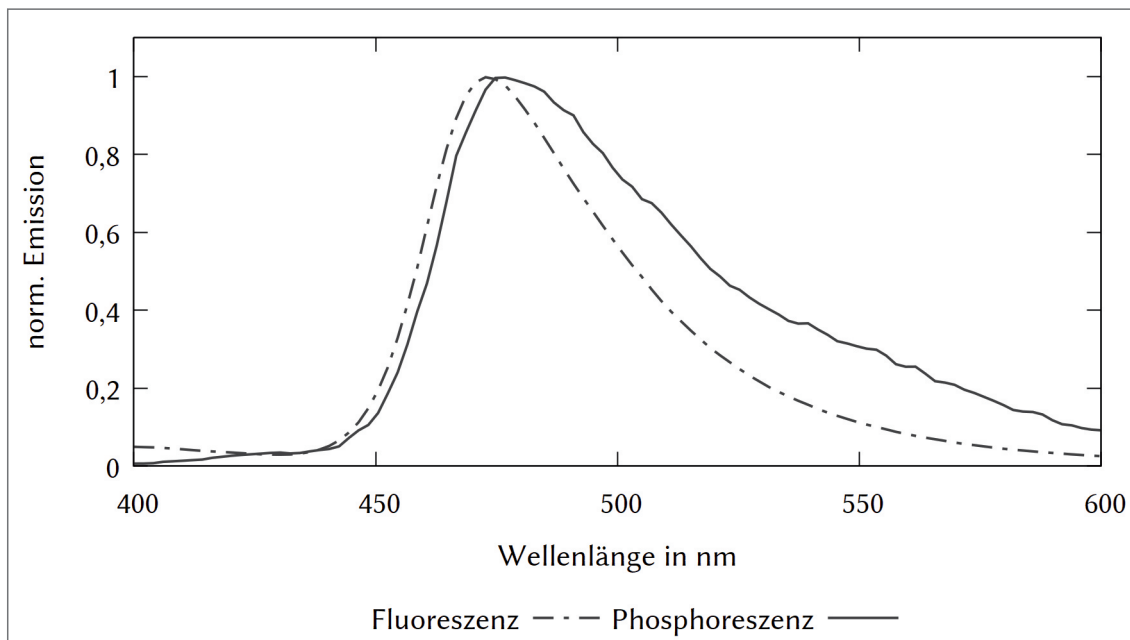
Etwa 3,1 mg 4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure Mononatriumsalz wurden nach dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Verfahren in ca. 5 g Weinsäure eingeschmolzen und es wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen. Bei der Aufnahme des Phosphoreszenzspektrums konnte keine vom Grundrauschen abweichende Intensität festgestellt werden.



Diagr. 48: Fluoreszenzspektrum von H-Säure in Metaweinsäurematrix.

8.2.2.3 Fluorescein-Natrium

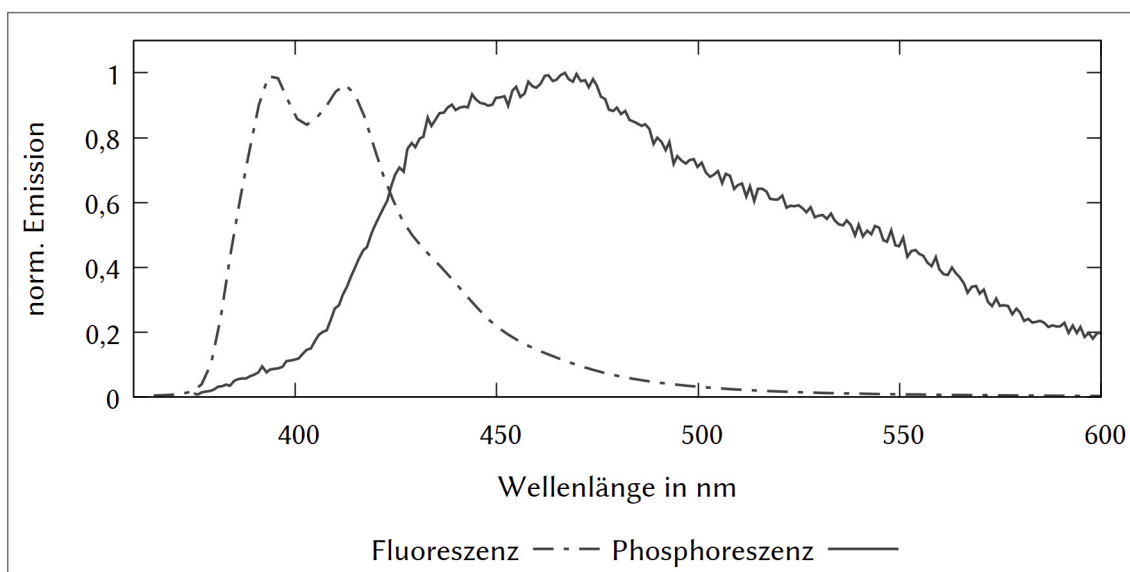
Etwa 3,6 mg Fluorescein-Dinatriumsalz wurden nach dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Verfahren in ca. 5 g Weinsäure eingeschmolzen und es wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 49: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Fluorescein-Natrium in Metaweinsäurematrix.

8.2.2.4 Pyranin

Etwa 4,9 mg Pyranin wurden nach dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Verfahren in ca. 5 g Weinsäure eingeschmolzen und es wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen. Die Spektren konnten bisher nicht reproduziert werden.

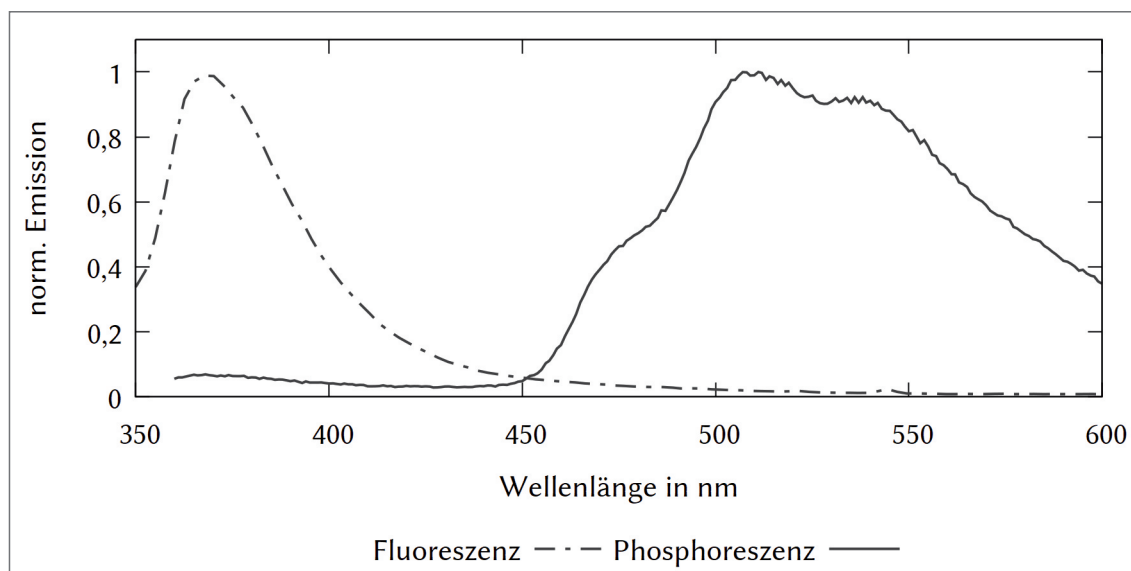


Diagr. 50: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Pyranin in Metaweinsäurematrix. Die Spektren konnten nicht reproduziert werden.

8.2.3 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in PVA-Matrix

8.2.3.1 Chinin-Sulfat

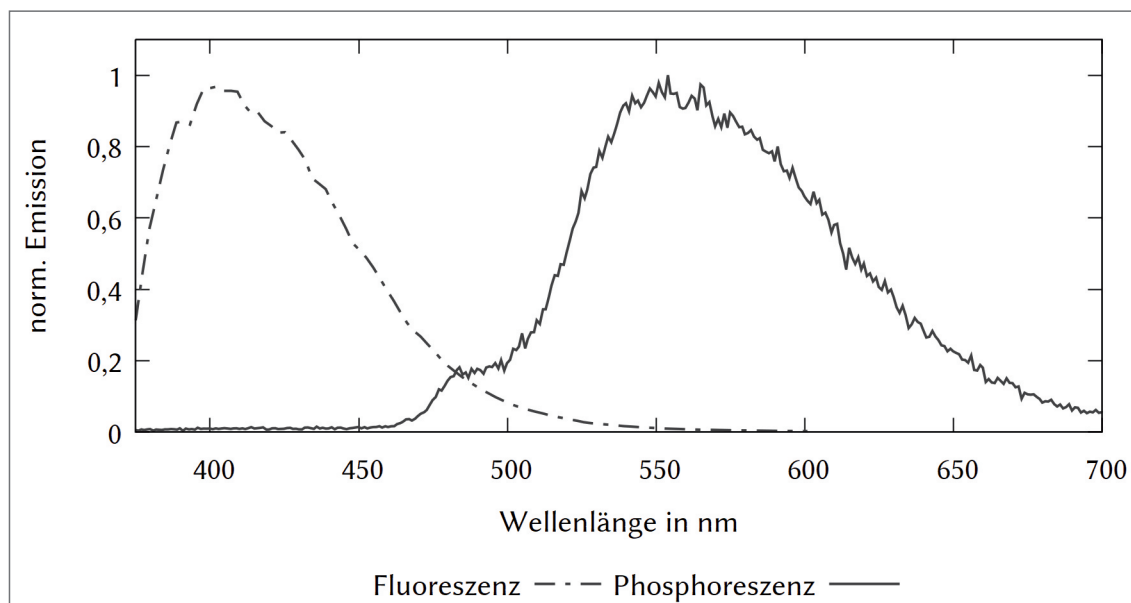
Etwa 3,2 mg Chininsulfat wurden nach dem in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Verfahren in ca. 5 mL PVA-Lösung gelöst und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 51: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Chinin in PVA-Matrix.

8.2.3.2 H-Säure

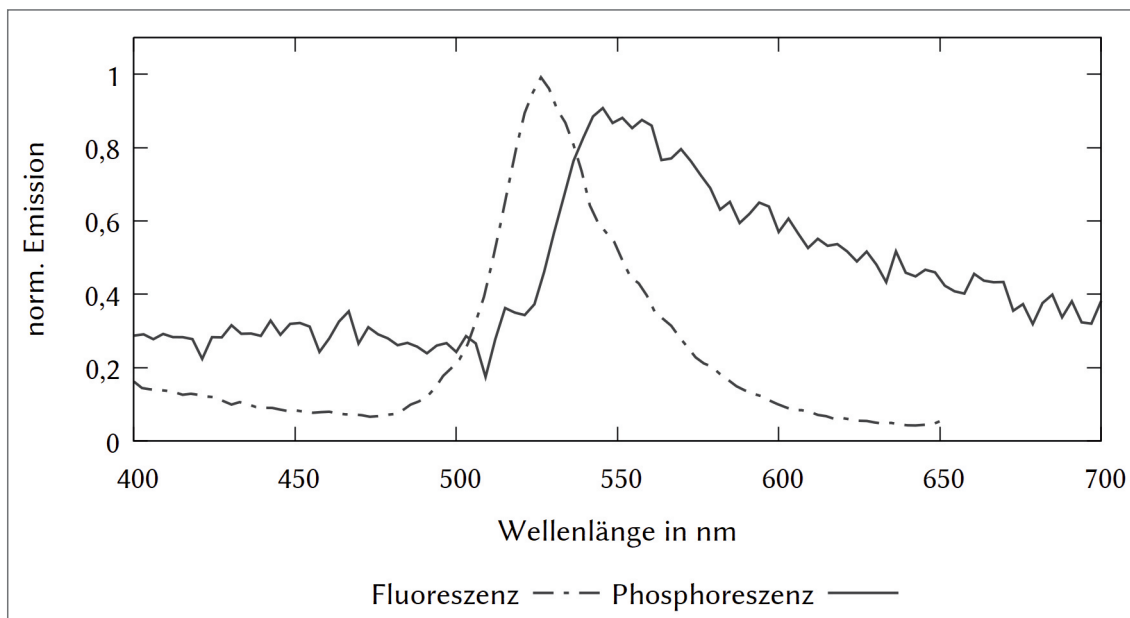
Etwa 3,1 mg 4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure Mononatriumsalz wurden nach dem in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Verfahren in ca. 5 mL PVA-Lösung gelöst und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 52: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von H-Säure in PVA-Matrix.

8.2.3.3 Fluorescein-Natrium

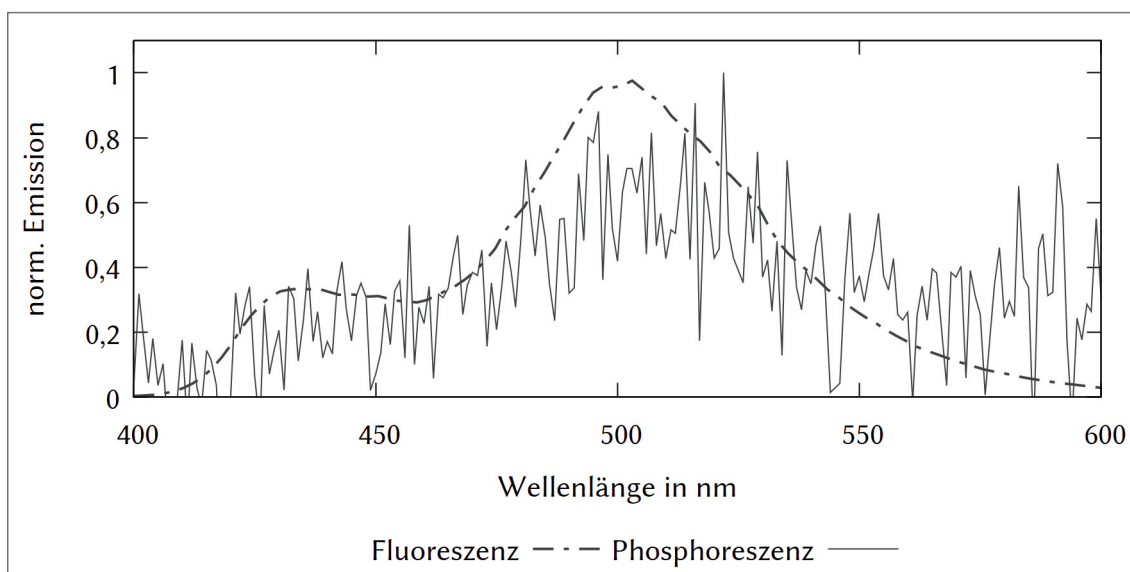
Etwa 3,6 mg Fluorescein-Dinatriumsalz wurden nach dem in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Verfahren in ca. 5 mL PVA-Lösung gelöst und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 53: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Fluorescein-Natrium in PVA-Matrix.

8.2.3.4 Pyranin

Etwa 4,9 mg Pyranin wurden nach dem in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Verfahren in ca. 5 mL PVA-Lösung gelöst und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.

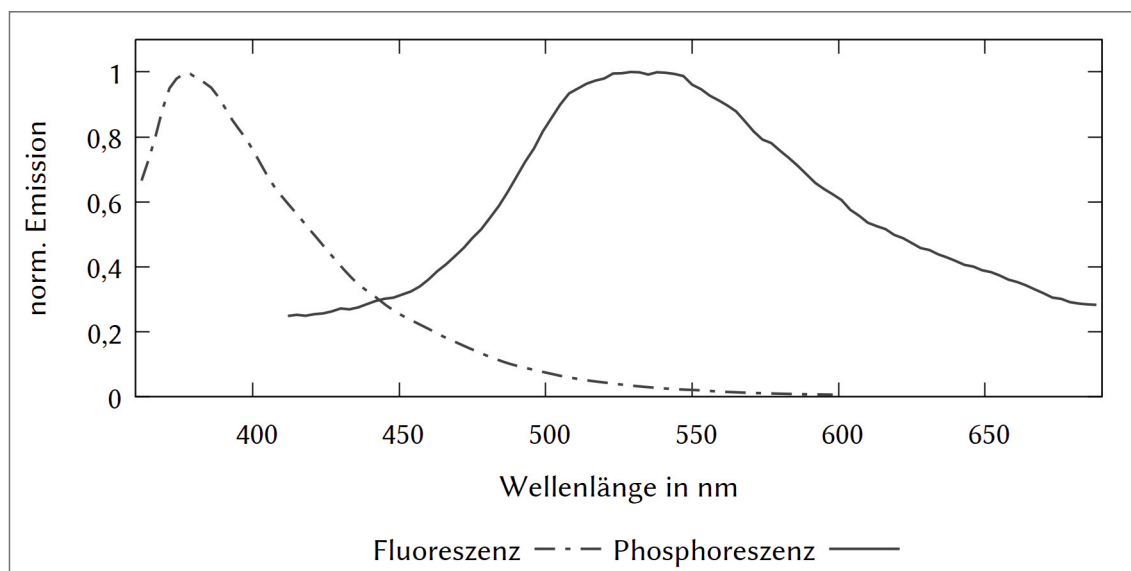


Diagr. 54: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Pyranin in PVA-Matrix.

8.2.4 Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren in Gelatine

8.2.4.1 Chinin-Sulfat

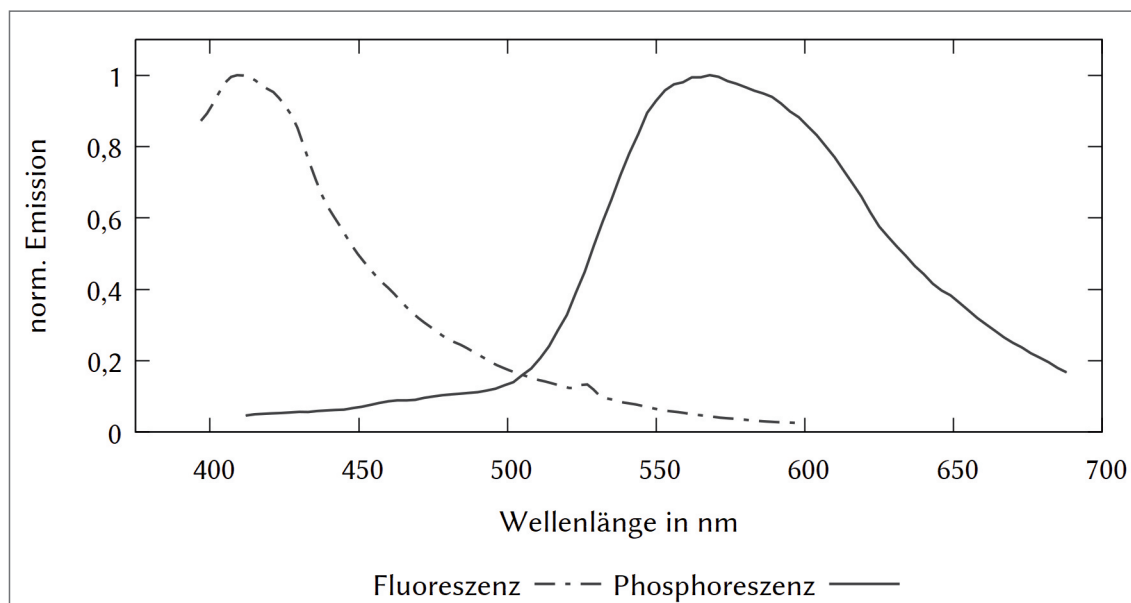
Etwa 3,2 mg Chininsulfat wurden nach dem in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Verfahren in ca. 2 g Gelatine eingebracht und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 55: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Chinin in Gelatine.

8.2.4.2 H-Säure

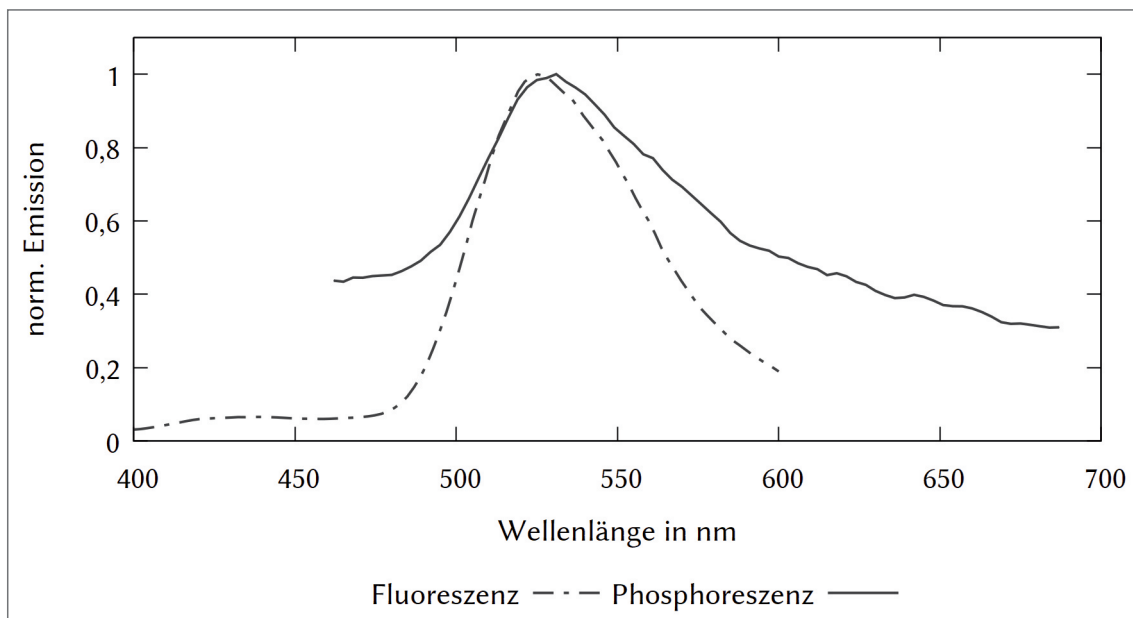
Etwa 3,1 mg 4-Hydroxy-5-aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure Mononatriumsalz wurden nach dem in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Verfahren in ca. 2 g Gelatine eingebracht und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 56: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektrum von H-Säure in Gelatine.

8.2.4.3 Fluorescein-Natrium

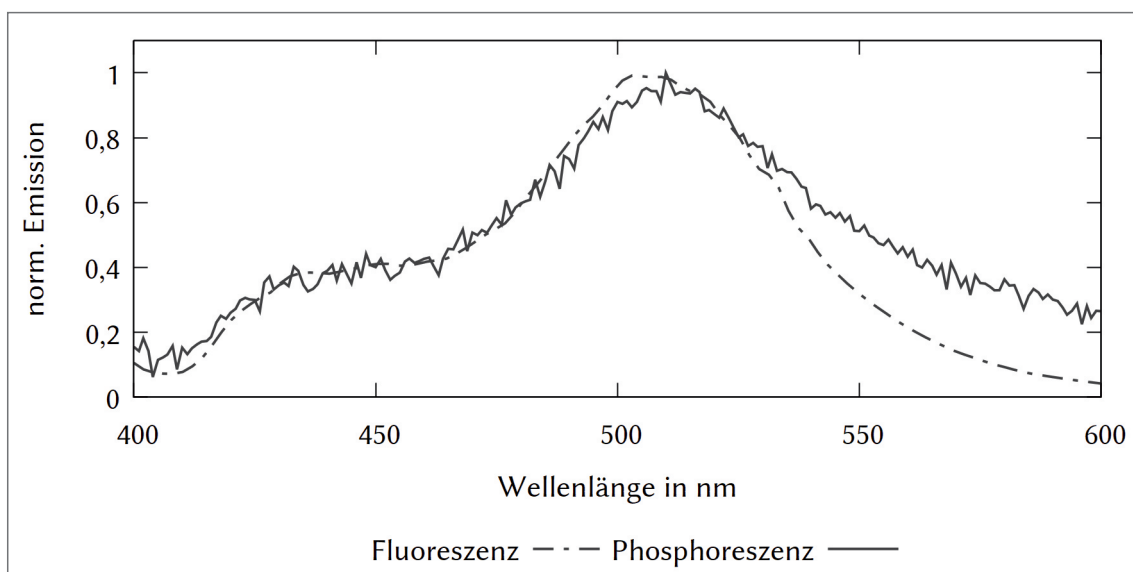
Etwa 3,6 mg Fluorescein-Dinatriumsalz wurden nach dem in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Verfahren in ca. 2 g Gelatine eingebracht und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.



Diagr. 57: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Fluorescein-Natrium in Gelatine.

8.2.4.4 Pyranin

Etwa 4,9 mg Pyranin wurden nach dem in Abschnitt 6.2.3 beschriebenen Verfahren in ca. 2 g Gelatine eingebracht und anschließend getrocknet. Von den trockenen Proben wurden sowohl Fluoreszenz- als auch Phosphoreszenzspektren aufgenommen.

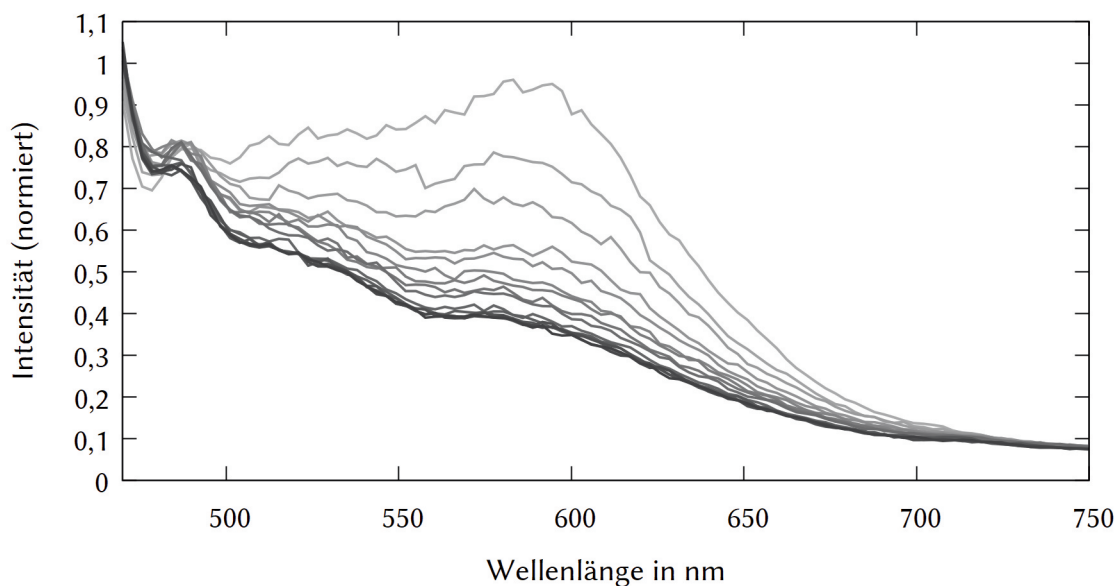


Diagr. 58: Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren von Pyranin in Gelatine.

8.2.5 Ergänzendes Diagramm zum RESOLFT-Modellexperiment

In Abschnitt 3.5.4 wurde eine dünne Folie aus PMMA/MEH⁺ über mehrere Zyklen bei Anregung mit $\lambda = 450$ nm vermessen. Die Messwerte bei $\lambda = 600$ nm sind auf S. 82, in Diagr. 27 dargestellt.


Diagr. 59 zeigt die vollständigen Spektren. Die hohen Messwerte um 460 nm lassen sich darauf zurückführen, dass sich die dünne Folie vom FTO-Glas abgelöst hatte und zwischen zwei Objektträger geklemmt werden musste. Dadurch wurde Anregungslicht zum Detektor reflektiert.



Diagr. 59: Emissionsspektren einer dünnen Probenfolie aus protoniertem Merocyanin in PMMA bei Anregung mit $\lambda = 450$ nm. Es wurden 25 Spektren aufgenommen. Die Aufnahme eines Spektrums dauerte ca. 17,5 Sekunden. Die Spektren sind auf den höchsten Messwert des ersten Spektrums normiert.


8.3 Arbeitsblätter Photo-Mol

Auf den folgenden Seiten ist eine Auswahl der erstellten Arbeitsblätter bzw. der Lösungen für diese Arbeitsblätter, die im Begleitheft des Experimentier- und Materialienkoffers „Photo-Mol“ zum Teil abgedruckt sind.



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

HEDINGER
1843 A pure decision.



**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**

10
Sekundarstufe I – Arbeitsblatt 3
7


Leuchtfarben in Alltagsgegenständen und Naturprodukten

V1 Untersuche mithilfe der violetten LED-Taschenlampe aus dem Koffer im abgedunkelten Raum verschiedene Alltagsgegenstände und Naturprodukte dahingehend, ob sie oder ihre Inhaltsstoffe Leuchtfarben (Fluoreszenz) erzeugen. Für diese Untersuchungen eignen sich beispielsweise: Geldscheine, Textilien, Farben aus Textmarkern, Getränke mit Bittergeschmack, Vollwaschmittel, Gegenstände aus Spielzeug- und Basteläden, Blattgrün aus Blättern und Gräsern, Bananenschalen und Kastanienzweigsaft (vgl. Arbeitsblatt 1). Protokolliere deine Versuchsergebnisse in einer Tabelle, die du nach folgendem Muster anlegst:


Nr.	Gegenstand (Teil des Gegenstands)	Farbe bei Tageslicht	Leuchtfarbe (Vergleich zu Tageslicht)
1	gelber Textmarker gelöste Farbe in Wasser	gelb	gelb leuchtender
2

Hinweis: Du kannst die Tabelle am Computer anfertigen und die Ergebnisse als Fotos einbauen, die du selbst aufnimmst.


V2 Die gelbe Schale einer reifen Banane leuchtet im violetten oder ultravioletten Licht blau. Untersuche und dokumentiere fotografisch die Farbänderung einer Bananenschale bei Tageslicht und die Fluoreszenz im Licht der LED-Taschenlampe im Verlauf ihrer Reifung und Überreifung. Starte bei einer grünen, noch unreifen Banane, die du auf dem Fensterbrett liegen lässt und nimm Tag für Tag Fotos auf, bis die Schale sich braun gefärbt hat.




A1 Wird Sonnenlicht, z. B. im Regenbogen, in seine Farbbestandteile aufgespalten, entsteht ein Spektrum. In diesem Spektrum sind folgende Farben zu sehen, die ineinander übergehen:




Das Licht eines gelblich fluoreszierenden Gegenstands liefert folgendes Spektrum:



Das Licht eines bläulich fluoreszierenden Gegenstands liefert folgendes Spektrum:



Das Licht der violetten LED-Taschenlampe liefert folgendes Spektrum:




Entscheide, welche der folgenden Aussagen richtig sind und kreuze sie an:

☐ Im Sonnenlicht sehen wir Gegenstände nur in den Farben, die auch im Sonnenlicht enthalten sind.

☐ Im Licht aus der violetten LED-Taschenlampe sehen wir Gegenstände nur in den Leuchtfarben, die auch im Licht der LED-Taschenlampe enthalten sind.


☐ Das Licht aus der violetten LED-Taschenlampe erzeugt an einigen Gegenständen Leuchtfarben, die im Licht der LED-Taschenlampe nicht enthalten sind.

☐ Die im Licht aus der violetten LED-Taschenlampe erzeugte Leuchtfarbe eines Gegenstandes nimmt im Spektrum des Sonnenlichts stets eine nach Rot verschobene Position ein.



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

HEDINGER
1843 A pure decision.

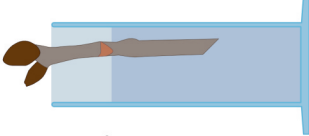


**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**

10
Sekundarstufe I – Arbeitsblatt 3
7

Leuchtfarben in Alltagsgegenständen und Naturprodukten

V1 Schneide einen Kastanienzweig schräg an und tauche ihn im abgedunkelten Raum und im Licht der violetten LED-Taschenlampe in einen mit Wasser gefüllten Glaszylinder ein. Beobachte das Geschehen an der Schnittstelle und in der Flüssigkeit. Betrachte dann das Ganze auch bei Tageslicht ohne eingeschaltete LED-Taschenlampe. Notiere deine Beobachtungen.



A1 In V1 wird ein im Kastanienzweig enthaltener Stoff, das Esculin, sichtbar. Kreuze jeweils so an, dass die Aussage mit den Beobachtungen aus dem Versuch übereinstimmt.

Esculin ist	<input type="checkbox"/> wasserlöslich	<input type="checkbox"/> nicht wasserlöslich
Esculin ist bei Tageslicht	<input type="checkbox"/> sichtbar	<input type="checkbox"/> nicht sichtbar
Esculin hat	<input type="checkbox"/> eine weiß-blaue Farbe	<input type="checkbox"/> keine Farbe

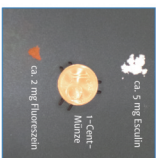
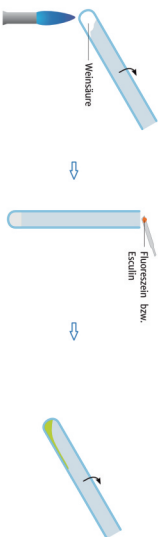
A2 Die eine Hälfte eines Filterpapiers wurde mit dem gelben Farbstoff aus Karotten, β -Carotin, getränkt, die andere mit dem grünen Farbstoff aus Blättern, Chlorophyll. Das so präparierte Filterpapier ist bei Tageslicht (links) und im UV-Licht (rechts) zu sehen. Ergänze den Lückentext, in dem es um Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Farben der Pflanzenstoffe Esculin, β -Carotin und Chlorophyll geht:

Die drei Pflanzenstoffe zeigen im violetten bzw. ultravioletten eine andere als bei Tageslicht. Die Farbe von Chlorophyll ist bei Tageslicht bei β -Carotin und Esculin hat bei Tageslicht Chlorophyll leuchtet im Licht in Farbe, Esculin in Farbe; β -Carotin erzeugt Leuchtfarbe.

V2 Ähnliche Stoffe wie Esculin sind auch in den Zweigen der Eberesche und in den Blättern von Primeln enthalten. Plane Versuche zum Nachweis dieser Stoffe und führe sie mithilfe der violetten LED-Taschenlampe aus dem Photo-Mol Koffer durch.

Fluorescein bzw. Esculin in Weinsäure-Matrix

V1. Gib in ein großes Reagenzglas ca. 5 g Weinsäure. Fixiere das Rggl. am oberen Ende in einer Klemme, die du in der Hand hältst und erhitze die Weinsäure vorsichtig über der nicht leuchtenden Brennerflamme bis zur Schmelze, indem du das Rggl. beim Erhitzen drehst. Sobald du eine klare Schmelze erhalten hast, nimm das Rggl. aus der Hitze und füge ca. 2 mg Fluorescein hinzu. Schüttle vorsichtig durch und verteile die Schmelze großzügig an der Innenwand des Reagenzglases, indem du das Reagenzglas schräg hältst und dabei drehst. Lasse die Schmelze erstarren und auf Raumtemperatur abkühlen.



a) Betrachte die hergestellte Probe im abgedunkelten Raum im Licht der violetten LED-Taschenlampe und beobachte genau, was beim Ausschalten des Lichts geschieht.

b) Wiederhole die Untersuchung wie bei a) mit der Probe, nachdem du sie in einem Eis-Wasser-Salzbad auf ca. 0 °C abgekühlt hast.

V2. Erzeuge nach dem gleichen Verfahren wie in V1 eine erstarrte Schmelze aus 5 mg Esculin und ca. 5 g Weinsäure.

A1. Halte die Versuchsbeobachtungen aus V1 und V2 in der folgenden Tabelle fest:

	Beobachtungen V1 (Fluorescein)	Beobachtungen V2 (Esculin)
Probe bei Raumtemperatur
Probe bei 0 °C

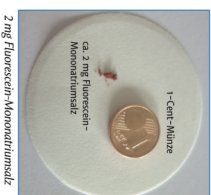
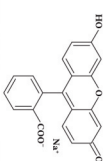
A2. In den Versuchen von Arbeitsblatt 2 wurde der gleiche Leuchtstoff, Fluorescein, eingesetzt wie in V1. Beschreibe die Unterschiede bei der Herstellung der Leuchtproben, die mit der violetten LED-Taschenlampe untersucht wurden und nenne den wichtigsten Unterschied beim Leuchtverhalten der Proben von dieser Seite und denen von Arbeitsblatt 2.

Fluorescein in wässriger Lösung und bei Zugabe von Aceton

Fachbegriffe: Farbe durch Lichtemission, Fluoreszenz, Energiestufenmodell, Grundzustand, elektronisch angeregter Zustand

Hinweis: Die Versuche von den Arbeitsblättern 1 bis 3 sollten bekannt sein oder vor den folgenden Versuchen durchgeführt werden.

V1. Lösen Sie ca. 2 mg Fluorescein-Mononatriumsalz in 50 mL Wasser. Geben Sie von dieser Lösung so viel in zwei Rggl., dass jedes ca. 2 cm hoch gefüllt ist (Den Rest der Lösung können Sie für die Versuche von Arbeitsblatt 6 verwenden). Geben Sie in das eine Rggl. in je 5 mL-Portionen Wasser und in das andere Aceton hinzu. Schütteln Sie nach jeder Zugabe, damit sich die Lösungen vermischen. Vergleichen Sie die Fluoreszenz der Lösungen in den beiden Rggl. im Licht der violetten LED-Taschenlampe. Beobachten Sie, was unmittelbar nach dem Ausschalten des Lichts geschieht. Setzen Sie die Zugabe von Wasser bzw. Aceton fort, bis die Rggl. voll sind.

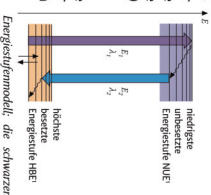


2 mg Fluorescein-Mononatriumsalz

A1. Der violette Pfeil symbolisiert das von einem Fluorescein-Molekulation absorbierte Photon der Energie E_1 und der Wellenlänge λ_1 , der blaue Pfeil das bei der Fluoreszenz emittierte Photon der Energie E_2 und der Wellenlänge λ_2 . Erschließen Sie die Fachinhalte in Text 3-4 aus den Zusatzinformationen (S. 43, 44) und bearbeiten Sie dann folgende Aufgaben.

a) Erläutern Sie, inwiefern die Beobachtungen bei V1 die unterschiedlichen Längen der beiden dicken Pfeile in der Skizze für das absorbierte und emittierte Photon bestätigen oder nicht.

b) Die beiden geschängelten Pfeile in der Skizze kennzeichnen Schwingungsrelaxationen. Sie erfolgen jeweils innerhalb einer und derselben elektronischen Energiestufe. Geben Sie an, welche Energieform dabei abgegeben wird und erklären Sie, warum dabei keine Lichtemission erfolgt.



c) Die Skizze mit dem Energiediagramm enthält die Erklärung für den so genannten Stokes-Shift bei der Fluoreszenz. Danach ist das emittierte Photon im Vergleich zum absorbieren bathochrom, d. h. nach größeren Wellenlängen, verschoben. Setzen Sie jeweils das richtige Zeichen „>“ oder „<“ zwischen die folgenden Paare:

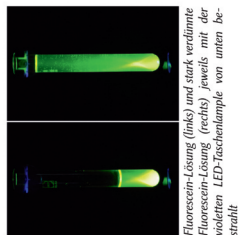
$$E_1 \quad \square \quad E_2 \quad \lambda_1 \quad \square \quad \lambda_2$$

¹ Im Orbitalmodell entspricht die HBE dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), die LBE dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Fluorescein in wässriger Lösung und bei Zugabe von Aceton

A2 Wird die Fluorescein-Lösung aus V1 mit Wasser statt mit Aceton verdünnt, so verändert sich die Intensität der Fluoreszenz kaum, d.h. die verdünnte Lösung leuchtet nahezu gleich stark wie unverdünnte (vgl. auch V1). Dies zeigt, dass beim Verdünnen mit Wasser die Konzentration der hydratisierten Fluorescein-Monoanionen immer noch groß genug bleibt, um eine etwa gleich starke Fluoreszenz zu erzeugen.

- a) Beurteilen Sie anhand dieses Befunds und der weiteren Beobachtungen bei V1, inwiefern jede der folgenden zwei Hypothesen zutreffen könnte und diskutieren Sie mit Partnern die pro- und contra-Argumente.



Hypothese 1: Beim Verdünnen mit Aceton nimmt die Anzahl der hydratisierten Fluorescein-Monoanionen ab, weil die Fluorescein-Monoanionen statt mit Wasser-Molekülen nach und nach mit Aceton-Molekülen solvatisiert werden. Diese fluoreszieren nicht. Daher nimmt die Intensität der Fluoreszenz beim Verdünnen mit Aceton in V1 ab.

Hypothese 2: Beim Verdünnen mit Aceton vermischt sich ein Teil des Wassers mit dem zugefügten Aceton. Die verbleibenden hydratisierten Fluorescein-Monoanionen rücken näher zusammen, ihre lokale Konzentration nimmt zu. Dadurch kommt es zur Selbstlöschung der Fluoreszenz, d. h. die von angeregten Fluorescein-Monoanionen emittierten Photonen werden größtenteils von benachbarten nicht angeregten Fluorescein-Monoanionen gleich absorbiert, bevor sie die Lösung verlassen. Daher nimmt die Intensität der Fluoreszenz beim Verdünnen mit Aceton in V1 ab.

- b) Planen Sie einen Versuch zur Überprüfung der von Ihnen bevorzugten Hypothese und geben Sie an, wie er ausfallen müsste, damit die Hypothese bestätigt wird.

Fluorescein und Esculin bei verschiedenen pH-Werten

A3 Die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz in V1 und V2 beruht auf den Säure-Base-Eigenschaften der Fluorophor-Teilchen. Erläutern Sie mithilfe geeigneter Formeln und Reaktionsgleichungen die Strukturänderungen der beiden Fluorophor-Teilchen aus V1 und V2 bei der Zugabe von Natronlauge.

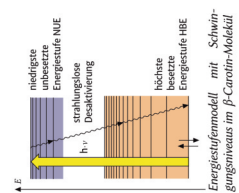
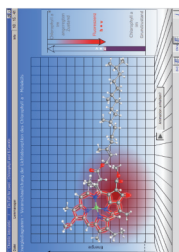
A4 Die Pflanzenfarbstoffe Chlorophyll a und Chlorophyll b erzeugen im Licht der violetten LED-Taschenlampe rote Fluoreszenz, β -Carotin fluoresziert dagegen nicht (vgl. Arbeitsblatt 1, A2).

- a) Sie finden in Text 4 (S. 44) und auf dem USB-Datenspeicher im Flash-Modul Ein Fall für Zwei Zusatzinformationen für die Erklärung dieses Sachverhalts. Erläutern Sie damit die Vorgänge auf der Teilchen-Ebene bei der Bestrahlung von Chlorophyllen und von β -Carotin mit violettem Licht.

- b) In den Molekülen der Fluorophore Chlorophyll a, Chlorophyll b, Fluorescein und Esculin sind wegen der darin enthaltenen aromatischen Ringe die intramolekularen Schwingungen im Vergleich zu den Schwingungen im β -Carotin-Molekül stark eingeschränkt. Die Schwingungszustände (Schwingungsniveaus) werden im Energiestufenmodell durch schwarze Linien innerhalb einer elektronischen Energstufe dargestellt. Bei Molekülen mit vielen intramolekularen Schwingungs-freiheiten hat der elektronische Grundzustand eine „breite“ höchste besetzte Energstufe mit vielen Schwingungsniveaus. Übergänge zwischen Schwingungsniveaus einer Energstufe verlaufen strahlungslos.

Beschreiben Sie die Desaktivierung des elektronisch angeregten β -Carotin-Moleküls, d.h. den Weg, auf dem es die Energie des absorbierten Photons „los wird.“ Begründen Sie, warum dabei keine Lichtemission durch Fluoreszenz erfolgt.

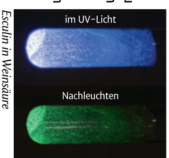
- c) Die Moleküle der unter b) genannten Fluorophore haben ein strukturelles Merkmal, das im Molekül des β -Carotins fehlt. Finden Sie dieses Merkmal heraus und benennen Sie es.



Fluorescein bzw. Esculin in Weinsäure-Matrix

A2 Erklären Sie, warum:

- die durch Phosphoreszenz emittierten Photonen im Vergleich zu den durch Fluoreszenz emittierten stets bathochrom (nach größeren Wellenlängen) verschoben sind;
- nach dem Ausschalten der Lampe keine Fluoreszenz mehr gesehen werden kann;
- eine kalte Probe länger phosphoresziert als eine warme;
- das Leuchten der Proben während der Bestrahlung mit der violetten LED-Taschenlampe nicht nur aus Fluoreszenz besteht;
- das Leuchten einer warmen Probe aus V1 während der Bestrahlung mit der violetten LED-Taschenlampe stärker blau erscheint als eine kalte Probe gleicher stofflicher Zusammensetzung.



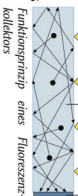
Esculin in Weinsäure

A3 Ein Fluoreszenzkollektor ist in der Regel eine großflächige Platte aus transparentem Material, beispielsweise Plexiglas, das geringe Mengen eines Fluoreszenzfarbstoffs enthält. Die im polymeren Material fixierten Moleküle des Fluorophors werden durch sichtbares Licht, das über die große Fläche in den Kollektor eintrifft, zur Fluoreszenz angeregt. Die Photonen des Fluoreszenzlichts gelangen von innen an die glatten Flächen des Kollektors. Dort unterliegen die meisten einer Totalreflexion, d. h. sie werden immer wieder in das Innere des Kollektors zurückgeworfen. Erst wenn die Fluoreszenzquanten auf eine Kante des Kollektors treffen, wo aus geometrischen Gründen keine Totalreflexion zustande kommt, treten sie aus dem Material heraus.



Fluoreszenzkollektor aus Plexiglas und Farbstoff aus einem Teströhrchen

- Erläutern Sie, warum ein Fluoreszenzkollektor auch als Fluoreszenzkonzentrator bezeichnet werden kann.
- Geben Sie begründet an, welche Farben aus dem Spektrum des weißen Tageslichts bei dem abgebildeten Fluoreszenzkollektor nicht wirksam sind.
- Mit dem Fluoreszenzkollektor aus dem Foto, einer gängigen Silicium-Solarzelle, einem Multimeter und Alufolie lässt sich der Fluoreszenzkollektoreffekt bei diffusem Tageslicht nachweisen. Planen Sie einen entsprechenden Versuch und führen Sie ihn durch.



Funktionsprinzip eines Fluoreszenz-kollektors

¹ Herstellung eines Fluoreszenzkollektors, vgl. M. W. Tausch, M. von Neudorfen, C. Bohmann-Linde, S. Kries (Hrsg.): CHEMIE 2007, Qualifikationsphase Sek. II NRW, C. Buchner, Bamberg 2016, Seite 39

Echtfarben-Emissionsspektren

Fachbegriffe: Lichtemission, Spektren, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Energiestufenmodell



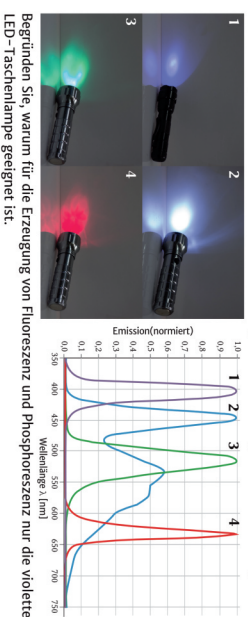
A1 Ordnen Sie die beiden abgebildeten Echtfarben-Emissionsspektren der gelblich- orangefluoreszierenden Fluorescein- und der bläulich-weiß fluoreszierenden Esculin-Lösung in Wasser zu und begründen Sie Ihre Zuordnung.



A2 Erklären Sie mithilfe geeigneter Fachbegriffe und eines Energieschemas, warum in den Echtfarben-Emissionsspektren von Fluorescein und Esculin:

- nicht alle Farben des Regenbogens enthalten sind;
- die gleiche Farbe auftreten;
- die Farbe violett nicht enthalten ist;
- die Farben ineinander übergehen, d.h. nicht durch Dunkelzonen getrennt sind.

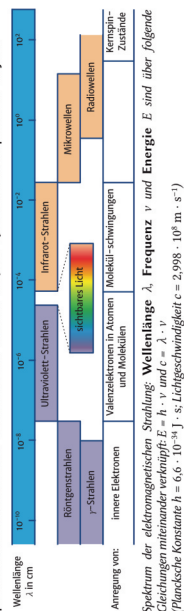
A3 Die graphisch aufgetragenen Emissionsspektren der vier Echtfarben, die mit den LED-Taschenlampen aus dem Photo-Mol Koffer erzeugt werden können, stellen sich wie folgt dar:



Begründen Sie, warum für die Erzeugung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz nur die violette LED-Taschenlampe geeignet ist.

Licht – Farbe – Energie – Energiestufenmodell

d) Im Jahr 1900 erkannte der deutsche Physiker Max PLANCK, dass die Energie eines rotglühenden Körpers in Form von winzigen Energiepaketen der Energie $E = h \cdot \nu$ ausgestrahlt wird. Mit dieser Vorstellung von der **Quantifizierung der Energie**, nach der Licht ganz allgemein als **Lichtquanten (Photonen)** transportiert wird, wurde es damals möglich, zwei bereits bekannte experimentelle Beobachtungen zu erklären: die Linienspektren der Atome (vgl. "Farben aus Atomen und Molekülen" in Text 1) und den photoelektrischen Effekt. Bei diesem schlagen Lichtquanten (Photonen) bestimmter Energien Elektronen aus Metall-Atomen heraus. Da die Energie der Photonen quantifiziert ist, kann es bereits bei schwachem blauem oder violettem Licht (wenigen Photonen pro Zeitintervall und Flächeneinheit mit $\lambda < 450 \text{ nm}$) zur Ionisierung von Metall-Atomen kommen, während selbst intensives Rotlicht (viele Photonen pro Zeitintervall und Flächeneinheit mit $\lambda > 650 \text{ nm}$) keine Wirkung zeigt. Für diese Erklärung des photoelektrischen Effekts erhielt ALBERT EINSTEIN im Jahr 1921 den Nobelpreis für Physik.

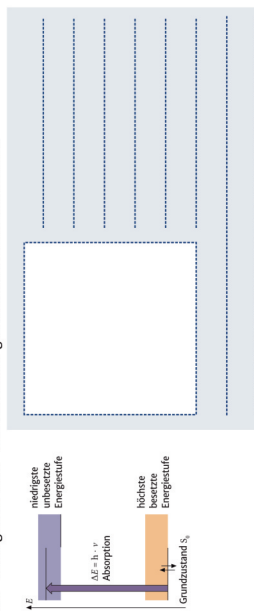


Berechnen Sie die Energie eines Photons (Lichtquants) der Wellenlänge $\lambda = 550 \text{ nm}$

$$E = \dots\dots\dots \text{ J}$$

e) Bei einer photochemischen Reaktion ist der erste Elementarprozess immer eine elektronische Anregung, d.h. die Anhebung eines Elektrons durch Absorption eines Photons geeigneter Energie aus der höchsten besetzten Energiestufe, i.d.R. in die niedrigste unbesetzte Energiestufe.

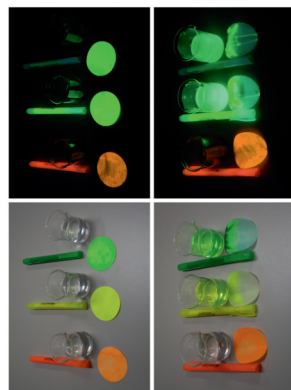
Zeichnen Sie den dabei entstehenden elektronisch angeregten Zustand (vgl. dazu Einzelheiten in Text 1). Erklären Sie mithilfe des skizzierten Energiestufenmodells, warum die Blaufärbung der "intelligenten Folie" mit rotem und grünem Licht nicht funktioniert.



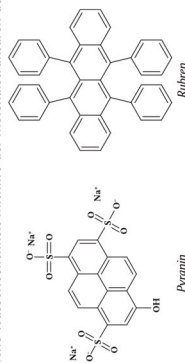
Relation: Molekülstruktur-Photolumineszenz

Fachbegriffe: Energiestufenmodell, Chromophor, Donator- und Akzeptor-Gruppen, intramolekulare Schwingungen, zwischenmolekulare Wechselwirkungen

A1 Drei Filterpapiere wurden mit Textmarkern gefärbt und bei Tageslicht sowie unter UV-Licht fotografiert. Danach wurde jedes der drei Papiere ca. 2 Minuten lang in Wasser eingetaucht, heraus genommen und vor das jeweilige Becherglas gelegt. Das Ergebnis wurde bei Tageslicht und unter UV-Licht jeweils in einem Foto festgehalten.



a) Der gelbe und der grüne Textmarker enthalten den Fluoreszenzfarbstoff Pyranin, der orange-rote enthält als Fluorophor Rubren. Geben Sie an, wodurch deutlich wird, dass sich die beiden Fluorophore unterschiedlich gut in Wasser lösen und erklären Sie die unterschiedliche Wasserlöslichkeit mithilfe der Molekülstrukturen der beiden Fluorophore.

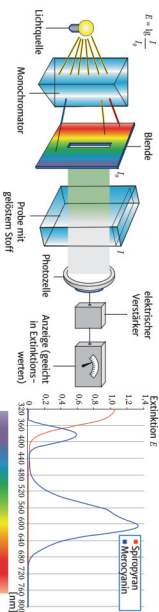


b) Vergleichen Sie die Formeln von Pyranin, Rubren, Fluorescein und Esculin (auf Arbeitsblatt 6) und kreuzen Sie die strukturellen Merkmale dieser Moleküle bzw. Molekül-Anionen an, die für die Fluoreszenz verantwortlich sind. (Hinweis: Aromatische Ringe, die über mindestens eine gemeinsame Kante verbunden sind, werden als kondensiert bezeichnet.)

- ☐ Chromophore aus konjugierten Doppelbindungen in kondensierten aromatischen Ringen
- ☐ Anionische Gruppen als Substituenten an aromatischen Ringen
- ☐ Chromophore aus konjugierten Doppelbindungen und/oder freien Elektronenpaaren in kondensierten aromatischen Ringen
- ☐ Chromophore aus konjugierten Doppelbindungen und/oder freien Elektronenpaaren in aromatischen Ringen

Photometrische Messungen - Absorptionskurven

A1 Die folgenden Bilder zeigen das Messprinzip bei der Photometrie und die Absorptionskurven von Spiripyran und Mero cyanin (vgl. dazu auch "Warum sehen wir Blattgrün grün?" in Text 2).



Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der thermischen Reaktion kann photometrisch durchgeführt werden.

Ergänzen Sie die folgenden Aussagen:

Der gelöste Stoff in der Probe ist in diesem Fall

Die zeitliche Veränderung der Extinktion E kann bei einer konstanten Wellenlänge gemessen werden:
 $\lambda = \dots\dots\dots$ nm

Aufgrund ihrer Definition der Extinktion E (E : Lichtintensität vor dem Eintritt in die Probe; I : Lichtintensität nach dem Austritt aus der Probe) ist zu erwarten, dass diese im Laufe der Entfärbung

Wegen der Proportionalität der Extinktion E und der Konzentration c des gemessenen Stoffes (Lambert-Beer'sches Gesetz) ist, zwischen den Zeitpunkten t_1 und t_2 , der Wert von $\frac{E_2 - E_1}{t_2 - t_1}$ ein Maß für

Photostationäres und chemisches Gleichgewicht

Fachbegriffe: Chemisches Gleichgewicht und photostationäres Gleichgewicht, Energiediagramme und Reaktionswege photochemischer und thermischer Reaktionen, Computerstimulation von Vorgängen auf Teilchen- und auf Stoffebene

Hinweis: Die Animation finden Sie auf dem USB-Datenspeicher im Experimentierkoffer oder unter <http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/flash/photosteadystate>

V1 Photostationäres Gleichgewicht

Erzeugen Sie auf der „intelligenten Folie“ mit der violetten LED-Taschenlampe ein blaues Rechteck mit einer Fläche von ca. 3 cm x 6 cm. Stellen Sie die LED-Taschenlampe dazu direkt auf die Folie und zielen Sie sie langsam über die Folie. Decken Sie die Hälfte dieser Fläche gegen Lichteinwirkung ab und stellen Sie die eingeschaltete grüne LED-Taschenlampe auf den anderen Teil der blauen Fläche. Nehmen Sie nach 2 Minuten die Taschenlampe und die Abdeckung weg und beobachten Sie die Änderungen auf der bestrahlten und auf der nicht bestrahlten Fläche. Decken Sie dann die ganze anfangs blau angefärbte Fläche ab und beobachten Sie die Änderungen nach weiteren 15 Minuten.



M1 Während dieser Zeit erschließen Sie aus dem Animations-Paket "Photostationarität" die beiden Module "Reaktionsverlauf im Energieprofil" und "Simulation auf der Ebene des Teilchenmodells".

A1 Ordnen Sie A und B im nebenstehenden Energiediagramm die Namen der beiden Isomere von der "intelligenten Folie" zu:

A:

B:

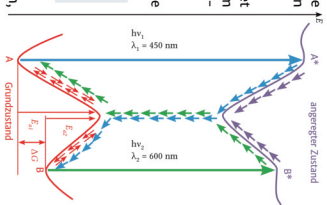
A2 Geben Sie jeweils die Farbe der Pfeile im Energiediagramm an, mit denen jeder der folgenden Vorgänge dargestellt ist:

Chemisches Gleichgewicht zwischen den Isomeren A und B: Pfeile

Photochemische Reaktion A \rightarrow B bei blauem oder violettem Licht: Pfeile

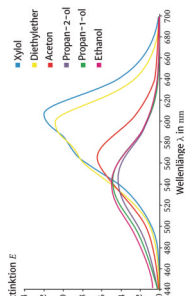
Photochemische Reaktion B \rightarrow A bei grünem Licht: Pfeile

Photostationäres Gleichgewicht zwischen A und B bei Blaulicht: und Pfeile



Solvatochromie von Merocyanin

- d) Die Absorptionsspektren (vgl. T2 im Reader) von Merocyanin in verschiedenen Lösemitteln haben Absorptionsmaxima bei verschiedenen Wellenlängen. Erläutern und erklären Sie den Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsmaxima λ_{max} in den Absorptionsspektren, der Energie der absorbierten Photonen (vgl. V1, c/d) und der Farbe der jeweiligen Lösung (vgl. Kasten in c).



- e) Merocyanin erzeugt in Ethanol und anderen polaren Lösemitteln nicht nur eine andere Farbe als in unpolaren Lösemitteln (z.B. pink oder rot statt blau), es erweist sich in einer polaren Umgebung auch als stabilere Isomere des Paares Spiropyran/Merocyanin. Eine getrocknete Lösung von Spiropyran in Nagellack auf einer Glasplatte ergibt eine rote Schicht, die sich erst bei Bestrahlung mit Licht aufliebt und an den Stellen, an die kein Licht vorgedrungen ist, rot bleibt. Schließen Sie aus diesem Sachverhalt, ob die molekulare Umgebung im getrockneten Nagellack polar oder unpolar ist und vergleichen Sie diese mit der molekularen Umgebung von Spiropyran bzw. Merocyanin in der "intelligenten Folie".

- f) Ordnen Sie den Energiediagrammen die beiden Lösemittel "Xylol" und "Ethanol" zu, sodass die dargestellte energetische Situation der beiden Isomere den Versuchsergebnissen entspricht. Diese Situation gilt in



Solvatochromie von Merocyanin

Fachbegriffe: Relation (Teilchen)Struktur-StoffEigenschaften, Solvatochromie, polare und unpolare Lösemittel, polare und unpolare Matrices, Absorptionsspektren, Energiediagramme

Hinweise: Die wichtigsten Geräte und Chemikalien für die folgenden Versuche sind im Experimentierkoffer enthalten. Zusätzliche Geräte und Materialien werden angegeben.

V1 Solvatochromie

Benötigte zusätzliche Chemikalien
warmes Wasser, Eiswürfel, Ethanol



Benötigte Menge Spiropyran

- a) Lösen Sie in einem Reagenzglas mit Schraubverschluss einige Körnchen Spiropyran (vgl. Foto) in Ethanol. Bestrahlen Sie die Lösung mit Sonnenlicht oder der violetten LED-Taschenlampe und prüfen Sie, ob und wie schnell sie sich ohne Bestrahlung mit Licht bei verschiedenen Temperaturen (bei Raumtemperatur, auf ca. 60 °C im warmen Wasserbad erwärmt und auf ca. 0 °C im Eisbad gekühlte Lösung) entfärbt. Stellen Sie hierbei die Unterschiede zu den Versuchen mit den Lösungen in Xylol fest (vgl. Arbeitsblatt 4, V1 und Arbeitsblatt 5, V1).

Beobachtungen:

- b) Bestrahlen Sie die gefärbte, eisgekühlte Lösung in Ethanol mit der grünen LED-Taschenlampe.

Beobachtung:

- c) Merocyanin zeigt das Phänomen der **Solvatochromie**, d. h. in verschiedenen Lösemitteln gelöstes Merocyanin liefert verschiedene Farben. Schreiben Sie neben jedes der folgenden drei Bilder eine geeignete Formel des betreffenden Lösemittels, an der zu erkennen ist, ob und wie stark polar das entsprechende Molekül ist. Kreuzen Sie dann die korrekte Aussage an.

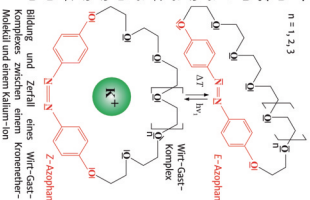
para-Xylol	Aceton	Ethanol

Die Polarität der Moleküle dieser Lösemittel nimmt von links nach rechts ☐ ab ☐ zu

Molekulare Schalter - Anwendungen

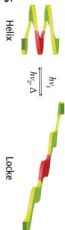
Fachbegriffe: Molekulare Schalter, Konfiguration, Konformation, Wirt-Gast Komplex, Doppelbindenmembran, supramolekulares System

A1 Ein viel verwendeter photoaktiver molekularer Schalter ist der Molekellrest aus Azobenzol (in der Skizze als Azophan bezeichnet), dessen Konfiguration an der -N=N- Doppelbindung zwischen E und Z (*trans* und *cis*) hin- und hergeschaltet werden kann. Wenn dieser Schalter in ein zyklisches Kronenether-Molekül eingebaut wird, erhält man ein „molekulares Tropicisches Pferd“. Wird die Konfiguration an der Azo-Gruppe von E nach Z geschaltet, so ändert sich die Konformation des gesamten Moleküls so, dass ein „Wirt-Gast“ Komplex gebildet werden kann. Ein Alkalimetall-Ion wird dabei als „Gast“ ins Innere des Kronenether-„Wirts“ eingeschlossen. Dieses nach außen lipophile supramolekulare System kann durch die Doppelbinden-Membran einer Zelle wandern. Wird nun die Konfiguration an der Azo-Gruppe von Z nach E zurück geschaltet, so bewirkt das eine Konformationsänderung im Kronenether-Teil, bei der das Alkalimetall-Ion ausgestoßen wird, d.h. der „Wirt-Gast“ Komplex zerfällt.



- Geben Sie an, wie laut Skizze die Schaltvorgänge $E \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow E$ durchzuführen sind.
- Erläutern Sie, warum der „Wirt-Gast“ Komplex aus der Skizze lipophil ist.
- Erläutern Sie, durch welche Art von Kräften (Wechselwirkungen) das Alkalimetall-Ion im „Wirt-Gast“ Komplex festgehalten wird und warum dies nur bei Z-Konfiguration an der Azo-Gruppe möglich ist.
- Vergleichen Sie den molekularen Schalter Spiropyran-Merocyanin (vgl. Arbeitsblatt 4) mit dem molekularen Schalter Z- und E-Azophan aus der Skizze. Nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede.

A2 Wenn molekulare Schalter aus Azobenzol-Einheiten in gewisse Polymere eingebaut werden, kann es je nach Konfiguration an der Azo-Gruppe zu verschiedenen Konformationen („Helix“ oder „Locke“) des Polymer-Moleküls kommen. Dabei ändern sich auch die makroskopischen Eigenschaften des betreffenden Materials, z. B. die Verformbarkeit, die Löslichkeit oder sogar der Aggregatzustand.



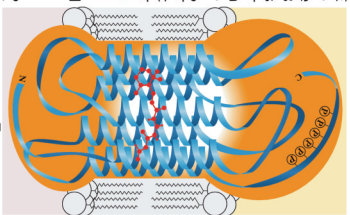
Füllen Sie den folgenden Lückentext aus:

Bei der „Locke“-..... liegt die Azo-Gruppe in der-Konfiguration vor. Beide Schaltvorgänge $E \rightarrow Z$ und $Z \rightarrow E$ sind mit durchführbar, es muss jedoch mit unterschiedlichen gearbeitet werden.

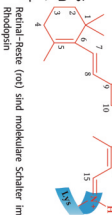
Molekulare Schalter - Anwendungen

Fachbegriffe: Molekulare Schalter, Konfiguration, Konformation, Doppelbindenmembran, Z/E-Isomerisierung, Tertiärstruktur von Proteinen, prosthetische Gruppe

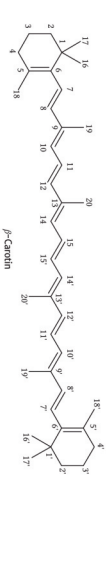
A1 Der Sehvorgang in unseren Augen beginnt mit einer $Z \rightarrow E$ Isomerisierung an einem 11-Z-Retinal-Rest (Vitamin-A-Aldehyd-Rest). Dies ist die so genannte prosthetische Gruppe im Rhodopsin-Molekül, einem Protein-Molekül aus 348 Aminosäure-Bausteinen. Wenn sich durch Absorption eines Lichtquants am 11-Z-Retinal-Rest die Konfiguration an der Doppelbindung zwischen dem 11. und 12. Kohlenstoff-Atom in die E-Konfiguration ändert, „streckt“ sich der im Opsin-Molekül eingebettete Retinal-Rest etwas aus. Das bewirkt, dass sich auch die Konformation und damit die Tertiärstruktur des Opsin-Makromoleküls geringfügig ändern. Damit setzt sich eine Folge aus biochemischen Prozessen in Gang, die zur Ausbildung eines Aktionspotentials für den Sehnerv führen.



- Erläutern Sie am Beispiel des photoaktiven Schalters im Rhodopsin den Unterschied zwischen Konfiguration und Konformation.
- Nach der $Z \rightarrow E$ Isomerisierung am 11-Z-Retinal-Rest, liegt der gesamte Retinal-Rest in der so genannten all-E-Konfiguration (all-trans-Konfiguration) vor. Beschreiben Sie, was damit gemeint ist und überprüfen Sie, ob es stimmt.
- Recherchieren Sie im Internet mithilfe des Suchbegriffs „Vom Lichtquant zum Sehnerv“, die biochemischen Folgeprozesse nach der $Z \rightarrow E$ Isomerisierung am 11-Z-Retinal-Rest bis zur Ausbildung des Aktionspotentials für den Sehnerv.



- β -Carotin muss bei Tieren und Menschen mit der Nahrung zugeführt werden, weil daraus im Organismus Vitamin A (Retinol) und weiter auch Vitamin A-Aldehyd (Retinal) gebildet wird. Daher wird β -Carotin auch als Provitamin A bezeichnet. Geben Sie an, an welcher Stelle das β -Carotin-Molekül gespalten werden muss, damit Retinol bzw. Retinal gebildet wird.





**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

HEDINGER
1841
A pure decision.

**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**

40
Sekundarstufe II – Arbeitsblatt 12

Einfluss der Nano-Umgebung auf die Lichtabsorption und -emission

Fachbegriffe: Mesomere Grenzstrukturen, Polarität von Molekülen, zwischenmolekulare Wechselwirkungen, Energienstufenmodell, Beweglichkeit von Molekülen in Lösungen und in Feststoff-Matrices (Translationen, Schwingungen und Rotationen), Photochromie

A1 Das aus Spiropyran in Xylol-Lösung durch Bestrahlung erzeugte blaue Merocyanin (vgl. Formel auf S. 34) zeigt keine Fluoreszenz. In der „intelligenten Folie“, also in einer Matrix aus Polystyrol, fluoresziert das blaue Merocyanin in einer rot-violetten Farbe.

a) Beurteilen Sie jede der folgenden Aussagen dahingehend, ob sie als Ursache für das unterschiedliche Emissionsverhalten zutrifft und bezeichnen Sie sie mit **W** oder **F**.

Die Ursache für das unterschiedliche Emissionsverhalten von Merocyanin ist ...

... die unterschiedliche Polarität der Nano-Umgebung der Merocyanin-Moleküle in der Xylol-Lösung bzw. Polystyrol-Matrix

... die unterschiedliche Beweglichkeit (Translationen, Schwingungen und Rotationen) der Merocyanin-Moleküle in Xylol-Lösung bzw. Polystyrol-Matrix

... die unterschiedliche Beweglichkeit (Translationen, Schwingungen und Rotationen) der Xylol-Moleküle bzw. der Polystyrol-Moleküle aus der Nano-Umgebung der Merocyanin-Moleküle

... die unterschiedliche Lichtabsorption (bei verschiedenen Wellenlängen) der Merocyanin-Moleküle in Xylol-Lösung bzw. Polystyrol-Matrix


b) Ordnen Sie den beiden Bildern aus der Aufgabenstellung jeweils das zutreffende Energiediagramm aus B1 und B2 von S. 44 zu.



A2 In der „intelligenten Folie“ aus dem Photo-Mol Koffer erscheint das Merocyanin blau. Wird Spiropyran statt in Polystyrol in Polymeren mit polaren Seitengruppen immobilisiert, z. B. in farblosem Nagellack, der Nitrocellulose enthält, so erscheint das erzeugte Merocyanin tief rot. Im Gegensatz zum blauen Merocyanin in Polystyrol ist das rote Merocyanin in polarer Polymer-Matrix thermisch stabil. Seine Isomerisierung zu Spiropyran kann durch Bestrahlung mit violetttem Licht angetrieben werden.

a) Vergleichen Sie die Photochromie des Merocyanins in den beiden unterschiedlichen Polymeren mit der Photochromie in unterschiedlichen Lösemitteln (Arbeitsblatt 9)

b) Das Energiediagramm von S. 32 (Arbeitsblatt 7) trifft für das Isomerenpaar Spiropyran-Merocyanin in polarer Polymer-Matrix nicht zu. Zeichnen und erläutern Sie für diesen Fall ein zutreffendes Diagramm.



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

HEDINGER
1841
A pure decision.

**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**

67
Lösung zu Sekundarstufe I – Arbeitsblatt 2

Fluorescein in Lösung

A1 Markiere im Farbspektrum mit einer Linie die Farbe des Lichts aus der LED-Taschenlampe von V2 sowie die Farbe der Fluorescein-Lösung im Licht der LED-Taschenlampe.

LED-Taschenlampe

Fluorescein-Lösung

Energie des Lichts nimmt ab
Wellenlänge des Lichts nimmt zu

Kreuziere die wahren Aussagen an:


☐ Die Farbe der Fluorescein-Lösung im Licht der LED-Taschenlampe entspricht einer höheren Energie als das Licht der LED-Taschenlampe

☒ Die Farbe der Fluorescein-Lösung im Licht der LED-Taschenlampe entspricht einer größeren Wellenlänge als das Licht der LED-Taschenlampe


A2 Das helle Leuchten einer Stoffprobe im "Schwarzlicht" oder auch im Licht der violetten LED-Taschenlampe wie in V1, das beim Ausschalten der Lampe sofort erlischt, bezeichnet man als **Fluoreszenz**. Nenne drei weitere Stoffe/Gegenstände, die ebenfalls Fluoreszenz zeigen. Kreuze an, wenn du für diesen Stoff/Gegenstand die beiden Aussagen aus A1 wie in A1 beantwortest würdest.

Stoff/Gegenstand	Fluoreszenzfarbe	Aussage wie in A1
gelber Textmarker	gelb	<input checked="" type="checkbox"/>
Leuchtsteine aus dem Bastladen	grün	<input checked="" type="checkbox"/>
Bananenschale	blau	<input checked="" type="checkbox"/>

A3



Bei V2 wurde in dieses Reagenzglas wurde die Konzentration der Lösung



Bei V2 wurde in dieses Reagenzglas wurde die Konzentration der Lösung

Fluorescein	Wasser
erhöht	erniedrigt
gegeben. Dadurch (erhöht, erniedrigt).	gegeben. Dadurch (erhöht, erniedrigt).

Diese Probe leuchtet im Licht der LED-Taschenlampe (stärker, schwächer, etwa gleich stark) als die Probe vor der Konzentrationsänderung. **schwächer**

Diese Probe leuchtet im Licht der LED-Taschenlampe (stärker, schwächer, etwa gleich stark) als die Probe vor der Konzentrationsänderung. **etwa gleich stark**

Leuchtfarben in Alltagsgegenständen und Naturprodukten

A1 Wird Sonnenlicht, z. B. im Regenbogen, in seine Farbbestandteile aufgespalten, entsteht ein Spektrum. In diesem Spektrum sind folgende Farben zu sehen, die ineinander übergehen:



Das Licht eines gelblich fluoreszierenden Gegenstands liefert folgendes Spektrum:



Das Licht eines bläulich fluoreszierenden Gegenstands liefert folgendes Spektrum:



Das Licht der violetten LED-Taschenlampe liefert folgendes Spektrum:



Entscheide, welche der folgenden Aussagen richtig sind und kreuze sie an:

- ☒ Im Sonnenlicht sehen wir Gegenstände nur in den Farben, die auch im Sonnenlicht enthalten sind.
- ☐ Im Licht aus der violetten LED-Taschenlampe sehen wir Gegenstände nur in den Leuchtfarben, die auch im Licht der LED-Taschenlampe enthalten sind.
- ☒ Das Licht aus der violetten LED-Taschenlampe erzeugt an einigen Gegenständen Leuchtfarben, die im Licht der LED-Taschenlampe nicht enthalten sind.
- ☒ Die im Licht aus der violetten LED-Taschenlampe erzeugte Leuchtfarbe eines Gegenstandes nimmt im Spektrum des Sonnenlichts stets eine nach Rot verschobene Position ein.

Fluorescein bzw. Esculin in Weinsäure-Matrix

A1 Halte die Versuchsbeobachtungen aus V1 und V2 in der folgenden Tabelle fest:

	Beobachtungen V1 (Fluoreszenz)	Beobachtungen V2 (Esculin)
Probe bei Raumtemperatur	leuchtet grün im Licht der LED-Taschenlampe, leuchtet grün nach.	leuchtet blau im Licht der LED-Taschenlampe, leuchtet grün nach.
Probe bei 0 °C	leuchtet grün im Licht der LED-Taschenlampe, leuchtet (länger) gelb nach.	leuchtet blau im Licht der LED-Taschenlampe, leuchtet länger grün nach.

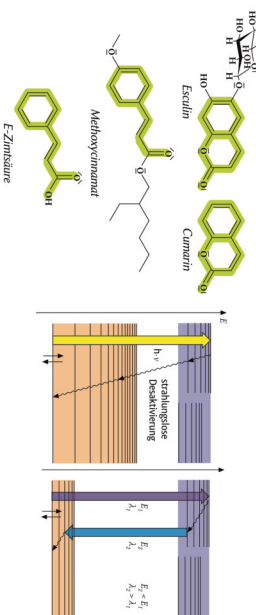
A2 In den Versuchen von Arbeitsblatt 2 wurde der gleiche Leuchstoff, Fluorescein, eingesetzt wie in V1. Beschreibe die Unterschiede bei der Herstellung der Leuchtpollen, die mit der violetten Leuchteinheit der Proben von dieser Seite und denen von Arbeitsblatt 2.

Bei den Proben von Arbeitsblatt 2 wurde Fluorescein in Wasser gelöst, bei der Probe von Arbeitsblatt 4 wurde eine Schmelze von Weinsäure hergestellt, in der Fluorescein gelöst wurde. Die Schmelze ist anschließend wieder erstarrt. Die Probe von Ab4 leuchtet nach dem Ausschalten der LED-Taschenlampe nach, die Probe von Ab2 nicht. Die Farbe des Nachleuchtens ändert sich bei tiefer Temperatur von grün zu gelb.

Relation: Molekülstruktur - Photolumineszenz

A1 In mehreren Versuchen aus dem Photo-Mol Koffer wird die Fluoreszenz von Esculin, einem Derivat des Cumarins (Benzopyranons), sichtbar. Dabei wird UV-Strahlung in sichtbares Licht umgewandelt.

In Sonnenschutzcremes und manchen anderen Produkten will man UV-Strahlung einfach „vernichten“. Dafür benötigt man UV-Absorber, deren Teilchen nicht fluoreszieren. Die Derivate der Zimtsäure (engl. cinnamic acid) erfüllen diese Bedingungen und finden daher in vielen Sonnenschutzcremes Anwendung.




a) Die Chromophore in den Molekülen der vier Verbindungen sind in etwa gleich groß, daher weichen die Bereiche, in denen diese Verbindungen absorbieren, nur geringfügig voneinander ab.

b) Das linke Energiediagramm gehört zur Zimtsäure und deren Derivaten, da diese nach Absorption des UV-Lichts keine Emission von Licht zeigen. Die Energie wird in Wärme umgewandelt (vgl. geschlangelte Pfeile). Das rechte Energiediagramm gehört zu Cumarin und seinen Derivaten, da diese nach Absorption von UV-Licht sichtbares Licht emittieren (vgl. blauer Pfeil).


c) Die zwei kondensierten, d.h. über eine Kante verbundenen, Ringe im Cumarin-Molekül, über deren komplette Länge die Elektronen delokalisiert sind, stärken das Molekül in seinen Schwingungsebenen stärker ein als die "offene" Kette im Zimtsäure-Molekül. Die "offene" Kette erlaubt Schwingungen und Drehungen, die im Cumarin-Molekül un-terbunden sind.

d) In der Z-Konfiguration behindern sich der Phenyl-Rest und die Carbonyl-Gruppe stärker, da sie räumlich näher stehen als in der E-Konfiguration.



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

HEDINGER
1843 A pure decision.




**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**


80
Lösung zu Sekundarstufe I – Arbeitsblatt 3

Versuche mit der "intelligenten Folie" und Lichtfiltern


A1 Wenn die "intelligente Folie" durch eine rote bzw. blaue Glasscheibe mit Sonnenlicht bestrahlt wird, erhält man die unten angegebenen Ergebnisse:



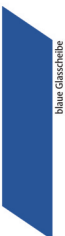
Sonne



rote Glasscheibe



"intelligente Folie"



blaue Glasscheibe

Erläutere anhand dieser Ergebnisse, welche Wirkung die rote bzw. die blaue Glasscheibe auf das Sonnenlicht hat.

Die rote Glasscheibe filtert die energiereichen Teile des Lichts heraus. Daher färbt sich die Folie nicht blau. Der noch durchkommende, energieärmere Teil erscheint für das menschliche Auge rot. Die blaue Glasscheibe filtert den energiearmen Teil des Lichts heraus, der verbleibende, energiereiche Teil erscheint für das menschliche Auge blau und ist dazu in der Lage, die Folie blau zu färben.

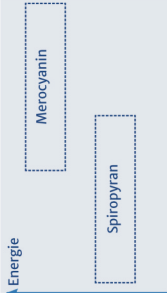
A2 Auf der "intelligenten Folie" findet bei Bestrahlung mit Licht eine chemische Reaktion statt, bei der der farblose Stoff **Spiropyran** in einen anderen Stoff, das blaue **Merocyanin**, umgewandelt wird. Im Dunkeln reagiert Merocyanin spontan zu Spiropyran zurück. Gib die Reaktionsschemata mit den Namen der beiden Stoffe an und ordne den beiden Stoffen im Energiediagramm die richtigen Stellen zu, indem du die Namen der Stoffe in die Kästen einträgst.


Reaktionsschema:

Spiropyran $\xrightarrow{\text{Licht}}$ Merocyanin

Merocyanin $\xrightarrow[\text{Wärme}]{\text{Dunkel}}$ Spiropyran


Energiediagramm:





**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

HEDINGER
1843 A pure decision.



**CHEMIE
UND IHRE
DIDAKTIK**


78
Lösung zu Sekundarstufe I – Arbeitsblatt 1

Versuche mit der "intelligenten Folie" bei Sonnenlicht


Hinweis: Bei allen Versuchen kannst du die blauen Stellen von der "intelligenten Folie" innerhalb weniger Sekunden löschen, indem du die Folie in heißes Wasser hältst und sie anschließend mit einem Tuch abtrocknest. Die Folie ist dann sofort für den nächsten Versuch einsetzbar.

V1 Lege einen flachen Schlüssel als Schablone auf die "intelligente Folie" und halte das ganze für 20 bis 60 Sekunden ins Sonnenlicht. Achte darauf, dass die Schablone nicht verrutscht. Beschreibe dein Ergebnis.

Die Folie färbt sich an den Stellen blau, auf die Licht trifft. Daher ist nachher ein farbloser Abdruck der Schablone auf der ansonsten blauen Folie sichtbar (Negativ).




Schablone




Abdruck

V2 Schneide mit einer Schere aus einem Blatt dicken Papiers oder dünnen Kartons eine von dir gewählte Form aus. Lege diese Schablone auf die "intelligente Folie" und halte das ganze für 20 bis 60 Sekunden ins Sonnenlicht. Fertige Fotos oder Zeichnungen von der Schablone und dem Abdruck auf der "intelligenten Folie" an.



Schablone



Abdruck

V3 Auf der "intelligenten Folie" soll durch Belichten im Sonnenlicht ein blaues Quadrat mit einer Seitenlänge von 3 cm erzeugt werden. Fertige dazu die geeignete Schablone an und führe den Versuch durch. Dokumentiere die Schablone und den Abdruck mit Fotos oder Zeichnungen.

V4 Finde heraus, wie du ansprechende, kunstvolle Bilder auf der "intelligenten Folie" erzeugen kannst. Dazu einige Tipps:

- Als Schablone für die "intelligente Folie" kann ein Blatt, eine Farn-, eine Vogelfeder oder auch eine schwarz-weiß Kopie eines Fotos auf einer normalen Klarsichtfolie dienen;
- Wenn du ein schönes Bild in Blau erzeugt hast, halte es gleich als Foto mit dem Handy oder der Kamera fest, denn es bleicht ziemlich rasch aus.

offene Lösung

Photoaktiver molekularer Schalter Spiropyran-Merocyanin

- d) Bei jedem der beiden Paare Spiropyran/Merocyanin und Phenolphthalein/Lacton/Dianion kann die Farbe mehrere Male "ein- und ausgeschaltet" werden (vgl. dazu auch "Farbe an – Farbe aus" in Text 4). Geben Sie in Stichwörtern an, wie das experimentell durchgeführt werden kann und was für ein Reaktionstyp dabei abläuft:

	beim Paar Spiropyran/Merocyanin	beim Paar Phenolphthalein/Lacton/Dianion
Farbe an	Bestrahlung mit violettem Licht	Zufügen einer Base → pH > 9
Farbe aus	Im Dunkeln, Wärme	Zufügen einer Säure → pH < 7
Reaktionstyp	Isomerisierung	Protolyse

- e) Geben Sie mit Begründung an, für welches der beiden Paare die Bezeichnung molekularer Schalter zutrifft (vgl. "Photochromie und molekulare Schalter" in Text 3):

☒ für das Paar Spiropyran/Merocyanin, weil die Farbe des Systems ohne stoffliche Zusätze beliebig oft hin- und hergeschaltet werden kann.

☐ für das Paar Phenolphthalein/Lacton/Dianion, weil die Farbbänderung nur durch Stoffzusätze möglich ist. Es handelt sich also nicht um einen molekularen Schalter.

- f) Treffen Sie begründete Aussagen über die Löslichkeit von Spiropyran und von Phenolphthalein in dem jeweiligen Lösemitte:

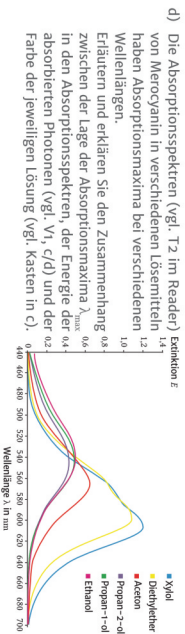
Wasser: Phenolphthalein ist in Wasser wesentlich besser löslich als Spiropyran, weil Phenolphthalein-Moleküle polarer sind als Spiropyran-Moleküle und mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.

Xylol: Spiropyran ist in Xylol wesentlich besser löslich als Phenolphthalein, weil Spiropyran-Moleküle unpolarer sind als Phenolphthalein-Moleküle und somit besser von unpolaren Lösemitte-Molekülen umgeben werden können.

- g) Kennzeichnen Sie mithilfe eines Textmarkers die Chromophore in jeder der beiden folgenden Gerüstformeln (Struktursymbole) und benennen Sie die ggf. vorhandenen Auxochrome und Antiauxochrome (vgl. Definitionen dazu in Text 4).

	Merocyanin	Phenolphthalein-Dianion
Auxochrome	Oxi-Gruppe $-O^-$	Oxi-Gruppe $-O^-$
Antiauxochrome	Ammonium-Gr., Nitro-Gr., Keto-Gr., Carboxylat-Gr.	

Solvatochromie von Merocyanin



Je polarer die Moleküle des Lösemitte sind (vgl. c), desto stärker verschiebt sich das Absorptionsmaximum in den Spektren oben rechts nach kleineren Wellenlängen (hypsochrome Verschiebung). Die farbgebenden Moleküle absorbieren in einer Ethanol-Lösung demnach energiereichere Photonen als in einer Xylol-Lösung. Verkürzt gilt für den solvatochromen Farbstoff Merocyanin: Je polarer das Lösemitte, desto größer die Energie der absorbierten Photonen und desto stärker die Verschiebung der Eigenfarbe von blau nach rot.

- e) Merocyanin erzeugt in Ethanol und anderen polaren Lösemitte nicht nur eine andere Farbe als in unpolaren Lösemitte (z.B. pink oder rot statt blau), es erweist sich in einer polaren Umgebung auch als das stabilere Isomer des Paares Spiropyran/Merocyanin. Eine getrocknete Lösung von Spiropyran in Nagellack auf einer Glasplatte ergibt eine rote Schicht, die sich erst bei Bestrahlung mit Licht aufhellt und an den Stellen, an die kein Licht vorgedrungen ist, rot bleibt.

Schießen Sie aus diesem Sachverhalt, ob die molekulare Umgebung im getrockneten Nagellack polar oder unpolar ist und vergleichen Sie diese mit der molekularen Umgebung von Spiropyran bzw. Merocyanin in der "intelligenten Folie".

Im getrockneten Nagellack ist die Umgebung der Spiropyran- bzw. Merocyanin-Moleküle polar, im Polystyrol ist die Umgebung unpolar.

- f) Ordnen Sie den Energiediagrammen die beiden Lösemitte "Xylol" und "Ethanol" zu, sodass die dargestellte energetische Situation der beiden Isomere den Versuchsergebnissen entspricht. Diese Situation gilt in

