

Versuche zur Herstellung einfacher organisierter Systeme von Molekülen

Autor(en): **Kuhn, Hans**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **145 (1965)**

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90656>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

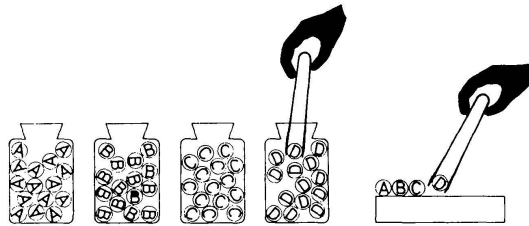
Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Versuche zur Herstellung einfacher organisierter Systeme von Molekülen

Prof. Dr. HANS KUHN, Marburg

Ich möchte nun zum Thema meines Vortrags übergehen und über einige Versuche berichten, die das Ziel haben, einfachste organisierte Systeme von Molekülen zu bauen, das heisst Anordnungen einzelner Moleküle, welche Eigenschaften haben, die durch die Besonderheit dieser Anordnung bedingt sind. Während die Moleküle schon in den einfachsten biologischen Strukturen in hoch organisierter Weise assoziiert sind, fehlt es dem Chemiker an Methoden, um Moleküle in vorausgeplanter Weise aneinanderzufügen. Er kann sehr komplizierte Moleküle synthetisieren, aber er kann nicht wie die Natur Aggregate von verschiedenen Molekülen in geplanter Ordnung bauen. Er sollte eine Pinzette haben (Fig. 1), mit der er einzelne Moleküle herauszieht und sie in der geplanten Ordnung ABCD aneinanderfügt.

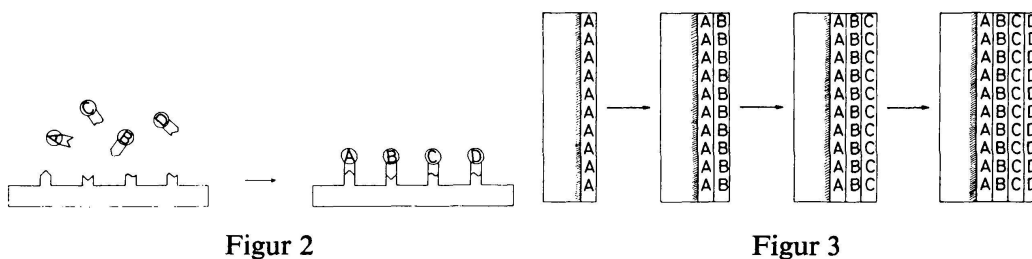


Figur 1

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

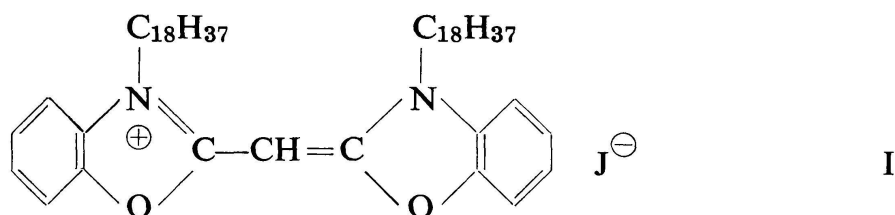
Verschiedene Wege sind denkbar, dem betrachteten Ziel zuzustreben. Dem Vorbild der Natur entsprechend, könnte man ein kettenförmiges Molekül als Matrix verwenden, um darin die Moleküle A, B, C, D... in der vorgeplanten Ordnung aneinanderzufügen (Fig. 2). Da es schwierig erscheint, auf diesem Wege komplexere Systeme von Moleküle zu erhalten, wurde eine andere Möglichkeit in Betracht gezogen (Fig. 3). Man

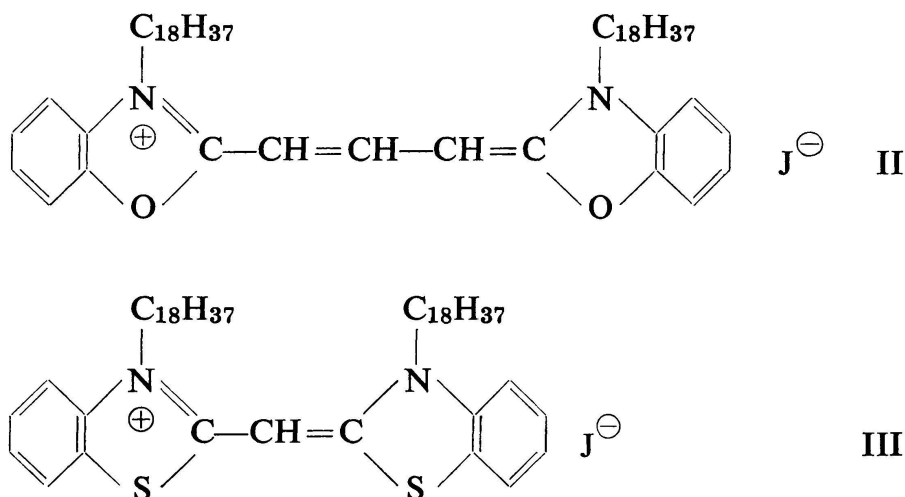
bringt eine monomolekulare Schicht der Moleküle A auf einen Träger, überdeckt sie mit einer monomolekularen Schicht der Moleküle B und diese wiederum mit einer monomolekularen Schicht der Moleküle C usw. In dieser Weise müsste es möglich sein, durch die Wahl in der Reihenfolge der Schichten einfache organisierte Systeme von Molekülen zu erhalten, Anordnungen, die in der Richtung senkrecht zur Schichtebene eine geplante Ordnung im molekularen Bereich haben.



Monomolekulare Vielfachschichten von *einer* Molekülsorte sind mit Salzen von Fettsäuren bereits von Blodgett und Langmuir (1) auf einer Trägeroberfläche aufgebaut worden, indem sie auf einer Wasseroberfläche eine monomolekulare Fettsäureschicht erzeugten und die Schicht durch Ein- und Austausch einer Glasplatte auf die Oberfläche dieses Trägers brachten. Wurde die Platte ein zweites Mal eingetaucht, so legte sich eine weitere monomolekulare Schicht auf die erste, und durch Wiederholen des Ein- und Austauschprozesses konnten praktisch beliebig viele Schichten auf dem Träger übereinandergelgt werden. Nach Singer und Ries (2) besitzen solche Schichten, wie Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop gezeigt haben, Löcher, und nach Sobotka (3) diffundieren die Fettsäuremoleküle durch viele Schichten, wie Untersuchungen mit radioaktivem Tracer ergaben. Nach Langmuir (4) treten beim Herausnehmen der Träger aus dem Wasser Umlagerungen in der Schicht auf. Es erscheint also zunächst recht hoffnungslos, durch Übereinanderlegen von monomolekularen Schichten zu einer Methode zum Aufbau einfacher organisierter Systeme von Molekülen zu gelangen.

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

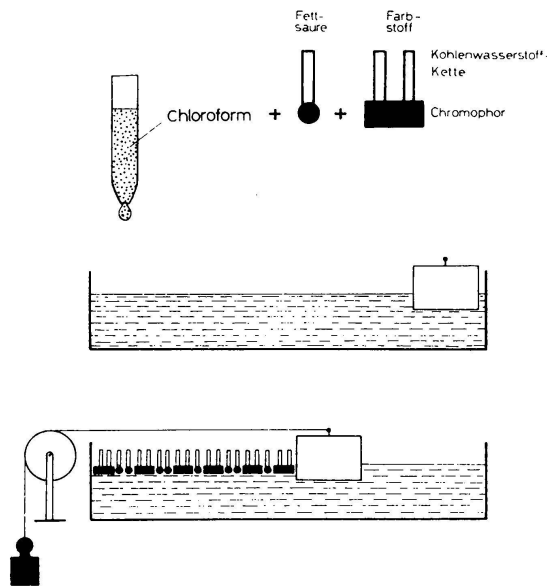




Wir haben Farbstoffe, z. B. die Körper I, II, III, synthetisiert, die einen ionischen Chromophor haben, an dem lange Kohlenwasserstoffketten als Substituenten hängen, die also wie Fettsäuren aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen. Sie können wie diese auf Wasser gespreitet und auf Trägeroberflächen aufgezogen werden. Man tropft eine Lösung des Farbstoffs (oder von Farbstoff und Fettsäure) in einem organischen Lösungsmittel auf eine Wasseroberfläche (Fig. 4). Das Lösungsmittel verdampft. Der Oberflächenfilm wird durch einen Schwimmer mit einem Schub von 30 dyn/cm zusammengehalten. Die Chromophore des Farbstoffs und die Karboxylgruppen der Fettsäure stecken im Wasser, und die Paraffinketten sind gegen die Luft zu gerichtet. Bei einem fluoreszierenden Farbstoff kann man den monomolekularen Film auf der Wasseroberfläche durch ein deutliches Leuchten der ganzen Oberfläche bei der Bestrahlung mit UV-Licht sehen (Fig. 5a, Tafel S. 249). Beim Eintauchen einer Glasplatte wird die Schicht zunächst nicht aufgezogen, da die Glasoberfläche hydrophil ist; beim Herausziehen der Platte zieht eine erste Schicht auf, indem die hydrophilen chromophoren Teile der Farbstoffmoleküle an der hydrophilen Glasoberfläche festhaften, während die Paraffinbeine nach aussen stehen; der aus dem Wasser gezogene, von der Schicht bedeckte Teil der Glasplatte fluoresziert im UV-Licht (Fig. 5a). Wird die Platte nach dem Herausziehen aus dem Wasser (Fig. 5b) bis zur halben Höhe nochmals eingetaucht und herausgezogen (Fig. 5c), so fluoresziert die untere Hälfte deutlich kräftiger als der darüberliegende Teil der Platte: Beim Eintauchen wird eine zweite Schicht aufgezogen, wobei der hydrophile Teil dem Wasser zugekehrt ist, und beim Herausziehen eine dritte Schicht, wobei der hydrophobe Teil nach aussen steht.

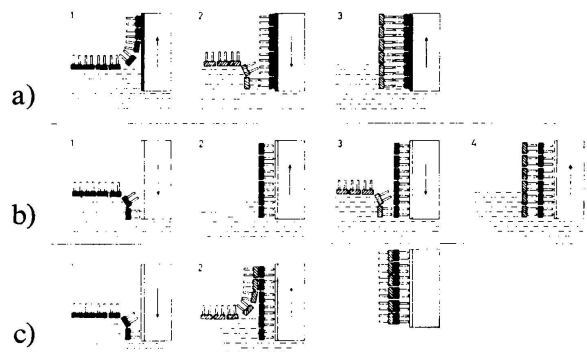
Fig. 6 zeigt einige Möglichkeiten, wie man zwei Farbstoffe dieses Typus zu Doppelschichten zusammenfügen kann, bei denen die Schichtebenen der Chromophore der beiden Farbstoffe einmal im Abstand von 60 Å sind, das andere Mal im Abstand von 30 Å und schliesslich in direktem Kontakt stehen.

Die erste Anordnung (Fig. 6a) wird dadurch erreicht, dass man einen Träger mit hydrophiler Oberfläche in Wasser eintaucht, auf dessen Oberfläche eine monomolekulare Schicht des ersten Farbstoffs sitzt. Erst beim Herausziehen zieht die Farbstoffschicht auf (Schritt 1). Wird der nun hydrophobe Träger in Wasser getaucht, auf dessen Oberfläche eine monomolekulare Schicht des anderen Farbstoffs liegt, so zieht diese Schicht beim Eintauchen auf (Schritt 2), indem die Paraffinketten beider Farbstoffe aneinander kleben. Die Wasseroberfläche wird vom Farbstofffilm befreit, und das Plättchen wird dann ausgetaucht (Schritt 3).



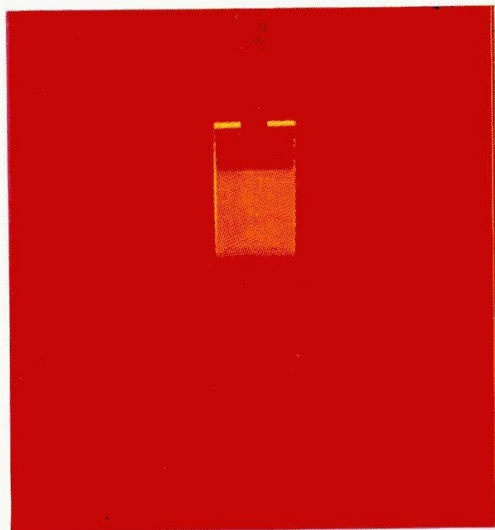
Figur 4

Herstellung einer monomolekularen Farbstoff-Arachidat-Mischschicht durch Spreiten auf eine Wasseroberfläche

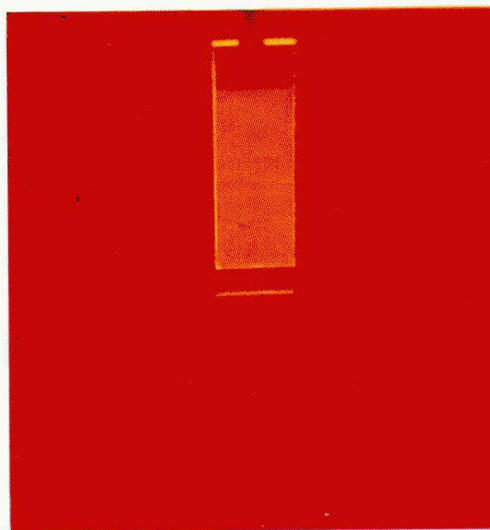


Figur 6

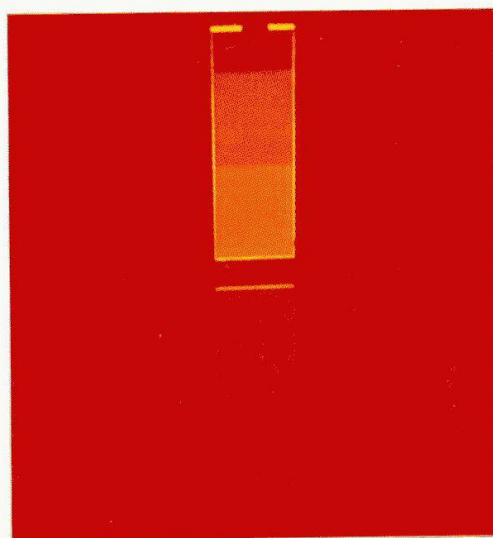
Herstellung von drei verschiedenen Anordnungen einer Schicht von Farbstoff *S* und einer Schicht von Farbstoff *A*. (a) bzw. (b) bzw. (c) Schichten der Chromophore im Abstand von 60 Å bzw. 30 Å bzw. in direktem Kontakt



a



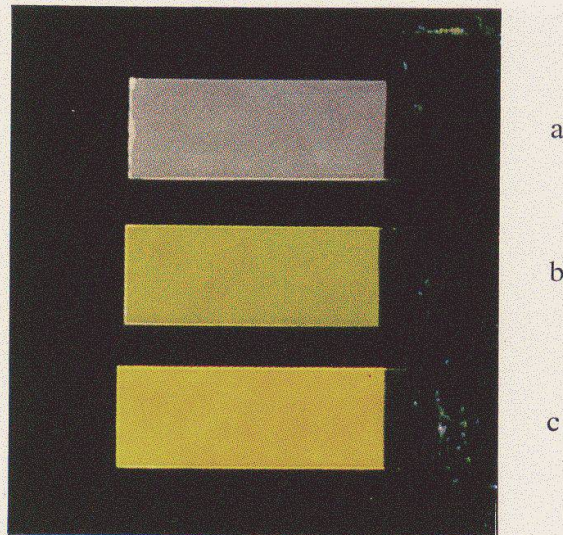
b



c

Figur 5

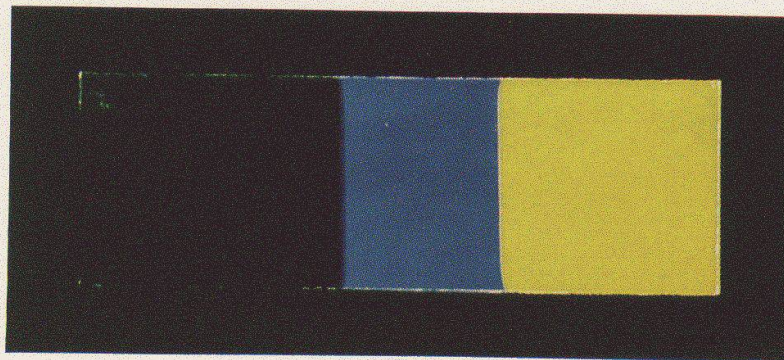
Beschichtung eines Glasplättchens mit einem monomolekularen Film von Farbstoff IV für drei aufeinander folgende Schritte der Herstellung. Im UV-Licht ist die rote Fluoreszenz des Films auf der Wasseroberfläche und auf dem Plättchen deutlich sichtbar



Figur 8

Glasplättchen mit Schichten von Sensibilisator *S* (Farbstoff I) und Akzeptor *A* (Farbstoff II). Die Schichten in Fig. 8 a, b, c wurden gemäss Fig. 6 a, b, c erhalten. Fluoreszenz bei Erregung von *S* durch Bestrahlen mit UV-Licht (366 nm)

- a) Schichten der Chromophore von *S* und *A* im Abstand von 60 Å, vorwiegend blaue Fluoreszenz von *S*
- b) Schichten der Chromophore von *S* und *A* im Abstand von 30 Å, blaue + gelbe = grüne Fluoreszenz
- c) Schichten der Chromophore von *S* und *A* in direktem Kontakt. Vollständiger Energieübergang von *S* nach *A*, gelbe Fluoreszenz von *A*

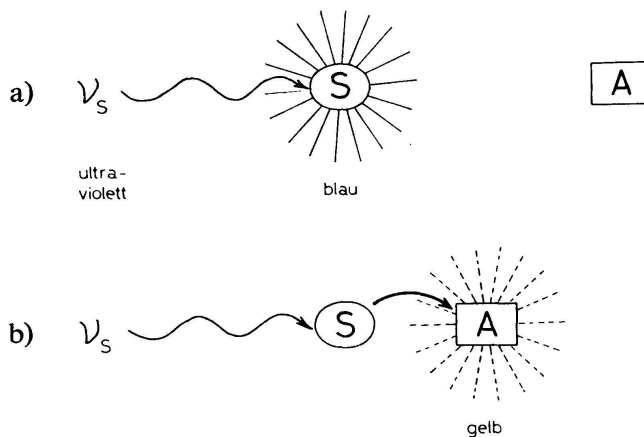


Figur 10

Plättchen mit monomolekularen Schichten von *S* (Farbstoff I) und *A* (Farbstoff II) gemäss Fig. 9. Erregung von *S* durch Bestrahlen mit UV-Licht (366 nm). Links keine Fluoreszenz, Mitte blaue Fluoreszenz von *S*, rechts Energiewanderung von *S* nach *A*, gelbe Fluoreszenz von *A*

Die zweite Anordnung (Fig. 6b) lässt sich so herstellen, dass man einen Träger mit hydrophober Oberfläche (Glasplatte mit Arachidat-deckschicht) in Wasser eintaucht, das einen monomolekularen Film des ersten Farbstoffs trägt. Der Film zieht auf (Schritt 1), wobei die Chromophore gegen das Wasser zu stehen. Die Wasseroberfläche wird nun vom Film befreit, und der Träger wird herausgezogen (Schritt 2). Interessanterweise benimmt sich dieser nun hydrophob, denn beim Eintauchen (Schritt 3) in Wasser, dessen Oberfläche einen Film des zweiten Farbstoffs trägt, zieht eine Schicht dieses Farbstoffs auf. Nach dem Eintauchen des Trägers wird der Film von der Wasseroberfläche entfernt, und danach wird der Träger herausgezogen (Schritt 4).

Die dritte Anordnung ergibt sich so, dass man einen hydrophoben Träger in Wasser taucht, das einen Film des ersten Farbstoffs trägt; er zieht beim Eintauchen auf (Schritt 1); nun entfernt man den Film von der Wasseroberfläche, ersetzt ihn durch einen Film des zweiten Farbstoffs und zieht den Träger aus dem Wasser (Schritt 2), wobei dieser Film aufzieht.



Figur 7

Farbstoffmoleküle *S* und *A*. *S* absorbiert UV-Licht und fluoresziert blau. *A* absorbiert blau und fluoresziert gelb. Erregung mit UV-Licht

- a) *S* und *A* in grossem Abstand: blaue Fluoreszenz von *S*
- b) *S* und *A* in kleinem Abstand: Energieübergang von *S* nach *A* und gelbe Fluoreszenz von *A*

Überträgt man die eingangs erwähnten Vorstellungen über die Beweglichkeit der Moleküle in den auf Glasplättchen aufgezogenen Fettsäureschichten auf diese Farbstoffschichten, so muss man erwarten, dass die betrachteten Anordnungen sofort durch Diffusions- und Umlagerungsprozesse ineinander übergehen und dass dann zwischen den drei Fällen nicht mehr zu unterscheiden ist; beispielsweise ist zu erwarten, dass sich die Anordnung nach Fig. 6b sofort zur Anordnung nach Fig. 6c umordnet.

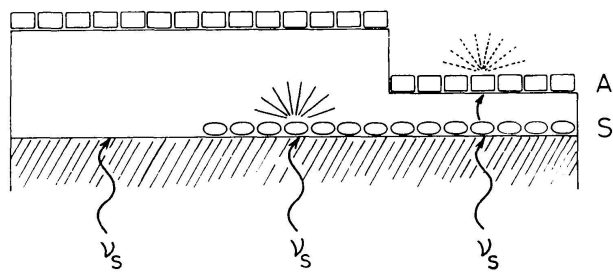
Im folgenden soll gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist, dass also Fig. 6 die tatsächlichen Verhältnisse, wie sich die Schichten monate- und wahrscheinlich jahrelang halten, realistisch wiedergibt (5). Dazu benötigt man einen Massstab, um in den drei Fällen den Abstand zwischen den Schichtebenen der Chromophore messen zu können. Durch den Effekt des Übergangs der Anregungsenergie von einem Sensibilisator-Molekül *S* zu einem Akzeptor-Molekül *A* ist ein solcher Massstab gegeben¹. *S* soll beispielsweise im Ultraviolett absorbieren und in Blau fluoreszieren, *A* soll im Blau absorbieren und im Gelb fluoreszieren, und es werde mit UV-Licht bestrahlt. Bei grossem Abstand der Moleküle *S* und *A* (Fig. 7a) erscheint die blaue Fluoreszenz von *S*, da *A* im UV nicht absorbiert; bei genügend kleinem Abstand (Fig. 7b) geht die Anregungsenergie von *S* nach *A* und man beobachtet dann die gelbe Fluoreszenz von *A* an Stelle der blauen Fluoreszenz von *S*.

Die drei gemäss Fig. 6 erhaltenen Schichtanordnungen seien mit den Farbstoffen I und II hergestellt; I absorbiert im UV und fluoresziert im Blau, II absorbiert im Blau und fluoresziert gelb, und diese Farbstoffe können daher die Stelle von *S* und *A* in Fig. 7 einnehmen. Es ist nun zu erwarten, dass bei Erregung im UV im Fall von Fig. 6a vorwiegend die blaue Fluoreszenz von *S* (schwacher Energieübergang nach *A*) und im Fall von Fig. 6c die gelbe Fluoreszenz von *A* (100prozentiger Energieübergang) auftritt. Im Fall von Fig. 6b erwartet man einen in beschränktem Mass auftretenden Energieübergang, also eine blau + gelb = grüne Fluoreszenz. Das erwartete Verhalten wird tatsächlich festgestellt (Fig. 8, Tafel S. 250).

Zur weiteren Illustration sei ein Plättchen betrachtet, dessen Aufbau in Fig. 9 im Querschnitt dargestellt ist; links ist nur *A* vorhanden, in der Mitte *S* und *A* in grossem Abstand, rechts *S* und *A* in kleinem Abstand. Es sei wiederum *S* erregt durch Bestrahlen des Plättchens mit UV. Links erwarten wir keine Fluoreszenz, weil *A* nicht absorbiert, in der Mitte die blaue Fluoreszenz von *S* und rechts die Energiewanderung von *S* nach *A* und die gelbe Fluoreszenz von *A*. Dieses Verhalten wird auch beobachtet (Fig. 10, Tafel S. 250). Bei Bestrahlen mit blauem (nicht mit ultraviolettem) Licht wird dagegen eine gleichmässige gelbe Fluoreszenz des ganzen Plättchens festgestellt, da in diesem Fall *A* (nicht *S*) das Licht absorbiert. Diese Methode stellt einen so empfindlichen Massstab für den Abstand der Chromophore von *S* und *A* dar, dass sich sogar die Verlängerung der Paraffinketten um eine CH₂-Gruppe in der Fluoreszenzfarbe bemerkbar macht.

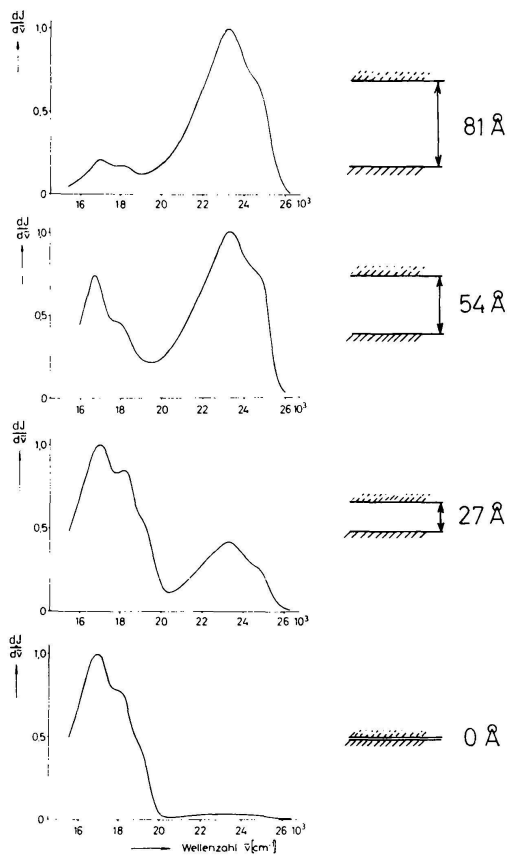
Fig. 11 zeigt die Fluoreszenzspektren (Fluoreszenzintensität gegen Wellenzahl) für Anordnungen mit verschiedenen Abständen zwischen Sensibilisator- und Akzeptorschicht. In den Präparaten mit grösseren Abständen der Schichten von *S* und *A* dient eine entsprechende Zahl

¹ In den unter 6 genannten Arbeiten ist der Energieübergang in Lösung untersucht worden. In den Arbeiten 5, 7, 8 und 9 wurde der Energieübergang durch monomolekulare Schichten untersucht.



Figur 9

Querschnitt durch Glasplättchen mit monomolekularen Schichten der Farbstoffe *S* und *A*. Links *A*, Mitte *S* und *A* in grossem Abstand, rechts *S* und *A* in kleinem Abstand



Figur 11

Anordnungen von Schichten von *S* (Farbstoff I) und *A* (Farbstoff II) in verschiedenen Abständen *d*. Fluoreszenzspektren bei Erregung von *S* durch Bestrahlen des Plättchens mit UV-Licht (366 nm). Mit abnehmendem Abstand *d* nimmt die Fluoreszenzbande von *S* ab und die Fluoreszenzbande von *A* zu

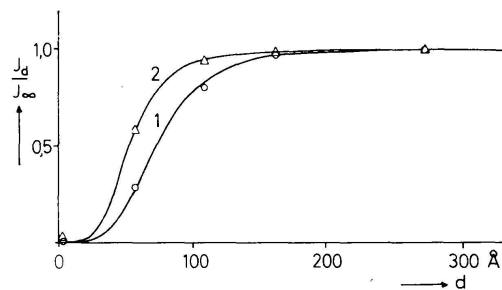


Fig. 12a

Anordnungen von *S* (Farbstoff I und Kadmiumarachidatschichten im Molverhältnis $r_S = 1/20$) und *A* (Farbstoff III im Molverhältnis r_A) im Abstand *d*

a) J_d/J_∞ (relative Fluoreszenzintensität von *S*) gegen *d*. Kurve 1 (Kreise) $r_A = 1/10$; Kurve 2 (Dreiecke) $r_A = 1/50$

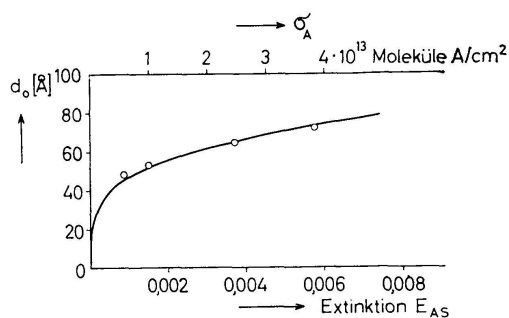


Fig. 12b

b) d_0 (Abstand *d* bei $J_d/J_\infty = 1/2$) gegen σ_A bzw. E_{AS}

Die Kurven ergeben sich aus Gl. (1) und (2)

Kadmiumarachidatschichten als Abstandshalter zwischen S und A , die wie Farbstoffschichten schrittweise auf den Träger aufgezogen werden. Bei grossem Abstand der Schichten von S und A tritt die Fluoreszenzbande von S auf, mit abnehmendem Abstand nimmt sie ab und die Fluoreszenzbande von A wird stärker; sie ist bei direktem Kontakt der Chromophore praktisch allein vorhanden.

Fig. 12a zeigt für das Beispiel $S =$ Farbstoff I, $A =$ Farbstoff III die Intensität J_d der Fluoreszenz des Sensibilisators S gegen den Abstand d von Sensibilisator- und Akzeptorschicht (Kreise bzw. Dreiecke). Die Kurven in Fig. 12a ergeben sich auf Grund der einfachen klassischen Vorstellung, dass das Sensibilisatormolekül als kleine Sendeantenne (Herzscher Dipolstrahler) aufzufassen sei und die Akzeptormoleküle als absorbierende Substanz, die sich im Nahfeld dieser Dipolantenne befindet. Sie folgen der Beziehung

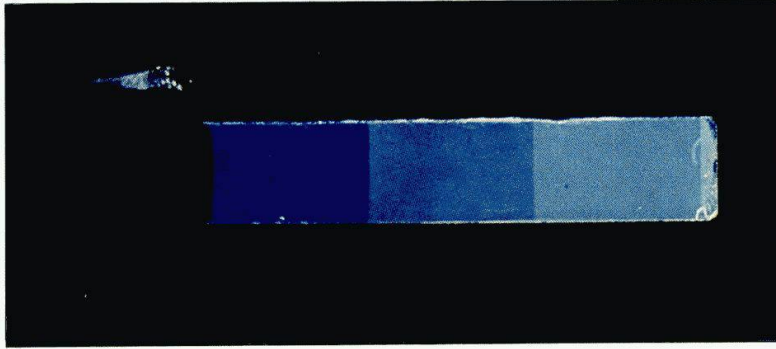
$$\frac{J_d}{J_\infty} = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1} \quad (1)$$

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

Darin ist $\lambda_S^* = \lambda_S/n$ die Wellenlänge im Maximum der Fluoreszenzbande von S im umgebenden Medium (Brechzahl n), q_S die Quantenausbeute der Fluoreszenz von S bei Fehlen des Akzeptors, E_{AS} die Extinktion der Akzeptorschicht bei der Wellenlänge λ_S ; α ist ein Zahlenfaktor; es ist $\alpha = 0,12$, falls S und A in der Schichtebene polarisiert sind, und $\alpha = 0,14$, falls S in der Schichtebene polarisiert und A unpolarisiert ist. Dieses Modell führt zu derselben Beziehung für die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität J_d vom Abstand d wie die bekannte von der Konzeption der Resonanz von S und A ausgehende Förstersche Theorie (10) des strahlungslosen Energieübergangs.

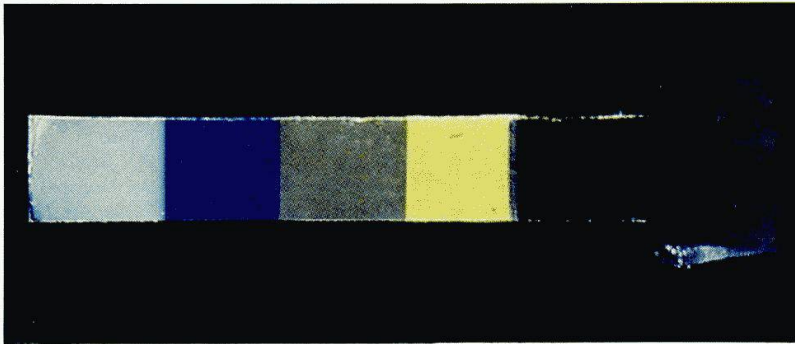
Die Grösse d_0 in Gl. (2) ist der Abstand von Sensibilisator- und Akzeptorschicht, für welchen die Fluoreszenzintensität von S gerade halb so gross ist wie bei grossem Abstand, bei dem also $J_d/J_\infty = 1/2$ ist (im Fall von Fig. 12a ist $d_0 = 70 \text{ \AA}$ [Kurve 1] bzw. 50 \AA [Kurve 2]). Beim Schichtabstand $d = d_0$ gibt also im Mittel jedes zweite angeregte Sensibilisatormolekül seine Anregungsenergie an ein Akzeptormolekül ab. Nach Gl. (2) nimmt d_0 mit zunehmender Extinktion E_{AS} und damit zunehmender Zahl σ_A der Akzeptorfarbstoffmoleküle pro cm^2 der Schicht zu. Farbstoffschichten mit verschiedenen Belegungsdichten lassen sich leicht herstellen, indem man der Farbstofflösung beim Spreiten auf Wasser (Fig. 4) den erforderlichen Überschuss an Fettsäure zugibt. Für den betrachteten Fall ist in Fig. 12b d_0 gegen σ_A oder E_{AS} aufgetragen. Die experimentellen Punkte liegen ungefähr auf der Kurve, die den Verlauf nach Gl. (2) darstellt.

Es sei erwähnt, dass Gl. (1) nur gilt, solange der mittlere Abstand a_A zwischen benachbarten Akzeptormolekülen kleiner ist als der Abstand d . Ist a_A gross gegen d , so erwartet man, dass die Wahrscheinlichkeit für den Energieübergang unabhängig von d ist und dass auch im Fall



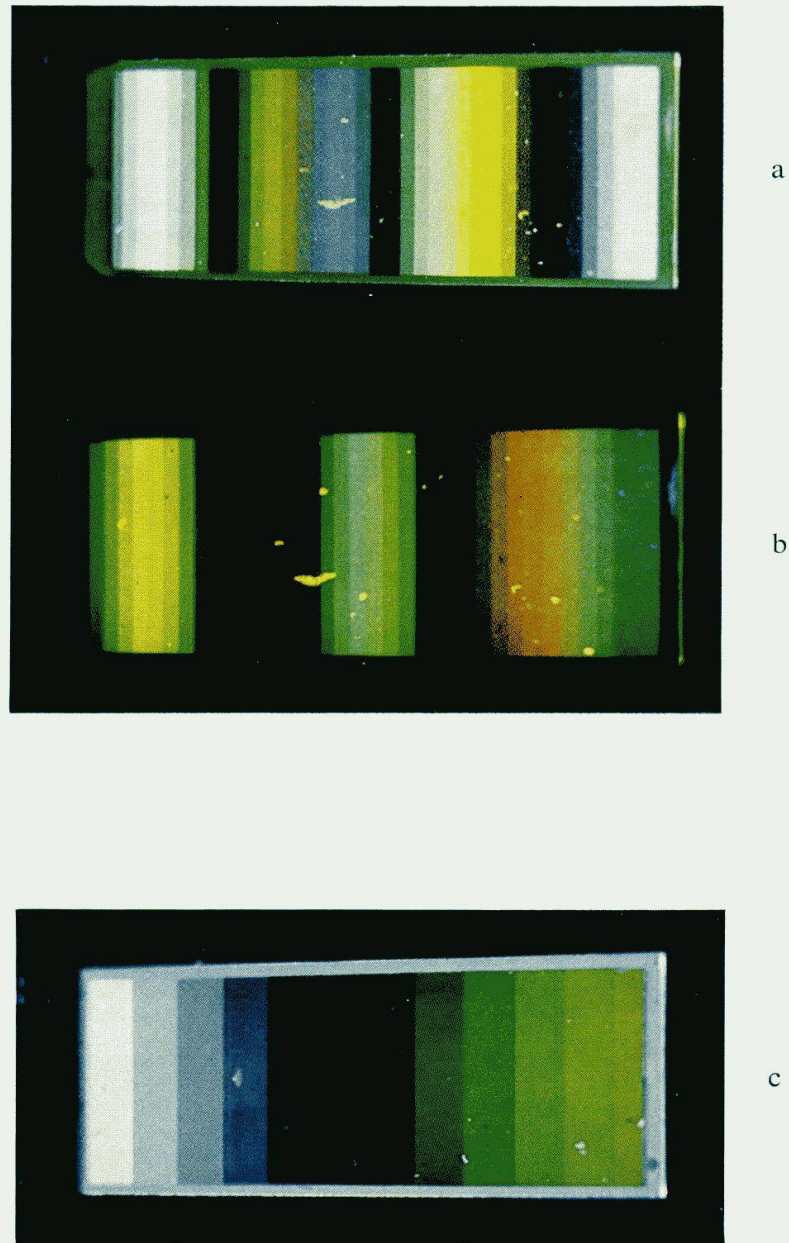
Figur 14

Anordnung von S (monomolekulare Schicht von Farbstoff I) und A (5 \AA dicke Goldaufdampfschicht). Die S -Schicht ist von der A -Schicht im Abstand von 54 \AA (links), 108 \AA (Mitte) und 162 \AA (rechts) fixiert. Erregung von S mit UV-Licht. Links fast vollständiger Energieübergang (schwache Fluoreszenz), rechts fast fehlender Energieübergang (starke Fluoreszenz). Mitte beschränkter Energieübergang (mässige Fluoreszenz)



Figur 16

Plättchen mit Schichten von S , A und A' gemäss Fig.15. Erregung von S durch Bestrahlen mit UV-Licht (366 nm). Erster Abschnitt links: starke Fluoreszenz von S ; zweiter Abschnitt: Fluoreszenz von S geschwächt durch Energieübergang $S \rightarrow A$; dritter Abschnitt: Fluoreszenz von S gelöscht durch Energieübergang $S \rightarrow A$, $S \rightarrow A'$, schwache Fluoreszenz von A' ; vierter Abschnitt: Fluoreszenz von S gelöscht durch Energieübergang $S \rightarrow A'$, starke Fluoreszenz von A' ; fünfter Abschnitt: keine Fluoreszenz, da A' Licht nicht absorbiert



Figur 21

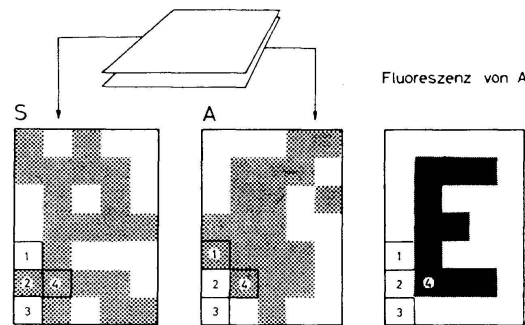
a) und b) Farbphotos der Anordnungen gemäss Fig.20a und b. Fluoreszenz fehlt an den Stufen, an denen der Farbstoff (Mischung von I und III) an einem Knoten sitzt. c) Farbphoto einer Anordnung gemäss Fig.20, jedoch mit Stufen aus Arachidat-Doppelschichten (Farbstoff I). Mittlere Stufe fällt auf den ersten Knoten vor dem Spiegel und erscheint schwarz. An den nächst benachbarten Stufen ist bereits deutliche Fluoreszenz bemerkbar

$d = 0$ praktisch kein Energieübergang erfolgt, solange $a_A \gg r_0$ ist, wo r_0 der Abstand zwischen einem S - und einem A -Molekül ist, bei dem der Energieübergang mit 50prozentiger Wahrscheinlichkeit erfolgt. Ist $a_A/3 \simeq r_0$, so sollte im Fall $d = 0$ der Energieübergang mit nur etwa 50prozentiger Wahrscheinlichkeit stattfinden, d. h. im Fall $a_A/3 = r_0$ müsste $J_0/J_\infty \simeq 1/2$ sein. $a_A/3$ ist (für $d = 0$) der ungefähre mittlere Abstand eines S -Moleküls von seinem nächsten A -Molekül. Es ist $(a_A/2)^2 \pi \sigma_A \simeq 1$ und somit $a_A \simeq 2(\pi \sigma_A)^{-1/2}$. Im betrachteten Beispiel ist $r_0 = 50 \text{ \AA}$ ¹ und somit müsste für

$$\sigma_A = \frac{1}{\pi (a_A/2)^2} = \frac{1}{\pi (3r_0/2)^2} = \frac{1}{\pi (75 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2} = 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

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

Die Anordnung eines Sensibilisator-Farbstoffmoleküls S und eines Akzeptormoleküls A im bestimmten kleinen Abstand stellt ein Beispiel eines einfachsten organisierten Aggregats von Molekülen dar (Fig. 7). Die Moleküle S und A haben als Ganzes, wenn sie auf dem geringen Abstand festgehalten werden, eine Eigenschaft, die bei keinem der Einzelmoleküle angetroffen wird, nämlich die Eigenschaft, bei Anregung mit UV-Licht gelb zu fluoreszieren. Die Einheit, bestehend aus den zusammenwirkenden Molekülen S und A , ist eine einfache *molekulare Funktionseinheit*, denn sie kann eine Funktion ausüben, die keiner ihrer Teile für sich ausüben kann, ähnlich wie eine Schere mehr ist als die Summe ihrer beiden Hälften.



Figur 13

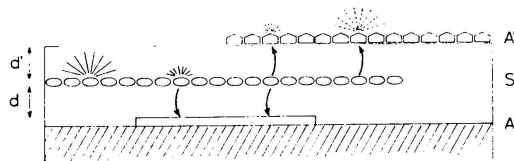
Modell für einfache Informationsverarbeitung. Bei Bestrahlung mit Licht, das von S absorbiert wird, erscheint Fluoreszenz von A nur an den Stellen, wo S und A vorhanden sind

¹ Sind die Übergangsmomente von S und A statistisch in der Molekülebene verteilt, so ist $r_0^6 = \frac{20}{3\pi} \frac{d_0^4}{\sigma_A}$. Im betrachteten Fall ergibt sich nach Fig. 12 für das Beispiel $\sigma_A = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ der Wert $d_0 = 70 \text{ \AA}$, und somit folgt der Wert $r_0 = 50 \text{ \AA}$.

Als Funktionseinheit hat ein solches System Eigenschaften eines Schaltelements von molekularer Dimension. Die makroskopischen Schaltelemente, die in einem Computer zur Informationsverarbeitung verwendet werden, haben eine Eigenschaft, die sie zur Selektion bestimmter Fälle befähigt. So ist ein und-Element dadurch charakterisiert, dass es ein Signal im Ausgang nur abgibt, wenn zwei Eingangssignale S und A da sind, nicht aber, falls S oder A allein da ist. In der hier betrachteten Funktionseinheit der Farbstoffmoleküle S und A ist ein und-Element dadurch verwirklicht, dass bei UV-Bestrahlung die gelbe Fluoreszenz nur auftritt, wenn S und A da sind; das System kann daher im Prinzip zur Informationsverarbeitung verwendet werden. Wenn den Schichten von S und A gemäss Fig. 13 Informationsmuster dadurch aufgedrückt werden, dass man die Farbstoffe durch Bestrahlen mit entsprechenden vorgelegten Schablonen ausbleicht und nun S anregt, so erscheint die Fluoreszenz von A nur an den Stellen, wo S und A anwesend sind, also im Quadrat 4, nicht aber in den Quadraten 1, 2 oder 3, da im Quadrat 1 S fehlt, im Quadrat 2 A fehlt und im Quadrat 3 S und A fehlen. Die Seitenlänge eines solchen Quadrats ist durch die Wellenlänge des Lichts praktisch begrenzt. In dieser Grenze würden 10^{14} Schalter nur 1 cm^3 beanspruchen. Zum Vergleich sei erwähnt, dass die Zahl der Schaltelemente in einem Computer mit bis 10^6 , die Zahl der Neuronen im menschlichen Gehirn mit 10^{10} angegeben wird.

An Stelle des gelb fluoreszierenden Akzeptorfarbstoffs A kann eine Metall-, z.B. Goldaufdampfschicht als Akzeptor verwendet werden, die eine Dicke von nur einigen Å haben kann. In Fig. 14, Tafel S. 255, ist ein Glasplättchen abgebildet, das auf der ganzen Oberfläche eine gleichmässige Goldschicht trägt, die links mit drei, in der Mitte mit fünf und rechts mit sieben Arachidatschichten bedeckt ist, auf denen sich wiederum eine monomolekulare Schicht des blau fluoreszierenden Farbstoffs I befindet. Das Plättchen ist im UV-Licht photographiert. Links ist die Fluoreszenz des Sensibilisatorfarbstoffs sehr schwach (starke Energiewanderung zum Gold), in der Mitte stärker (mässige Energiewanderung) und rechts noch stärker (praktisch keine Energiewanderung). Die nähere Untersuchung des Systems zeigt, dass auch hier Gl. (1) (2) quantitativ bestätigt werden kann, sowohl bezüglich der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Abstand d des Farbstoffs von der Goldschicht, als auch bezüglich der Abhängigkeit von der Dicke der Goldschicht. Die Goldschicht muss also fast molekulare Gleichmässigkeit haben, da das Vorhandensein von Körnern, die eine mit dem Schichtabstand d vergleichbare Abmessung haben, das Ergebnis empfindlich beeinflussen würde.

In Fig. 15 ist eine Anordnung im Querschnitt dargestellt, die aus den vorangehend betrachteten Bauelementen zusammengesetzt ist. Auf einem Teil einer Glasplatte befindet sich eine dünne Goldaufdampfschicht A , darüber liegen drei Arachidatschichten, die auf einem Teil der Platte von einer Schicht S des Farbstoffs I bedeckt ist, und darüber liegt auf einem Teil der Platte eine Schicht A' des Farbstoffs II. Die Schichten



Figur 15

Querschnitt durch Anordnung zur Untersuchung der Energiewanderung von Sensibilisator S (Farbstoff I) zu zwei konkurrierenden Akzeptoren A (Gold) und A' (Farbstoff II). Erster Abschnitt links S , zweiter Abschnitt S und A , dritter Abschnitt S , A und A' , vierter Abschnitt S und A' , fünfter Abschnitt A'

sind so angeordnet, dass im ersten Abschnitt links nur S vorhanden ist, im zweiten Abschnitt S und A , im dritten Abschnitt S , A und A' , im vierten Abschnitt S und A' und im fünften Abschnitt A' allein. Nun wird der Sensibilisator S durch Bestrahlen des Plättchens mit UV-Licht angeregt. Das Präparat fluoresziert dann gemäss Fig. 16, Tafel S. 255. Im ersten Abschnitt erscheint die starke blaue Fluoreszenz von S , im zweiten Abschnitt ist sie durch die Energiewanderung zum Gold geschwächt, im dritten Abschnitt ist diese Fluoreszenz durch die Energiewanderung zu beiden Akzeptoren völlig gelöscht, dagegen tritt die gelbe Fluoreszenz von A' auf, die jedoch nur sehr schwach ist, da das Gold A den Hauptteil der Anregungsenergie von S übernimmt. Im vierten Abschnitt, wo der Konkurrent von A' fehlt, tritt die kräftige gelbe Fluoreszenz dieses Farbstoffs auf. Der fünfte Abschnitt erscheint schwarz, da der das erregende Licht absorbierende Farbstoff S fehlt und somit A' nicht fluoreszieren kann.

Tabelle 1

d	d'	$J_{aa'}/J_{\infty}$	
		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
27 Å	54 Å	0,02	0,02
135 Å	54 Å	0,18	0,21
135 Å	108 Å	0,39	0,40
135 Å	108 Å	0,42	0,43
189 Å	162 Å	0,67	0,70
189 Å	162 Å	0,70	0,72

Die betrachtete konkurrierende Energiewanderung zu zwei Akzeptoren kann quantitativ untersucht werden, indem man die Intensität $J_{aa'}$ der Fluoreszenz des Sensibilisators relativ zur Intensität J_{∞} bei Fehlen der Akzeptoren misst. In Tabelle I sind die Werte von $J_{aa'}/J_{\infty}$ für verschiedene

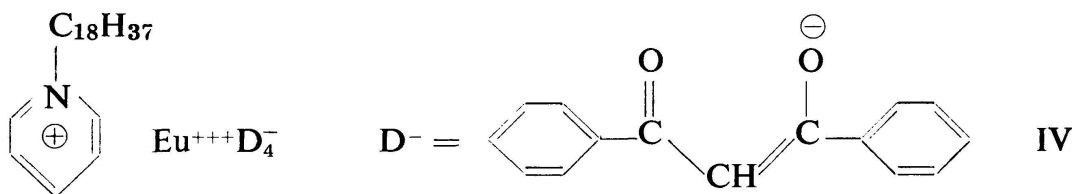
Werte von d und d' (Abstand der Schicht von S und A bzw. A') den theoretischen Werten gegenübergestellt, die sich nach der Beziehung

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

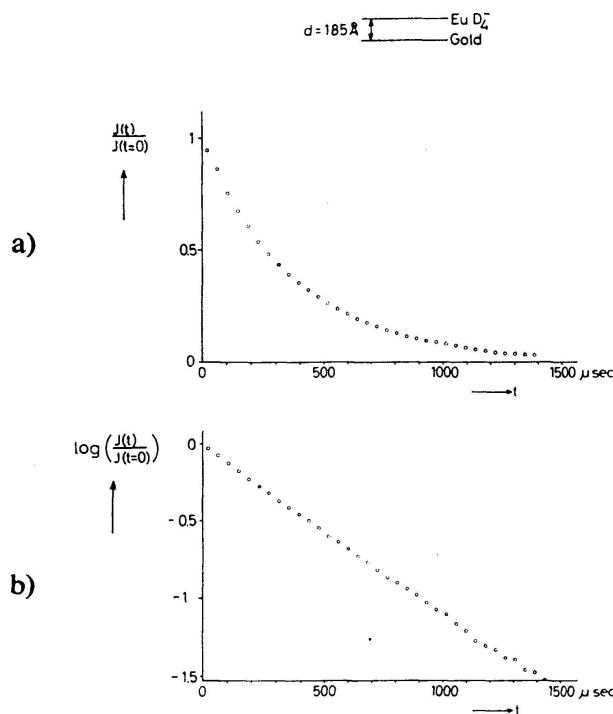
aus den Werten $\frac{J_d}{J_\infty}$ bzw. $\frac{J_{d'}}{J_\infty}$ der Einzelsysteme $S-A$ bzw. $S-A'$

ergeben, mit denen sie gut übereinstimmen.

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



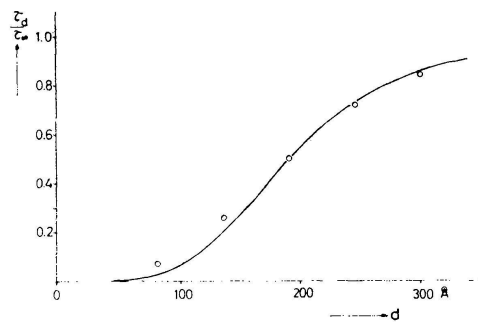
Zunächst sei der Abklingvorgang der Fluoreszenz näher untersucht. Durch den Energieübergang von S nach A wird die Fluoreszenz abgeschwächt, da der Energieübergang ein Vorgang ist, der den angeregten S -Molekülen die Energie wegfrisst, und dadurch verkürzt sich auch die Lebensdauer des Anregungszustandes, die durch die Abklingzeit der Fluoreszenz gegeben ist. Dieser Effekt lässt sich im Fall des kräftig rot fluoreszierenden Europiumkomplexes IV einfach untersuchen, da hier die Fluoreszenz eine gut messbare Abklingdauer von etwa $1/1000$ sec hat. Als Akzeptor kann wieder eine dünne Goldschicht verwendet werden. Man erregt den Sensibilisator durch einen Lichtblitz und misst die Fluoreszenzintensität J in Abhängigkeit von der Zeit t nach dem Blitz. Sie nimmt allmählich ab (Fig. 17a). Trägt man den Logarithmus von J gegen die Zeit t auf (Fig. 17b), so liegen die Punkte auf einer Geraden. Daraus kann man schliessen, dass der Fluoreszenzabklingvorgang rein exponentiell verläuft und somit durch eine einzige Abklingzeit zu beschreiben ist. Es folgt, dass jedes Sensibilisatormolekül in praktisch demselben Abstand von der Akzeptorschicht sein muss. Fehlstellen oder Diffusion der Farbstoffmoleküle durch die Schicht müssten sich so auswirken, dass dies nicht mehr der Fall wäre, und die Punkte in Fig. 17b müssten somit auf einer gekrümmten Kurve liegen. Aus der Steigung der Geraden in Fig. 17b ergibt sich die Abklingzeit τ_d .



Figur 17

Anordnung von S (monomolekulare Schicht des Eu-Komplexes IV) und A (5 Å dicke Goldaufdampfschicht) im Abstand $d = 185 \text{ \AA}$

- a) J (Intensität der Fluoreszenz) gegen t (Zeit nach der Blitzlichtanregung)
 b) $\log J$ gegen t



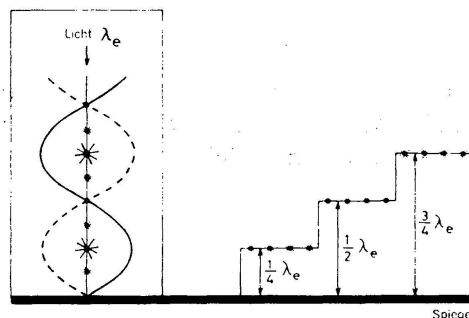
Figur 18

Verkürzung der Abklingzeit der Fluoreszenz von S (monomolekulare Schicht des Eu-Komplexes IV) durch A (Goldaufdampfschicht). τ_d/τ_∞ (τ_d Abklingzeit für Schichtabstand d) gegen d . Experimentelle Punkte und theoretische Kurve

In Fig. 18 ist τ_d/τ_∞ in Abhängigkeit vom Abstand d der Schichten aufgetragen. Die Messpunkte liegen gut auf der Kurve, die das Ergebnis der erwähnten einfachen Theorie darstellt. Danach ist $\tau_d/\tau_\infty = J_d/J_\infty = [1 + (d_0/d)^4]^{-1}$.

Eine andere Möglichkeit zur Untersuchung des Energieübergangs von S nach A , auf die hier nur hingewiesen sei, ergibt sich durch Messen des allmählichen Ausbleichens des Sensibilisator- und Akzeptorfarbstoffs bei längerem Einstrahlen in die Absorptionsbande des Sensibilisators (9). Sind Sensibilisator und Akzeptor in so grossem Abstand, dass der Energieübergang nicht eintreten kann, so bleicht der Sensibilisator allmählich aus, und der Akzeptor, der kein Licht empfängt, bleibt unverändert. Sind Sensibilisator und Akzeptor in genügend kleinem Abstand, so geht die Anregungsenergie sofort vom Sensibilisator zum Akzeptor über, und die Lichtbeständigkeit des Sensibilisators nimmt daher zu; dafür bleicht der Akzeptor aus, obgleich er das eingestrahelte Licht selber nicht absorbieren kann.

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



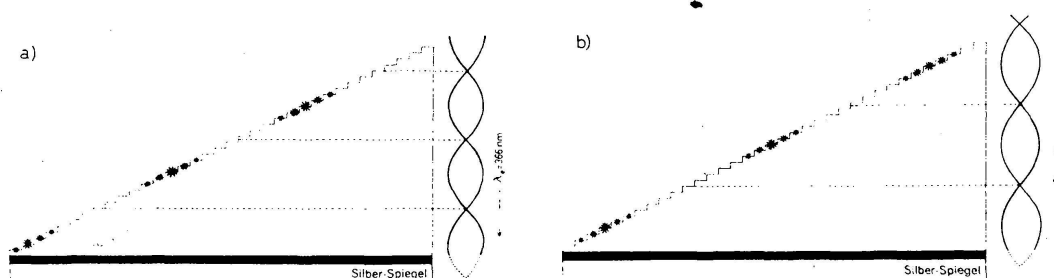
Figur 19

Stehende Lichtwellen vor Spiegel erregen Farbstoffmolekül, das am Wellenbauch sitzt, zur Fluoreszenz. Sitzt das Molekül am Wellenknoten, so tritt keine Fluoreszenz auf

Um die Auffassung weiter zu prüfen, dass in den untersuchten Systemen Diffusion und Löcher keine Rolle spielen, betrachten wir einige Interferenzversuche (5). Beim Auffallen von Licht auf einen Spiegel entstehen davor durch Interferenz von direkten und reflektierten Lichtwellen stehende Wellen (Fig. 19). Drude und Nernst (11) konnten sie nachweisen, indem sie einen fluoreszierenden Stoff in einen kleinen Abstand vor den Spiegel brachten. In den Bäuchen der stehenden Welle leuchtete er auf, in den Knoten nicht. Mit den monomolekularen Schichten können solche Versuche sehr leicht und sehr viel präziser als bisher gemacht werden.

Man dampft auf eine Glasplatte einen Silberspiegel auf und bringt darauf, treppenförmig abgestuft, eine monomolekulare Arachidat-Doppelschicht nach der anderen (Fig. 20). Auf diese Treppe legt man

einen Teppich aus einer monomolekularen Schicht eines fluoreszierenden Farbstoffs. An den Treppenstufen, die auf einen Knoten fallen, tritt keine Fluoreszenz auf, an den Treppenstufen, die auf einen Bauch fallen, ist die Fluoreszenzintensität maximal. In Fig. 21a bzw. b, Tafel S. 256, erkennt man, dass die Knoten bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 366 nm bzw. 435 nm an den gemäss Fig. 20a bzw. b erwarteten Treppenstufen liegen. In dem Präparat von Fig. 21c ist der Bereich um einen Knoten durch entsprechende Anordnung der Treppenstufen herausgeblendet. Man sieht, dass eine Treppenstufe deutlich dunkler ist als die benachbarten Stufen. Unregelmässigkeiten im Schichtaufbau oder Diffusion durch die Schichten würden sich auf diesen Effekt stark auswirken und ihn weniger ausgeprägt erscheinen lassen.



Figur 20

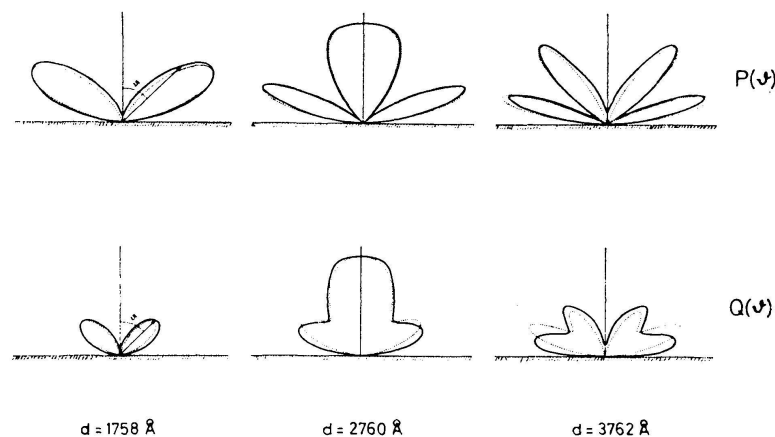
Querschnitt durch Anordnung zur Demonstration der stehenden Lichtwellen vor einem Silberspiegel. Treppenstufen aus Arachidat-Vierfachsichten, die von monomolekularer Schicht eines fluoreszierenden Farbstoffs bedeckt sind. Wellenlänge des einfallenden Lichts $\lambda_e = 366$ nm (a); $\lambda_e = 435$ nm (b)

Die Fluoreszenzfarbe und Intensität ist nicht gleich an jedem Wellenbauch. Das hängt damit zusammen, dass das Fluoreszenzlicht ähnlich wie das einfallende Licht am Spiegel eine Interferenzerscheinung zeigt. Es tritt eine Interferenzverstärkung oder Löschung auf, je nachdem, in welchem Abstand das Molekül vor dem Spiegel steht und unter welchem Winkel die Fluoreszenz des Plättchens beobachtet wird. Der Effekt ist in den verschiedenen Teilen der Fluoreszenzbande verschieden; aus diesem Grund treten in den verschiedenen Abschnitten des Plättchens von Fig. 21 unterschiedliche Farben auf. Interferenzerscheinungen an fluoreszierenden Stoffen, die sich sehr nahe vor einer Spiegeloberfläche befinden, sind schon von Selenyi und von Kossel (12) untersucht worden; mit der Technik der monomolekularen Schichten können solche Effekte nun sehr einfach und mit viel besserer Auflösung als bisher verfolgt werden.

Das Problem des Verhaltens eines fluoreszierenden Farbstoffmoleküls vor einem Spiegel entspricht dem Problem der Ausstrahlung einer Dipolsendeantenne, die in einem bestimmten Abstand über dem leitenden Erdboden steht. In bestimmte Richtungen strahlt die Antenne stark, in andere nicht; das Richtdiagramm (Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen der Richtung der Normalen auf die Schichtebene

und der Beobachtungsrichtung) ist sehr empfindlich davon abhängig, in welchem Abstand der Sender vom Spiegel steht. Das Richtdiagramm des fluoreszierenden Moleküls kann ausgemessen werden, indem man die Fluoreszenzstrahlung, die in den verschiedenen Richtungen zur Plättchen-ebene ausgestrahlt wird, auf einen Multiplier fallen lässt. Fig. 22 zeigt die Richtdiagramme für die Schicht des Europiumkomplexes IV in drei verschiedenen Abständen d vor einem Goldspiegel. Im Fall dieses Komplexes ist die Fluoreszenzbande sehr schmal, wodurch die Verhältnisse hier besonders einfach sind. Die experimentellen Kurven sind ausgezogen, die theoretischen punktiert. Im Fall beider Komponenten des Fluoreszenzlichts (Komponente $P(\vartheta)$ bzw. $Q(\vartheta)$, deren elektrischer Vektor senkrecht zur Ebene des Winkels ϑ bzw. in dieser Ebene schwingt) ist eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festzustellen¹. Unregelmässigkeiten im Schichtaufbau würden sich empfindlich auf die Richtdiagramme auswirken. Diese gute Übereinstimmung zeigt auch, dass es sich bei der betrachteten Lumineszenz des Europiumkomplexes um einen elektrischen Dipolübergang handelt. Im Fall eines magnetischen Dipol- oder eines elektrischen Quadrupolübergangs würden sich ganz andere Richtcharakteristiken ergeben. Das Verfahren stellt also eine einfache Methode zur Ermittlung der Natur des Elektronenübergangs dar.

Zur weiteren Kontrolle der Gleichmässigkeit im Schichtaufbau der untersuchten Systeme dienen elektrische Messanordnungen. Man kann

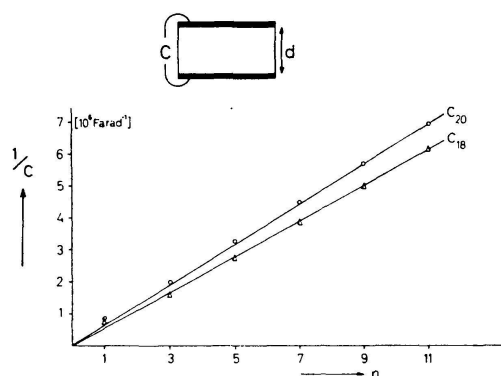


Figur 22

Richtdiagramm der Fluoreszenz (Fluoreszenzintensität als Funktion des Winkels ϑ) des Eu-Komplexes IV im Abstand d vor einem Goldspiegel. Links $d = 1758 \text{ \AA}$, Mitte $d = 2760 \text{ \AA}$, rechts $d = 3762 \text{ \AA}$. Oben Komponente $P(\vartheta)$ mit elektrischem Vektor senkrecht zur Ebene von ϑ , unten Komponente $Q(\vartheta)$ mit elektrischem Vektor in Ebene von ϑ . Experimentell: ausgezogen; theoretisch: punktiert

¹Die noch ersichtlichen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment dürften darauf zurückzuführen sein, dass in der Berechnung das Zwischenmedium als isotrop betrachtet wurde, während es in Wirklichkeit doppelbrechend ist.

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



Figur 23

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

In entsprechender Weise kann man Anordnungen bauen (9), in denen eine oder mehrere Farbstoffschichten zwischen zwei Metallschichten eingebaut sind, und man erhält bei geeigneten Farbstoffen Anordnungen, an denen Photoleitfähigkeit und Photospannungen nachgewiesen werden können. Die Verhältnisse sind hier einfacher als bei den üblichen Halbleitern und Photoleitern, da durch das Vorhandensein eines aus wenigen monomolekularen Schichten bestehenden Zwischenmediums theoretisch besonders übersichtliche Systeme vorliegen.

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

Den Mitarbeitern, die diese Untersuchungen durchgeführt haben, den Herren Dr. Drexhage, Dr. Möbius, Dr. Schäfer, Dr. Sperling, Dr. Sondermann, und den Herren Fleck, Tillmann, Beck, Wiegand und Bücher bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. *Blodgett K. B.*: J. Am. Chem. Soc. 57, 1007 (1935); *Langmuir J. and Schaefer V. J.*: J. Am. Chem. Soc. 59, 1406 (1937); *Trurnit H. J.*: Fortschr. d. Chem. organ. Naturst. 4, 347 (1945).
2. *Singer S. J.*: J. Biological Chemistry 182, 189 (1950); *Ries H. E., Kimball W. A.*: J. Phys. Chem. 59, 94 (1955); Nature 181, 901 (1958); *Ries H. E.*: Scientific American, March 1961; *Ries H. E., Walker D. C.*: J. Coll. Sci. 16, 361 (1961).
3. *Sobotka H.*: J. Phys. Chem. 62, 527 (1958); J. Coll. Sci. 11, 435 (1956).
4. *Langmuir I.*: J. of the Franklin Institute, 218, 143 (1934), see page 155; *Blodgett K. B.*: J. Amer. Chem. Soc. 57, 1007 (1935), see page 1012. *Langmuir I.*: Proc. Roy. Soc. (London) A, 170, 15 (1939), see pages 19, 23.
5. *Bücher H., Drexhage K. H., Fleck M., Kuhn H., Möbius D., Schäfer F. P., Sondermann J., Sperling W., Tillmann P., Wiegand J.*: Molec. Cryst., Issue April 1966.
6. *Förster, Th.*: Z. Elektrochem. 53, 93 (1949), 64, 157 (1960); Z. Naturforschung 4a, 321 (1949); *Galanin M. D., Lewschin L. W.*: J. Exp. Theor. Phys. USSR 21, 121 (1951); *Watson W. F., Livingston R.*: J. Chem. Phys. 18, 802 (1950); *Bowen E. J., Brocklehurst B.*: Trans. Faraday Soc. 49, 1131 (1953); 51, 774 (1955); *Bowen E. J., Livingston R.*: J. Amer. Chem. Soc. 76, 6300 (1954); *Bennett R. G.*: J. Chem. Phys. 41, 3037, 3048 (1964); *Bennett R. G., Schwenker R. P., Kellogg R. E.*: J. Chem. Phys. 41, 3040 (1964); *Kellogg R. E., Bennett R. G.*: J. Chem. Phys. 41, 3042 (1964); *Kellogg R. E.*: J. Chem. Phys. 41, 3046 (1964).
7. *Zwick M. M., Kuhn H.*: Z. Naturforschung 17a, 411 (1962).
8. *Drexhage K. H., Zwick M. M., Kuhn H.*: Ber. d. Bunsenges. f. physikal. Chem. 67, 62 (1963).
9. *Barth P., Beck K. H., Drexhage K. H., Kuhn H., Möbius D., Molzahn D., Röllig K., Schäfer F. P., Sperling W., Zwick M. M.*: 2. Internat. Farbensymposium 1964. Verlag Chemie, Heidelberg.
10. *Förster Th.*: Naturwiss. 33, 166 (1946); Ann. Physik, Leipzig (6) 2, 55 (1948); Disc. Faraday Soc. 27, 7 (1959); Bull. 18, Inst. of Molecular Biophysics, Florida State University, March 1, 1965.
11. *Drude P., Nernst W.*: Wiedem. Ann. 45, 460 (1892).
12. *Selenyi P.*: Z. Physik 108, 401 (1938); 111, 791 (1939); Phys. Rev. 56, 477 (1939); *Kossel D.*: Praxis d. Naturwiss. 7, 44 (1958).