

Institut für Chemie
Physikalische Chemie

Neuartige Lanthanoid-dotierte mikro- und mesoporöse Feststoffe

Charakterisierung von Ion-Wirt-Wechselwirkungen, Speziesverteilung und
Lumineszenzeigenschaften mittels zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
„doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin „Physikalische Chemie“

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von

André Geßner
geb. am 26.08.1978 in Perleberg

Potsdam-Golm
Dezember 2010

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen
Bedingungen 3.0 Deutschland

Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2011/5237/>
URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-52371>
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-52371>

Für alle, die daran direkt oder indirekt mitgewirkt haben.

„There is no sadder sight in the world than to see a beautiful theory killed by a brutal fact.“

Thomas Henry Huxley
(* 1825, † 1895)
brit. Zoologe

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2006 bis 2010 am Institut für Chemie der Universität Potsdam in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie unter der Anleitung von Herrn PD Dr. Michael U. Kumke.

Ihm und Herrn Prof. Dr. Hans-Gerd Löhmansröben gilt zuallererst mein Dank dafür, dass sie im Jahre 2006 einem organischen Chemiker die Möglichkeit gaben, sich einem anderen interessanten Feld der Chemie zuzuwenden. Der Arbeitsgruppe von Herrn Löhmansröben möchte ich für die freundliche Aufnahme und die Hilfsbereitschaft in so ziemlich jeder Problemlage (davon gab es tatsächlich einige) danken. Ich habe meine Promotionszeit in dieser Arbeitsgruppe sehr genossen, sowohl was den fachlichen Austausch als auch das soziale Miteinander betrifft.

Für die Möglichkeit in dieser Arbeit verschiedenste Lanthanoid-dotierte poröse Materialien zu untersuchen möchte ich Carmen Tiseanu, Prof. Parvulescu und Prof. Martens sowie Ronald Göbel und Prof. Andreas Taubert danken, die diese zur Verfügung stellten.

Meinem Betreuer Michael habe ich natürlich noch weiteren Dank auszusprechen, sei es für die vielen fachlichen Gespräche, Anregungen oder den allgemeinen Meinungsaustausch. Du hattest immer ein offenes Ohr und aufbauende, motivierende und vorantreibende Worte für mich übrig. Unerwähnt bleiben soll natürlich nicht meine Freude darüber, dass das Miteinander auch über das übliche arbeitsspezifische Umfeld hinausging. Ich freue mich schon, Joe wiederzusehen. Im Gedächtnis bleibt sicherlich ein bestimmter, in meiner Erinnerung beinahe schon legendärer, Abend mit einer gewissen Feuerzange.

Natürlich haben viele Personen auf die eine oder andere Weise mein Leben und meine Arbeit während meiner Studien- und Promotionszeit geprägt und bereichert. Allen voran zu nennen sind Franzi und Sascha. Rückblickend wäre diese Zeit wohl nicht annähernd so schön gewesen, wenn ihr zwei nicht gewesen wäret. Neben dem, natürlich reichlich vorhandenen, fachlichen Austausch im kleinen („Du, Franzi? Ich hab da mal 'ne Frage.“, „Sascha, hast du gerade mal einen „Moment“ Zeit?“) und großen Kreis, war es vor allen Dingen eure Freundschaft, die dabei eine entscheidende Rolle gespielt hat. An dieser Stelle sind sowohl der gemeinsame Besuch von getränkemessenden Lokalitäten, Eierkuchen-sind-keine-Pfannkuchen-sind-keine-Berliner-Abende bei Anica als auch gemeinsam geplante Unternehmungen, wie z. B. die berühmte „OSK“ oder unsere denkwürdigen „gemeinsamen“ Besuche im Fitness-Studio am frühen Morgen, und natürlich die sonstigen üblichen freundschaftlichen Gepflogenheiten zu nennen. Euer stetiger moralischer Beistand oder überraschende Anrufe am Wochenende, um die Einsamkeit im Container in der Endphase der Arbeit etwas zu mildern, haben mir sehr geholfen.

Einen auch sehr wesentlichen Anteil am Erfolg der Arbeit hatten einige „SLH“s zusammen mit meiner „Lieblings-Ex-Azubine“ Katlen. Natürlich soll auch die vorbildliche und zuverlässige Bewältigung aller anderen Arbeiten, die ich ihr immer mal wieder habe zukommen lassen, nicht unerwähnt bleiben. Dann muss ich natürlich noch „meinem“ Dennis danken, der wesentlich zum Erfolg einiger Experimente beigetragen und auch sonst immer sehr zielstrebig und zuverlässig dafür gesorgt hat, dass mir die Arbeit nicht über den Kopf wächst. Ich nutze die Gelegenheit auch gleich noch, seinen „siamesischen Zwilling“ Sören zu erwähnen. Sören hat zwar nicht mit mir zusammengearbeitet, war aber trotzdem ein ständiger Quell der Freude, sei es bei einem Gespräch, beim Fußball oder bei anderen Gelegenheiten.

Zusätzlich müssen selbstverständlich noch einige andere Personen, die für mich während der

Promotionszeit in dieser Arbeitsgruppe auf die eine oder andere Art eine wichtige Rolle gespielt haben, hier verewigt werden: Steffi Z.-G., Marita, Daniel G., Katharina, Anne, Christian, Uschi, Dörte, Niko, Oli, Wolfgang, Galina, Anica, Sebastian K. (danke für den Proben- und den Laserdiodenhalter) und wie sie alle heißen.

Und natürlich ist da noch meine Familie, der auch ein sehr großer Teil meines Dankes gilt. In Worten zu beschreiben wofür, ist schwierig. Neben Geduld, Unterstützung, Sorge und Antrieb durch sie ist es eben „die Familie“. Ich hoffe, dass ihr stolz auf mich sein könnt und ich mit diesem Gefühl wenigstens einen kleinen Teil dessen zurückgeben kann, was ihr mir gegeben habt. Danke Mutti und Vati, Oma Eva und Opa Hans, Oma Gisela und Opa Manfred und natürlich auch allen anderen, die ich hier jetzt nicht alle nennen kann.

Ein großes Extra-Dankeschön geht zudem noch an alle fleißigen Korrekturleser, die ca. 90 % aller Rechtschreib- und Grammatikfehler gefunden haben. Macht euch um die restlichen 10 % keine Gedanken, die tauchen ohnehin erst urplötzlich nach dem Druck der Arbeit auf.

Publikationsliste

Veröffentlichungen:

1. C. Tiseanu, V. I. Parvulescu, V. Parvulescu, E. Cotoi, A. Geßner, M. U. Kumke, S. Simon, F. Vasiliu: „*Structural and Photoluminescence Characterization of Mesoporous Silicon-Phosphates*“, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** **2010**, *215(1)*, 17–24.
2. C. Tiseanu, V. I. Parvulescu, M. U. Kumke, S. Dobroiu, A. Geßner, S. Simon: „*Polymer-Microporous Host Interactions probed by Photoluminescence Spectroscopy*“, **Physical Chemistry Chemical Physics** **2010**, *12(12)*, 3031–3037.
3. C. Tiseanu, V. I. Parvulescu, M. U. Kumke, S. Dobroiu, A. Geßner, S. Simon: „*Effects of Support and Ligand on the Photoluminescence Properties of Siliceous Grafted Europium Complexes*“, **Journal of Physical Chemistry C** **2009**, *113(14)*, 5784–5791.
4. C. Tiseanu, V. A. Lorenz-Fonfria, A. Geßner, M. U. Kumke, B. Gagea: „*Comparative Luminescence Study of Terbium-exchanged Zeolites silylated with Alkoxyxilanes*“, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** **2009**, *20(Suppl. 1)*, 312–316.
5. C. Tiseanu, V. A. Lorenz-Fonfria, V. I. Parvulescu, A. Geßner, M. U. Kumke: „*Photoluminescence Study of Terbium-exchanged ultrastable Y Zeolites: Number of Species, Photoluminescence Decays, and Decay Associated Spectra*“, **Journal of Applied Physics** **2008**, *104(3)*, 033530/1–033530/9.
6. C. Tiseanu, M. U. Kumke, V. I. Parvulescu, A. Geßner, B. Gagea, J. A. Martens: „*Europium(3+): An efficient Luminescence Probe for the Si to Al Ratio and Silylation Effects in the Microporous-Mesoporous Zeogrid Materials*“, **Journal of Physical Chemistry B** **2008**, *112(34)*, 10552–10562.
7. C. Tiseanu, A. Geßner, M. U. Kumke: „*Dehydration and Rehydration Effects on the Photoluminescence Properties of Terbium-exchanged MFI-Type Materials*“, **Journal of Non-Crystalline Solids** **2008**, *354(18)*, 1969–1975.
8. C. Tiseanu, A. Geßner, M. U. Kumke, B. Gagea, V. I. Parvulescu, J. A. Martens: „*Photoluminescence Spectra and Dynamics of Lanthanide-Doped Microporous-Mesoporous Materials*“, **Journal of Luminescence** **2008**, *128(5–6)*, 751–753.
9. C. Tiseanu, B. Gagea, V. I. Parvulescu, V. Lorenz-Fonfria, A. Geßner, M. U. Kumke: „*Investigation of the Hydrophobization Efficiency of Terbium-Exchanged BEA Zeolites by*

Means of FT-IR, TGA, Physical Adsorption, and Time-Resolved Luminescence“, **Langmuir** **2007**, *23*(12), 6781–6787.

10. C. Tiseanu, M. U. Kumke, V. I. Parvulescu, A. Geßner, B. Gagea, J. A. Martens: „*Photoluminescence Response of Terbium-Exchanged MFI-Type Materials to Si/Al Ratio, Texture, and Hydration State*“, **Journal of Physical Chemistry B** **2006**, *110*(51), 25707–25715.
11. Z. Li, A. Geßner, J.-P. Richters, J. Kalden, T. Voss, C. Kuebel, A. Taubert: „*Hollow Zinc Oxide Mesocrystals from an Ionic Liquid Precursor (ILP)*“, **Advanced Materials** **2008**, *20*(7), 1279–1285.
12. S. Antoniou, I. Pashalidis, A. Geßner, M. U. Kumke: „*The Effect of Humic Acid on the Formation and Solubility of Secondary Solid Phases (Nd(OH)CO₃ and Sm(OH)CO₃)*“, **Radio Chimica Acta**, *Accepted for Publication: 26.10.2010*

Posterbeiträge:

1. A. Geßner, C. Tiseanu, V. I. Parvulescu, M. U. Kumke, B. Cojocaru: „*Zeolites/polymer nanohybrids with lanthanide ions: Photoluminescence properties and interaction mechanisms*“, **First International Symposium – Frontiers in Polymer Science – Celebrating the 50th Anniversary of the Journal polymer**, 07.06. – 09.06.2009, Mainz – Deutschland
2. A. Geßner, M. U. Kumke, C. Tiseanu: „*Luminescence Properties of MFI-type Lanthanide-doped Materials*“, **XXIII. International Conference on Photochemistry**, 29.07. – 03.08.2007, Köln – Deutschland
3. A. Geßner, M. U. Kumke „*Lumineszenzeigenschaften MFI-artiger Lanthanoid-dotierter Materialien*“, **Bunsentagung**, 17.05. – 19.05.2007, Graz – Österreich.
4. A. Geßner, M. U. Kumke, C. Tiseanu: „*Photoluminescence Response of Tb-Exchanged MFI-Type Materials*“, **XIX. Tage der seltenen Erden – Terrae Rarae**, 29.11. – 02.12.2006, Oldenburg – Deutschland

Vorträge:

1. A. Geßner, R. Göbel, M. U. Kumke, A. Taubert: „*Photoluminescence Properties of Lanthanide Doped Silica Monoliths*“, **European Young Investigator Conference**, 18.06. – 21.06.2009, Slubice – Polen
2. S. Antoniou, I. Pashalidis, A. Geßner, M. U. Kumke: „*Spectroscopic Investigations on the Effect of Humic Acid on the Formation and Solubility of Secondary Phases Sm₂(CO₃)₃*“, **7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010)**, 29.09. – 03.10.2010, Lesvos – Griechenland.

Abstract

Poröse Sol-Gel-Materialien finden in vielen Bereichen Anwendung bzw. sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Zu diesen Bereichen zählen sowohl klassische Anwendungen, wie z. B. die Verwendung als Katalysator, Molekularsieb oder Trockenmittel, als auch nichtklassische Anwendungen, wie z. B. der Einsatz als Kontrastmittel in der Magnet-Resonanz-Tomographie oder in Form von dünnen Zeolithfilmen als Isolatoren in Mikrochips. Auch für den Einsatz in der Photonik werden poröse Materialien in Betracht gezogen, wie die Entwicklung des Zeolith-Farbstoff-Lasers zeigt.

Zeolithe, welche zur Familie der mikroporösen Materialien gehören, können generell über einfache Ionenaustauschreaktionen mit Lanthanoidionen in lumineszente Materialien umgewandelt werden. Neben der Erzeugung eines lumineszenten Materials, dessen Lumineszenzeigenschaften charakterisiert werden müssen, bietet die Nutzung von Lanthanoidionen die Möglichkeit diese Ionen als Sonde zur Charakterisierung der Ion-Wirt-Wechselwirkungen zu funktionalisieren, was z. B. in Bezug auf die Anwendung als Katalysator von großer Bedeutung ist. Dabei werden die einzigartigen Lumineszenzeigenschaften der Lanthanoidionen, in diesem Fall speziell von Europium(III) und Terbium(III), genutzt.

In dieser Arbeit wurden Lanthanoid-dotierte mikroporöse Zeolithe, mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien und mesoporöse Silikate hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften und ihrer Wechselwirkung des Wirtsmaterials mit den Lanthanoidionen mittels zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie untersucht. Zeitaufgelöste Emissionsspektren (TRES – *time-resolved emission spectra*) liefern dabei sowohl Informationen in der Wellenlängen- als auch in der Zeitdomäne.

Erstmalig wurden die TRES mittels einer umfangreichen Auswertemethodik behandelt. Neben der Anpassung des Abklingverhaltens mit einer diskreten Zahl von Exponentialfunktionen, wurden unterstützend auch Abklingzeitverteilungsanalysen durchgeführt. Zeitaufgelöste flächennormierte Emissionsspektren (TRANES – *time-resolved area normalized emission spectra*), eine Erweiterung der normalen TRES, konnten erstmals zur Bestimmung der Zahl der emittierenden Lanthanoidspezies in porösen Materialien genutzt werden. Durch die Berechnung der Decay-assoziierten Spektren (DAS – *decay-associated spectra*) konnten den Lanthanoidspezies die entsprechenden Lumineszenzspektren zugeordnet werden. Zusätzlich konnte, speziell im Fall der Europium-Lumineszenz, durch Kombination von zeitlicher und spektraler Information das zeitabhängige Asymmetrieverhältnis R und die spektrale Evolution des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs mit der Zeit t untersucht und somit wesentliche Informationen über die Verteilung der Europiumionen im Wirtsmaterial erhalten werden. Über die Abklingzeit und das Asymmetrieverhältnis R konnten Rückschlüsse auf die Zahl der OH-Oszillatoren in der ersten Koordinationssphäre und die Symmetrie der Koordinationsumgebung gezogen werden.

Für die mikroporösen und mikroporös-mesoporösen Materialien wurden verschiedene Lanthanoidspezies, im Regelfall zwei, gefunden, welche entsprechend der beschriebenen Methoden

charakterisiert wurden. Diese Lanthanoidspezies konnten Positionen in den Materialien zugeordnet werden, die sich im tief Inneren des Porensystems oder auf bzw. nahe der äußeren Oberfläche oder in den Mesoporen befinden. Erstere Spezies ist aufgrund ihrer Position im Material gut vor Feuchtigkeitseinflüssen geschützt, was sich deutlich in entsprechend langen Lumineszenzabklingzeiten äußert. Zusätzlich ist diese Europiumspezies durch unsymmetrische Koordinationsumgebung charakterisiert, was auf einen signifikanten Anteil an Koordination der Lanthanoidionen durch die Sauerstoffatome im Wirtsgitter zurückzuführen ist. Ionen, die sich nahe oder auf der äußeren Oberfläche befinden, sind dagegen für Feuchtigkeit zugänglicher, was in kürzeren Lumineszenzabklingzeiten und einer symmetrischeren Koordinationsumgebung resultiert. Der Anteil von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre ist hier deutlich größer, als bei den Ionen, die sich tiefer im Porensystem befinden und entspricht in vielen Fällen der Koordinationszahl eines vollständig hydratisierten Lanthanoidions.

Auch der Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die Speziesverteilung und das Verhalten der Materialien gegenüber Feuchtigkeit wurde untersucht. Dabei gelang es den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Lumineszenzeigenschaften und die Speziesverteilung durch die Oberflächenmodifikation zu verringern und die Lumineszenzeigenschaften teilweise zu konservieren.

Im Fall der mesoporösen Silikamonolithe wurde auch eine heterogene Verteilung der Lanthanoidionen im Porensystem gefunden. Hier wechselwirkt ein Teil der Ionen mit der Porenwand, während sich die restlichen Ionen in der wässrigen Phase innerhalb des Porensystems aufhalten. Das Aufbringen von Oberflächenmodifikationen führte zu einer Wechselwirkung der Ionen mit diesen Oberflächenmodifikationen, was sich in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung in den entsprechenden Lumineszenzeigenschaften niederschlug.

Abstract

Porous sol-gel materials are suitable for many applications and subject to ongoing research activities. This includes classical applications, e.g. as catalyst, molecular sieve or drying agent, as well as non-classical applications, e.g. as contrast agent in magnetic resonance tomography or in the form of thin zeolite films as isolators in microchips. The interest in porous materials also covers photonic applications as shown by the development of the zeolite-dye-microlaser.

Zeolites, which belong to the subfamily of microporous materials, can be converted into luminescent materials using simple ion-exchange procedures. In addition to the creation of a luminescent material, which luminescence properties have to be characterized, the incorporation of lanthanide ions offers the possibility to use these ions as a luminescent probe for the characterization of the ion-host interactions. This is particularly interesting concerning the application of porous materials as catalysts. Therefore, the unique luminescence properties of the lanthanide ions europium(III) and terbium(III) are used.

In this work lanthanide-doped microporous zeolites, microporous-mesoporous hybrid materials and mesoporous silicates were investigated regarding their luminescence properties and the ion-host interactions using time-resolved luminescence spectroscopy. Thereby, time-resolved emission spectra (TRES) provide information in the wavelength and time domain.

For the analysis of the TRES a broad set of analytic methods was applied and thus a corresponding “toolbox“ developed. Fitting of the luminescence decays was performed with a discrete number of exponentials and supported by luminescence decay times distributions. Time-resolved area normalized emission spectra (TRANES), an advancement of TRES, could be used for the determination of the number of emissive lanthanide species in porous materials for the first time. Calculation of the decay-associated spectra (DAS) allowed the correlation of spectral information with luminescence decay times and thus delivered the luminescence spectra of the different europium species. For europium(III) we could use in addition the time-dependent asymmetry ratio and spectral evolution of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -transition with time to obtain further information about the distribution of the lanthanide ions in the host material. Luminescence decay times and spectra allowed conclusions on the number of OH-oscillators in and the symmetry of the first coordination sphere.

For the microporous and microporous-mesoporous materials were found different lanthanide species, which were characterized by the above mentioned methods. These lanthanide species can be found on different positions in the host material. One position is located deep in the pore system. Here, lanthanide ions are hardly accessible for water and mainly coordinated by framework oxygens. This results in long luminescence decay times and distorted coordination spheres. The second position can be found near or on the outer surface or in the mesopores. Lanthanide ions located here, are easily accessible for water and thus show shorter luminescence

decay times and a more symmetrical coordination sphere, which is mostly made up by water molecules.

Another investigated aspect was the influence of surface modifications on the luminescence behavior of the lanthanide ions inside the material. Here we could show, that surface modifications hydrophobize the material and thus are able to protect the lanthanide ions from water, which is important for the conservation of the luminescence properties.

Concerning the mesoporous silicates, again a heterogeneous distribution of the lanthanide ions in the pore system was found. A part of the lanthanide ions interacts with the pore wall, while the other part is located in the aqueous phase inside the pores. Surface modification led to a interaction of the lanthanide ions with the modification. This was reflected in the luminescence properties depending on the structure of the modification and the surface loading.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
$\alpha_{Ln^{3+}}$	empirischer Parameter zur Bestimmung von N_{H_2O} in Gleichung 2.1
A	Amplitude (Präexponentialfaktor)
Am	<i>N,N</i> -dimethyl-pyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl)-ammoniumiodid
BEA	Zeolith Beta
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CTMA-Br	Cetyltrimethylammoniumbromid
D	Donor
DAS	decay-associated spectra – Abklingkurven-assozierte Spektren
DR-UV-Vis	Diffuse-Reflektions-UV-Vis(-Spektroskopie)
ϵ	Extinktionskoeffizient
E	Energie
ET	Energie-Transfer
EtOH	Ethanol
F	3-Fluorpyridin
F	wahre Amplitude (korrigierter Präexponentialfaktor A)
FAU	Faujasit
FRET	Förster- oder Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer
FTIR	Fourier-Transform Infrarot(-Spektroskopie)
FWHM	full width half maximum – Halbwertsbreite
h	<i>Planck</i> 'sches Wirkungsquantum
I	Intensität
iCCD	intensified charge-coupled device
I_L	Lumineszenzintensität
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
J	Überlappungsintegral (in der Nomenklatur für ET), Gesamtdrehimpuls (in der Nomenklatur für spektroskopische Terme)
κ	Orientierungsfaktor
k	Geschwindigkeitskonstante
k_{ET}	Geschwindigkeitskonstante des Energietransfers
k_{ET}^{Ex}	Geschwindigkeitskonstante des Austauschmechanismus (Dexter-Mechanismus)
k_{RET}	Geschwindigkeitskonstante des Coulomb-Mechanismus (Förster-Mechanismus)
L	Liter
λ	Wellenlänge

L	Gesamtbahndrehimpuls
L_B	mittlerer Bohr-Radius
LED	light emitting diode – Licht-emittierende Diode
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
LRET	Lumineszenz-Resonanz-Energie-Transfer
m	Meter
MFI	Mobil-five
Mod	Oberflächenmodifikation
MOR	Mordenit
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
N	Zahl der Freiheitsgrade
n	Brechungsindex
ν	Frequenz
N_A	Avogadro-Zahl
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
N_{H_2O}	Koordinationszahl von Wasser
norm.	normiert
OPO	optisch parametrischer Oszillator
Φ	Quantenausbeute
Φ_D	Quantenausbeute des Donors D in Abwesenheit des Akzeptors A
Φ_{ET}	Energietransfereffizienz
Pi	2-Picolin
PXRD	Powder X-Ray Diffraction – Pulver-Röntgendiffraktometrie
Py	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan
R	Asymmetrieverhältnis
R_0	Förster-Radius
r_{DA}	Abstand zwischen Donor und Akzeptor
RET	Resonanz-Energie-Transfer
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S	Fläche des Spektrums (in der Nomenklatur der Herleitung von TRANES), Gesamtspin (in der Nomenklatur für spektroskopische Terme)
SAXS	small-angle X-Ray scattering – Röntgenkleinwinkelstreuung
Si/Al	Si/Al-Verhältnis
τ	Abklingzeit
T	Temperatur
t	allg.: Zeit; in dieser Arbeit: Zeit nach dem Laserpuls, welcher den Zeitpunkt $t = 0$ markiert
τ_{D_2O}	Abklingzeit in reinem D ₂ O
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMOS	Tetramethylorthosilikat
TRANES	time-resolved area-normalized emission spectra – zeitaufgelöste flächennormierte Emissionsspektren

TRES	time-resolved emission spectra – zeitaufgelöste Emissionsspektren
USY	ultrastabiler Y-Zeolith
<i>X</i>	Anteil an der Gesamtlumineszenz
XRD	X-Ray Diffraction – Röntgendiffraktometrie
ZG	Zeogrid
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-five
ZT	Zeotile
ZT1	Zeotile-1
Äq.	Äquivalent

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	15
1. Einleitung	23
2. Theoretische Grundlagen	27
2.1. Poröse Feststoffe	27
2.1.1. Zeolithe	28
2.1.1.1. Aufbau von Zeolithen	28
2.1.1.2. FAU – Faujasit	29
2.1.1.3. BEA – Zeolith Beta	30
2.1.1.4. MOR – Mordenit	31
2.1.1.5. MFI – Zeolith ZSM-5	31
2.1.2. Hierarchische mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien	32
2.1.3. Übersicht	33
2.2. Lanthanoide	34
2.2.1. Absorptions- und Emissionseigenschaften von Ln(III)-Ionen	34
2.2.2. Inter-Lanthanoid-Energietransfer	38
2.3. Resonanz-Energie-Transfer (RET)	39
2.3.1. Austausch-Mechanismus (<i>Dexter</i> -Mechanismus)	39
2.3.2. Coulomb-Mechanismus (<i>Förster</i> -Mechanismus)	40
3. Material und Methoden	43
3.1. Zeitaufgelöste Emissionsspektren	43
3.1.1. Anregungslichtquelle und Detektion	43
3.1.2. Experimenteller Aufbau	46
3.2. Analyse der Lumineszenzdaten	47
3.3. Untersuchte poröse Materialien	52
3.3.1. Nomenklatur von Zeolithen und mikroporös-mesoporösen Hybridmaterialien	52
3.3.2. Zeolithe	53
3.3.2.1. Ionenaustausch	53
3.3.2.2. Oberflächenmodifikation	53
3.3.2.3. USY	54
3.3.2.4. BEA	54
3.3.2.5. MOR	55
3.3.2.6. ZSM-5	56
3.3.2.7. Übersicht	56

3.3.3.	Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien	56
3.3.3.1.	Zeotile-1	56
3.3.3.2.	Zeogrid	57
3.3.4.	Mesoporöse Silikamonolithe	57
3.3.4.1.	Nomenklatur	58
3.3.4.2.	Synthese	58
3.3.4.3.	Charakterisierung	60
3.3.4.4.	Dotierung mit Lanthanoidionen	61
3.3.4.5.	Trocknen der Silikamonolithe	62
3.4.	Verwendete Chemikalien	62
4.	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1.	Mikroporöse Materialien – Zeolithe	63
4.1.1.	Generelle Lumineszenzeigenschaften	63
4.1.2.	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und Speziesanalyse	65
4.1.2.1.	USY	65
4.1.2.2.	BEA, MOR und ZSM-5	72
4.1.3.	Zusammenfassung	79
4.2.	Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien	83
4.2.1.	Lumineszenzeigenschaften und Speziesanalyse	83
4.2.2.	Einfluss des Si/Al-Verhältnisses und der Oberflächenmodifikation auf die Lumineszenzeigenschaften	91
4.2.3.	Interpretation	94
4.3.	Silikamonolithe	97
4.3.1.	Unmodifizierte Silikamonolithe	97
4.3.1.1.	Feuchte Silikamonolithe	97
4.3.1.2.	Getrocknete Silikamonolithe	109
4.3.2.	Modifizierte Silikamonolithe	119
4.3.2.1.	Modifikation Py	119
4.3.2.2.	Modifikation Am	124
5.	Zusammenfassung	129
	Literaturverzeichnis	133
A.	Anhang	I
A.1.	Fehlerbetrachtung	I
A.2.	Material und Methoden	IV
A.3.	Allgemeines	IV
A.4.	Mikroporöse Materialien - Zeolithe	V
A.4.1.	USY	V
A.4.2.	BEA	VI
A.4.3.	MOR	IX
A.4.4.	ZSM-5	XI

A.5. Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien	XIV
A.5.1. Lumineszenzeigenschaften und Speziesanalyse	XIV
A.5.2. Einfluss des Si/Al-Verhältnisses und der Oberflächenmodifikation	XXI
A.6. Silikamonolithe	XXIII
A.6.1. Unmodifizierte Silikamonolithe	XXIII
A.6.1.1. Feuchte Silikamonolithe	XXIII
A.6.1.2. Getrocknete Silikamonolithe	XXIV
A.6.2. Modifizierte Silikamonolithe	XXVIII
A.6.2.1. Modifikation Py	XXVIII
A.6.2.2. Modifikation Am	XXX
B. Abbildungsverzeichnis	XXXII
C. Tabellenverzeichnis	XXXVI

„Wir müssen unbedingt Raum für Zweifel lassen, sonst gibt es keinen Fortschritt, kein Dazulernen. Man kann nichts Neues herausfinden, wenn man nicht vorher eine Frage stellt. Und um zu fragen, bedarf es des Zweifels.“

Richard P. Feynman (* 1918, † 1988),
US-amerikanischer Physiker und
Nobelpreisträger

1

Einleitung

Poröse Sol-Gel-Materialien offerieren eine weite Bandbreite an aktuellen und potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Zeolithe sind die wohl prominentesten Vertreter der Familie der mikroporösen Materialien (Porengröße < 2 nm). Sie finden Anwendung in den verschiedensten Bereichen, z. B. in der Katalyse, bei Ionenaustauschprozessen, als Molekularsieve, als Trockenmittel [1–3] oder bei der Speicherung, Separation und Reinigung von Gasen [4–6]. Eine der wichtigsten Anwendungen ist der Bereich des Hydrocrackens [7, 8]. Der Einsatz von Zeolithen als hochazide, formselektive und temperaturstabile Katalysatoren eröffnete neue Gebiete in der Petrochemie [8].

Ausgehend von Zeolithen öffnete sich mit der Entwicklung von mesoporösen und hierarchischen Strukturen auch der Blick für weitere, nichtklassische Anwendungsbereiche von porösen Materialien. Mesoporöse Materialien (2 nm $<$ Porengröße $<$ 50 nm) sind grundsätzlich für ähnliche Anwendungen wie Zeolithe geeignet. Studien zeigen, dass mesoporöse Materialien auch als stationäre Phasen in der Hochleistungsflüssigchromatographie in Betracht gezogen werden können [2]. Auch hierarchische Strukturen, die mehrere Porositätsebenen miteinander verbinden und somit gleichzeitig Porengrößen auf der Mikro-, Meso- und teilweise sogar Makro-Skala (Porengröße $>$ 50 nm) aufweisen, wurden für verschiedenste Anwendungen entwickelt und werden z. B. in Form von Zeolith-basierten Filmen als Membranen in Separationsprozessen eingesetzt [2]. Die Porengröße und -verteilung sowie Form und Volumen der Hohlräume in porösen Materialien hängen dabei direkt mit ihrer Funktionalität zusammen. Sie bestimmen, ob die gewünschte Funktion in einer bestimmten Anwendung ausgeführt werden kann [2].

Nichtklassische Anwendungsbereiche von porösen Materialien umfassen z. B. den Einsatz als Kontrastmittel in der Medizin für die Magnet-Resonanz-Tomographie [2, 9]. Dünne Zeolith-Filme werden aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften als Isolatoren in Mikrochips in Betracht gezogen [2, 10, 11]. Auch der Einsatz von porösen Materialien als „Drug-Delivery“-Systeme wird entwickelt [12]. Weitere Anwendungen finden sich im Bereich der Sonnenenergie-Umwandlung, als Batterien, Halbleiter, chemische Sensoren, in der Datenspeicherung [4], als antimikrobielle

Filme [10] oder beim Einsatz im Umweltschutz [9], der Bioadsorption und -katalyse [13] und in der supramolekularen Chemie [14]. Ionische Flüssigkeiten wurden in poröse Silikate eingebunden, um sogenannte „Ionogele“ zu erzeugen, die aufgrund der besonderen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten bei räumlicher Beschränkung durch das Porensystem und hohen Leitfähigkeiten interessant sind [15–19]. Ein weiteres Beispiel für die Nutzung poröser Materialien als Wirtsmaterial ist der Zeolith-Farbstoff-Mikrolaser [2, 20, 21] oder das Studium topologischer Effekte in lebenden Systemen mittels Farbstoff-dotierter Zeolithe [22]. Dies zeigt, dass auch die Nutzung von porösen Materialien in der Photonik im Mittelpunkt des Interesses steht [1, 4, 9, 23–26].

Zeolithe können generell über einfache Ionenaustauschprozeduren mit Lanthanoidionen in lumineszente Materialien umgewandelt werden [23, 27]. Die Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoiden werden bereits seit einigen Jahrzehnten intensiv untersucht [27–29]. Herausstechende Eigenschaften der Lanthanoidlumineszenz sind die sehr schmalen Emissionsbanden, woraus eine sehr hohe Reinheit des emittierten Lichtes resultiert, und die langen, aus dem Paritätsverbot der $f-f$ -Übergänge resultierenden, Abklingzeiten. Die Emission der verschiedenen Lanthanoidionen deckt einen großen Spektralbereich vom ultravioletten (Gd^{3+} , Ce^{3+}), über den sichtbaren (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) bis hin zum nahen Infrarot-Bereich (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) ab. Die Farbe der Emission kann demzufolge durch sorgfältige Wahl des oder der Lanthanoidionen eingestellt werden [30, 31]. Die Anwendung von Lanthanoiden in ihrer Funktion als lumineszente Materialien ist vielfältig, angefangen bei z. B. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ bzw. Nd-dotiertem YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) als Leuchtmittel in Kathodenstrahlröhren bzw. aktives Material in Lasern, über Erbium-dotierte Glasfasern für die Telekommunikation bis hin zu lumineszierenden Lanthanoidkomplexen, die z. B. in der biomedizinischen Analyse eingesetzt werden [23, 24, 27, 30–35]. Weitere Anwendungsbereiche, für die Lanthanoid-dotierte Materialien von Interesse sind, sind LEDs, niedrig-Energie Szintillatoren und optische Datensicherung [23, 35]. Bei der Suche nach Beispielen für die Anwendung von Lanthanoiden als oder in lumineszenten Materialien, finden sich auch immer wieder Beispiele für poröse Materialien. Diese wurden mittels Lanthanoid-Inkorporation via Ionenaustausch oder dem Einbau von Lanthanoidkomplexen in die von dem porösen Material bereitgestellten Hohlräume zu lumineszenten Materialien umgewandelt [1, 7, 23–26]. Dabei können die optischen Eigenschaften über verschiedene Parameter, wie z. B. den Strukturtyp und das Si/Al-Verhältnis des Materials, sowie Co-Dotierung mit anderen Kationen oder die Beladung mit dem Lanthanoidion eingestellt werden [4].

Eine nicht zu unterschätzende Herausforderung beim Design lumineszenter Materialien, die Lanthanoidlumineszenz funktionalisieren, sind jedoch die geringe Absorptivität und die geringe Quantenausbeute von Lanthanoidionen. Die geringe Absorptivität hängt unmittelbar mit dem Paritätsverbot der $f-f$ -Übergänge zusammen, während die geringe Quantenausbeute auf die sehr effiziente strahlungslose Desaktivierung durch Kopplung mit OH-Schwingungen des Lösungsmittels zurückzuführen ist [28, 29]. Die schwache Absorption von Lanthanoidionen kann durch die Nutzung des sogenannten „Antennen“-Effektes umgangen werden. Dabei wird das Lanthanoidion mit einem lichtabsorbierenden Liganden komplexiert, welcher über gute Absorptionseigenschaften verfügt. Nun kann dieser mit Licht entsprechender Wellenlänge angeregt werden und diese Anregungsenergie auf das Lanthanoidion übertragen. Die Nutzung solcher Komplexe hat zudem den Vorteil, dass die Koordination nicht mehr ausschließlich über das Lösungsmittel erfolgt, was zu einer verminderten strahlungslosen Desaktivierung des Lanthanoidions führt und somit in einer erhöhten Quantenausbeute resultiert. Die Bandbreite der verwendeten Komplexe reicht

dabei von einfachen organischen Liganden (z. B. aromatische Carbonsäuren) über Porphyrine, Kryptate und andere Makrocyclen bis hin zu Dendrimeren [26, 30, 32, 36]. Die Einführung solcher Koordinationsverbindungen und supramolekularer Strukturen in poröse Materialien führte in den letzten Jahren zu regem Forschungsinteresse auf diesem Gebiet [14]. Eine große Zahl an Publikationen beschäftigt sich dabei mit mesoporösen Materialien als Wirtsstrukturen für organische Komplexe von Lanthanoidionen, z. B. geordnetem mesoporösen MCM-41, SBA-15 und MCM-48 [23, 37–57]. Als verwendete Liganden seien hier nur beispielhaft das 1,10-Phenanthrolin, 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradekan oder das 2-Thenoyltrifluoroacetone genannt. Kürzlich berichteten *Lunstroo et al.* über Lanthanoidkomplexe enthaltende lumineszente Ionogele [18, 19]. Allerdings führen konventionelle Liganden nicht immer zu inerten Komplexen, da Lanthanoidionen aufgrund ihrer Elektronenstruktur zur Bildung labiler Komplexe neigen. Dies führt zu einer Konkurrenz zwischen Lösungsmittel und Komplex um die Koordinationsstellen am Lanthanoidion. Um dieses Problem zu umgehen, kann anstatt eines Liganden als „Antenne“ auch das Lanthanoidion Ce^{3+} , welches erlaubte $f-d$ -Übergänge besitzt, genutzt werden [1, 24, 26]. Das Ce^{3+} überträgt genau wie der Ligand nach Anregung Energie auf das entsprechende Lanthanoidion.

Eine andere Möglichkeit, die Quantenausbeute von Lanthanoid-dotierten Zeolithen zu erhöhen, besteht darin, diese zu kalzinieren und somit das Wasser aus dem Porensystem zu entfernen [58, 59]. Allerdings ist auch bekannt, dass die meisten porösen Materialien schnellen, bereits durch die Luftfeuchtigkeit induzierten, Rehydratationsprozessen unterliegen [59–62]. Um diese Rehydratationsprozesse zu verhindern oder zumindest zu verlangsamen, können die Materialien durch Oberflächenmodifikationen hydrophober gemacht werden [63–65].

Doch Lanthanoidionen spielen in Kombination mit Zeolithen nicht nur hinsichtlich des potentiellen Einsatzes als lumineszente Materialien eine Rolle. Sie werden auch zur Untersuchung der Struktur von Zeolithen eingesetzt. So können Informationen über die Bindungsstellen, die lokale Umgebung und Verteilung der Ionen innerhalb des Zeoliths erhalten werden. Diese Informationen sind für ein tieferes Verständnis von Funktion und Aktivität derartiger Materialien notwendig [27]. Diese Lumineszenzuntersuchungen werden durch andere spektroskopische Verfahren, z. B. EXAFS- (*extended X-ray absorption fine structure*), EPR- (elektronenparamagnetische Resonanz) und Mößbauerspektroskopie ergänzt [27].

Die zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie ist dabei dank ihrer Multidimensionalität und Sensitivität eine sehr wertvolle Methode. Sie liefert Informationen über die Zeitabhängigkeit der Lumineszenz in Form von Abklingkurven sowie die spektrale Verteilung der Intensität in Form von Emissionsspektren. Die Kombination der zeitlichen und spektralen Informationen führt zu den sogenannten zeitaufgelösten Emissionsspektren (TRES – *time-resolved emission spectra*).

In dieser Arbeit hat die Anwendung von Lanthanoidionen, im Speziellen Eu^{3+} und Tb^{3+} , eine zweifache Bedeutung. Zum einen werden durch die Inkorporation von Lanthanoidionen in verschiedene, teils neuartige, poröse Wirtsgitter lumineszente Materialien erzeugt, welche hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften charakterisiert werden sollen. Zum anderen dienen die Lanthanoidionen als Sonde, um die Wechselwirkungen der Ionen mit diesen Materialien zu untersuchen. Dies ist in Hinblick auf potentielle Anwendungen wie z. B. Ionenaustauschreaktionen von Bedeutung.

Folgende Materialien bzw. Materialgruppen wurden im Zuge dieser Arbeit untersucht:

Mikroporöse Materialien: Zeolithe USY, BEA, MOR und ZSM-5 (Abschnitt 4.1)

Die verschiedenen Zeolithe liegen jeweils sowohl im oberflächenmodifizierten Zustand mit drei unterschiedlichen organischen Gruppen (Phenyl-, Vinyl-, Hexadecylrest) als auch im unmodifizierten Zustand vor.

Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien: Zeotile-1 und Zeogrid (Abschnitt 4.2)

Die beiden Hybridmaterialien sind hierarchisch aufgebaut und besitzen sowohl Meso- als auch Mikroporen. Sie liegen unmodifiziert und oberflächenmodifiziert (Hexadecylrest) mit jeweils verschiedenen Si/Al-Verhältnissen von 25 bis 150 vor.

Mesoporöse Silikate in Form von Silikamonolithen (Abschnitt 4.3)

Die mesoporösen Silikamonolithe wurden sowohl im feuchten als auch im getrockneten Zustand untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss von zwei verschiedenen Oberflächenmodifikationen (2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan und *N,N*-dimethyl-pyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl)-ammoniumiodid) im feuchten Zustand charakterisiert.

In Hinblick auf die untersuchten Materialien ergeben sich mehrere zentrale Fragestellungen:

1. Position der Ionen und ihre Wechselwirkung mit dem Wirtsmaterial:

- Wie sind die Lanthanoidionen im Material verteilt, welche Bindungsstellen besetzen sie und wie sieht die lokale Mikroumgebung der Ionen aus?
- Welchen Einfluss haben die Strukturparameter Gerüststruktur, Si/Al-Verhältnis und Oberflächenmodifikation auf die Verteilung der Ionen?
- Gibt es eine Wechselwirkung der Ionen mit der Oberflächenmodifikation und wenn ja, welcher Art ist diese?

2. Steuerung der Lumineszenzeigenschaften:

- Welchen Einfluss haben die Strukturparameter Gerüststruktur, Si/Al-Verhältnis und Oberflächenmodifikation auf die Lumineszenzeigenschaften?
- Gelingt es mittels der Oberflächenmodifikationen, Rehydratationsprozesse, die zum Sinken der Quantenausbeute führen, zu verhindern bzw. zu verlangsamen?

„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.“

Isaac Newton (* 1643, † 1727), engl. Physiker,
Mathematiker u. Astronom

2

Theoretische Grundlagen

2.1. Poröse Feststoffe

Poröse Feststoffe werden nach IUPAC-Definition in drei verschiedene Bereiche eingeteilt. Dabei wird die Porengröße genutzt, um eine Unterscheidung zwischen mikroporösen (Porengröße < 2 nm), mesoporösen ($2 \text{ nm} < \text{Porengröße} < 50$ nm) und makroporösen Materialien (Porengröße > 50 nm) zu treffen. Zu anorganischen makroporösen Feststoffen zählen vor allen Dingen poröse Gele und poröse Gläser [66], welche im Allgemeinen aufgrund ihrer amorphen Struktur sehr breite Porenverteilungen besitzen.

Mikroporöse Feststoffe umfassen vor allem die populäre Familie der Zeolithe und der zeolithähnlichen Materialien. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit einer definierten dreidimensionalen Gerüststruktur und somit sehr engen Porengrößenverteilungen [67, 68]. Allerdings limitiert die kleine Porengröße von Zeolithen ihre Anwendbarkeit (z. B. in der Katalyse) auf kleine Moleküle. Eine Alternative dazu bieten mesoporöse Feststoffe, welche größere Porendurchmesser und somit bessere Diffusionseigenschaften innerhalb des Porensystems bieten. Die Anwendbarkeit dieser Materialien leidet allerdings unter breiten Porengrößenverteilungen und der fehlenden Kristallinität der Porenwände. Mit der Entwicklung der sogenannten M41S-Materialien, insbesondere des Materials MCM-41, durch *Mobil Oil Research and Development* gelang die Verbindung von engen Porengrößenverteilungen mit großen Porendurchmessern [69–73]. Allerdings sind auch hier die Applikationsmöglichkeiten durch die amorphen Porenwände beschränkt. Eine Möglichkeit, diese Einschränkung zu umgehen, liegt in der Synthese von hierarchisch aufgebauten Materialien, welche mikro- und mesoporöse Strukturelemente miteinander verbinden (siehe Abschnitt 2.1.2) [74].

2.1.1. Zeolithe

2.1.1.1. Aufbau von Zeolithen

Das bereits erwähnte kristalline Alumosilikatgerüst von Zeolithen besteht aus TO_4 -Tetraedern, wobei das so genannte T-Atom Si oder Al sein kann. Einzelne TO_4 -Tetraeder werden über die Sauerstoffatome miteinander zu einem mikroporösen Gerüst verbunden. Das Einbinden von Al^{3+} führt aufgrund der Bindung zu vier Sauerstoffatomen zu einer negativen Ladung und erfordert somit Ladungsneutralisation durch ein zusätzliches, nicht zum Gerüst gehörendes (anorganisches oder organisches) Kation M^{m+} . Die Zeolithzusammensetzung kann man somit am Besten mit drei Komponenten, dem Kation M^{m+} , dem Gerüst und der sorbierten Wasserphase beschreiben.



Die für die Ladungsneutralität benötigten Kationen M^{m+} können mit anderen Ionen ausgetauscht werden. Dies führt zur vielfältigen Ionenaustausch-Chemie dieser Materialien. Während der Synthese sorbiertes Wasser sowie organische Kationen können durch thermische Behandlung bzw. Oxidation entfernt werden, um die Poren des Zeoliths zugänglich zu machen.

Die Anordnung der TO_4 -Tetraeder bestimmt die Gerüststruktur und bis heute sind 194 Gerüststrukturen mit jeweils einzigartiger Topologie bekannt. Die IZA (*International Zeolite Association*) ordnet jeder Gerüststruktur einen Drei-Buchstaben-Code zu (siehe auch Tabelle 2.1) [75].

Tab. 2.1.: Nomenklatur ausgewählter Zeolithgerüste [67, 75]

IZA-Code	Beispiele	typisches Si/Al-Verhältnis
BEA	B eta, NU-2	10.0
FAU	F aujasit, X, Y	2.5
MFI	ZSM-5 (Zeolite Socony M obil- f ive), NU-4	> 15.0
MOR	M ordenit	5.0

Die verschiedenen Zeolithgerüste werden durch einzelne Bausteine zusammengesetzt. Abbildung 2.1 zeigt die vier für die nachfolgend vorgestellten Zeolithstrukturen wichtigsten Bausteine. Die Nomenklatur gibt dabei die Zusammensetzung in [Ringgröße^{Anzahl der Ringe}] an. Zu den wichtigsten Bausteinen zählen (**A**) die vier 5-Ring-Einheit [5^4], (**B**) die Pentasil-Einheit [5^8], (**C**) das hexagonale Prisma (oder auch Doppel-6-Ring) [4^66^2] und (**D**) die Sodalith-Einheit [4^66^8], welche auch als β -Käfig bekannt ist.

Die Zeolithkanäle und damit auch die Porengröße werden dadurch bestimmt, wie viele T-Atome zur Bildung des Ringes aus diesen Atomen beitragen. Porenöffnungen können aus 6-, 8-, 9-, 10-, 12-, 14-, 18- oder 20-gliedrigen Ringen bestehen. Tabelle 2.2 zeigt effektive Porenweiten exemplarisch für kleine (8-Ring), mittlere (10-Ring) und große (12-Ring) Porenöffnungen.

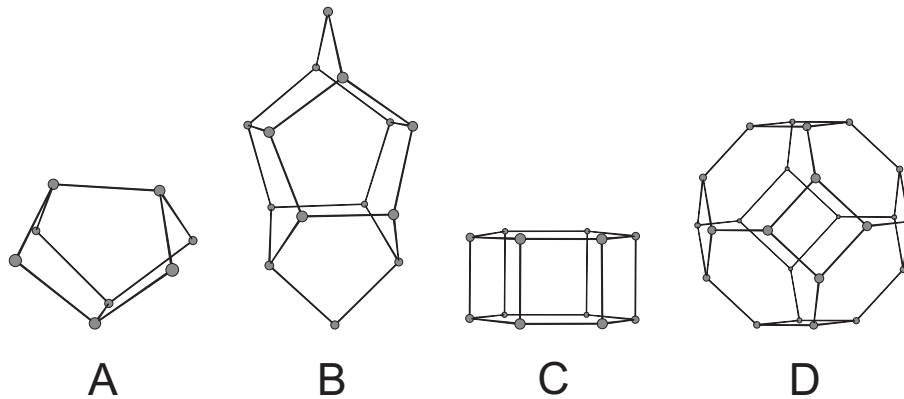


Abb. 2.1.: Verschiedene Zeolith-Bausteine: **(A)** vier 5-Ring-Einheit [5^4], **(B)** Pentasil-Einheit [5^8], **(C)** Doppel-6-Ring (hexagonales Prisma) [$4^6 6^2$], **(D)** Sodalith-Einheit (β -Käfig) [$4^6 6^8$]. Die Zahlen in den eckigen Klammern geben die Zusammensetzung des Bausteins in [Ringgröße^{Anzahl der Ringe}] an. Die grauen Punkte sind T-Atome. Die schwarzen Linien stellen die entsprechenden Sauerstoffbrücken dar.

Tab. 2.2.: Effektive Porenweiten für Ringe verschiedener Größe [4, 67]

Ringgröße	Zahl der T-Atome	effektive Porenweite
klein	8	ca. 4.1 Å
mittel	10	ca. 5.5 Å
groß	12	ca. 7.4 Å

Das bereits in Tabelle 2.1 aufgeführte Si/Al-Verhältnis ist ein wesentlicher Strukturparameter eines Zeoliths, bestimmt somit die makroskopischen Eigenschaften und kann von $\text{Si}/\text{Al} = 1$ bis zu $\text{Si}/\text{Al} = \infty$ reichen. Ein Si/Al -Verhältnis < 1 kann deswegen nicht erreicht werden, da dies zu elektrostatischer Abstoßung der negativ geladenen Al-Atome zwischen zwei direkt verbundenen AlO_4 -Tetraedern führen würde (*Löwenstein-Regel*). Generell kann man die verschiedenen erreichbaren Si/Al-Verhältnisse in vier Gruppen einteilen (s. Tab. 2.3).

Tab. 2.3.: Si/Al-Verhältnisse und korrespondierende Eigenschaften [10]

Si/Al	Eigenschaften
1 ... 2	hydrophil, säurelöslich, hohe Ionenaustauschkapazität
2 ... 50	
50 ... ∞	
∞	hydrophob, säurestabil, keine Ionenaustauschkapazität

2.1.1.2. FAU – Faujasit

Das Faujasit-Gerüst, das man unter anderem auch im Zeolith Y oder im ultra-stabilen Zeolith Y (USY) findet, besteht aus Sodalith-Käfigen, welche (wie Kohlenstoff in Diamant) tetraedrisch über Doppel-6-Ringe (hexagonales Prisma) miteinander verbunden sind. Der Raum, der dadurch von sechs Sodalith-Einheiten und sechs Doppel-6-Ringen umspannt wird, wird als „Superkäfig“

bezeichnet, der vier tetraedrisch orientierte 12-gliedrige Porenöffnungen und einen Durchmesser von ca. 12 \AA besitzt (s. Abb. 2.2). Die Porenöffnungen der Superkäfte ($\varnothing \approx 7.5 \text{ \AA}$) sind für das Bilden des dreidimensionalen Kanalsystems verantwortlich.

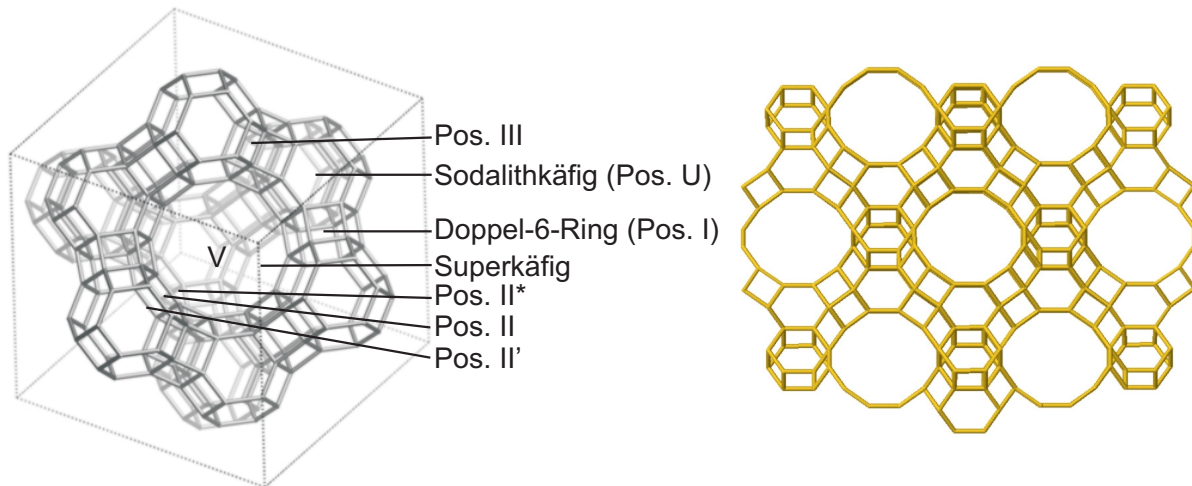


Abb. 2.2.: Struktur von FAU mit **[links]** Blick in den Superkäfig und **[rechts]** entlang der durch die Superkäfte gebildeten Cavitäten [75]. Für eine nähere Erläuterung der einzelnen Positionen siehe Tabelle 2.4.

Die dreidimensionale kristalline Struktur bietet verschiedenste Aufenthaltsplätze für Kationen. Tabelle 2.4 zeigt eine Übersicht über einige dieser Positionen.

Tab. 2.4.: Positionen für Kationen im FAU-Gerüst [76–78]

Bezeichnung	Position
I	Zentrum des hexagonalen Prismas
I'	Zentrum des 6-Ringes zwischen Sodalithkäfig und hexagonalem Prisma
II	Zentrum des 6-Ringes zwischen Superkäfig und Sodalithkäfig
II'	siehe II, aber in Richtung Sodalithkäfig verschoben
II*	siehe II, aber in Richtung Superkäfig verschoben
III	Superkäfig, nahe eines Sodalithkäfig-4-Ringes
V	nahe des Zentrums des zwei Superkäfte verbindenden 12-Ringes
U	Zentrum des Sodalithkäfiges

2.1.1.3. BEA – Zeolith Beta

Zeolith Beta besitzt ein ungeordnetes Grundgerüst. Vier $[5^4]$ -Einheiten werden über zusätzliche 4-Ringe miteinander verbunden, wodurch ein 12-Ring erzeugt wird. Die so erzeugten Schichten werden gegeneinander verdreht (im oder gegen den Uhrzeigersinn) übereinander gestapelt, wodurch ein ungeordnetes dreidimensionales Kanalnetzwerk mit elliptischen 12-Ring-Öffnungen, die einen Durchmesser von ca. 6.7 \AA haben [79], entsteht (s. Abb. 2.3).

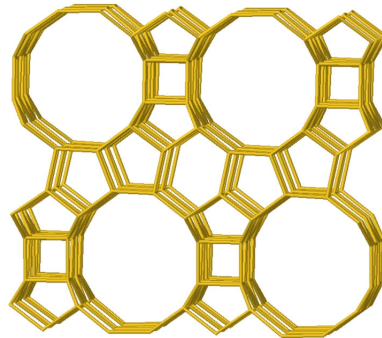


Abb. 2.3.: Das BEA-Gerüst mit Blick in die 12-Ring-Kanäle [75].

2.1.1.4. MOR – Mordenit

Das MOR-Gerüst besteht aus $[5^4]$ -Einheiten, die über ihre Ränder direkt zu Ketten verbunden sind. Diese Ketten werden wiederum mit ihren Spiegelbildern über Sauerstoffbrücken zu Schichten verknüpft. Übereinandergelagerte sauerstoffverbrückte Schichten bilden ovale 12- und 8-Ring-Kanäle (s. Abb. 2.4). Die 12-Ring-Kanäle besitzen einen Durchmesser von ca. 6.5 \AA , die 8-Ring-Kanäle sind ca. 5.7 \AA breit und 2.6 \AA hoch. Die einzelnen Kanäle sind nicht über größere Cavitäten miteinander verknüpft, so dass nur sehr begrenzte Übergänge von einem Kanal zum anderen möglich sind, was effektiv zu einem eindimensionalen Kanalsystem führt.

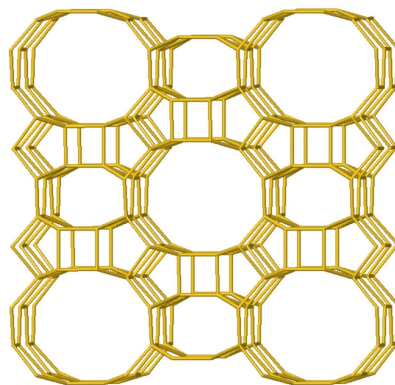


Abb. 2.4.: Das MOR-Gerüst mit Blick in die 12- und 8-Ring-Kanäle [75].

2.1.1.5. MFI – Zeolith ZSM-5

Das Gerüst von ZSM-5 kann mit $[5^4]$ - oder Pentasil-Einheiten $[5^8]$ beschrieben werden. Die $[5^8]$ -Einheiten werden zu Pentasilketten verknüpft, welche mit einer gespiegelten Pentasilkette über Sauerstoffbrücken verknüpft werden. Durch das Stapeln dieser so erzeugten einzelnen Schichten werden gerade verlaufende 6- und 10-Ring-Kanäle parallel zur Stapelrichtung gebildet. Senkrecht dazu verlaufen sinusoidale 10-Ring-Kanäle, welche die parallel verlaufenden 10-Ring-Kanäle miteinander verbinden. Dadurch wird ein dreidimensionales Kanalnetzwerk mit Porenöffnungen von ca. 5.4 \AA Durchmesser gebildet.

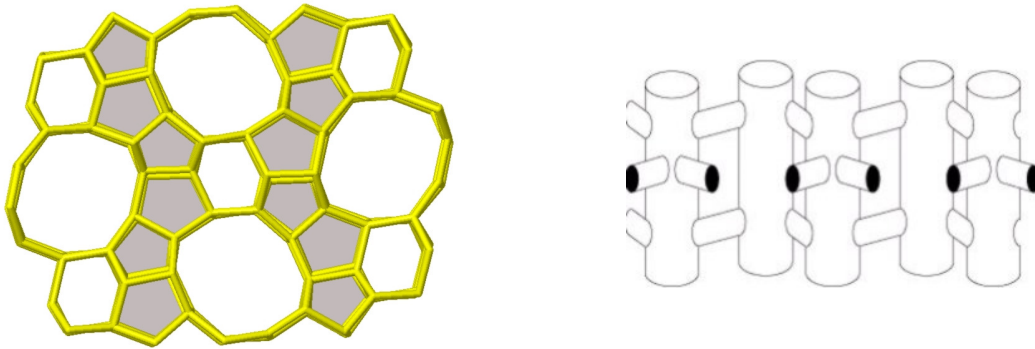


Abb. 2.5.: [links] Das MFI-Gerüst mit Blick in die parallelen 10-Ring-Kanäle und [rechts] eine schematische Darstellung des Kanalnetzwerks, wobei die parallelen 10-Ring-Kanäle senkrecht verlaufen [75]. Pentasilketten sind grau hinterlegt.

2.1.2. Hierarchische mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien

Um die Diffusionswege in Mikroporen zu verkürzen, wurden hierarchische Systeme entwickelt. Hierarchische Materialien verbinden mehrere Ebenen von Porosität miteinander und werden somit durch die Zahl dieser Ebenen und ihrer individuellen Geometrie definiert. Das primäre Ziel ist es, die katalytischen Eigenschaften von Mikroporen mit den Diffusionseigenschaften von zusätzlichen größeren Poren zu verbinden.

Der Ansatz von *Martens et al.* nutzt zu diesem Zweck zeolithische Bauteile, sogenannte *nanoslabs* [74]. Diese $1.3 \text{ nm} \times 4.0 \text{ nm} \times 4.0 \text{ nm}$ großen Zeolithbausteine vom MFI-Typ können je nach Reaktionsbedingungen auf verschiedene Art und Weise verknüpft werden. Zwei Möglichkeiten der Anordnung der *nanoslabs* zeigt Abbildung 2.6.

Im ersten auf diese Weise erzeugten Material, Zeogrid (ZG), sind die *nanoslabs* in mehreren Lagen übereinander angeordnet. Durch die zufällige Verknüpfung der einzelnen *nanoslabs* entstehen freie Stellen, die für die Mesoporosität verantwortlich sind und den Zugang zu den Zeolithporen der *nanoslabs* ermöglichen.

Eine andere Klasse hierarchischer Materialien die durch Verknüpfung der *nanoslabs* dargestellt wurde, sind die Zeotile (ZT). In ihnen sind die *nanoslabs* nicht wie beim Zeogrid in Lagen übereinander angeordnet, sondern über Ecken, Kanten und teilweise Flächen miteinander verknüpft. Dadurch wird eine sehr hohe mesostrukturelle Ordnung erreicht.

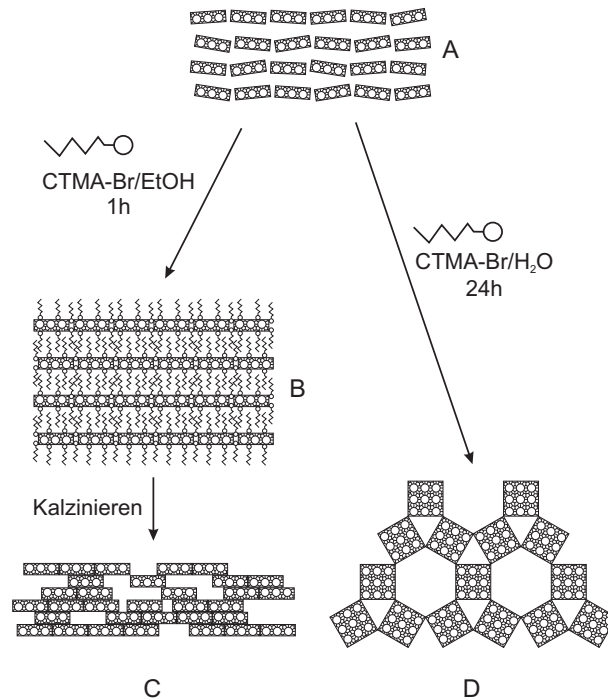


Abb. 2.6.: Verknüpfungsmöglichkeiten von *nanoslabs*: Die geordnete Flüssigphase von *nanoslabs* (A) kann durch Behandlung mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTMA-Br) in EtOH zu einer Komposit-Flüssigphase (B) und mittels anschließender Kalzinierung zu Zeogrid (ZG) (C) verknüpft werden. Alternativ kann durch Behandlung mit CTMA-Br in Wasser das Material Zeotile-1 (ZT1) (D) erhalten werden [74].

2.1.3. Übersicht

Tabelle 2.5 zeigt zusammenfassend eine Übersicht über die wichtigsten Strukturmerkmale der untersuchten Materialien.

Tab. 2.5.: Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Materialien

Bezeichnung	Material- typ ^a	Ring- größe ^b	Porengröße in Å	Strukturelle Besonderheiten ^c
USY	mikro	12	7.5	3d Netzwerk, Superkäfige
BEA	mikro	12	6.7	3d ungeordnetes Netzwerk
MOR	mikro	12	6.5	1d Netzwerk
ZSM-5	mikro	10	5.4	3d Netzwerk, sinusoidal verlaufenden Kanäle
Zeogrid	hybrid	–	15	Schichtstruktur
Zeotile-1	hybrid	–	20–25	Strukturbildung durch eckenverknüpfte Bausteine
Monolith F	meso	–	62	amorphes Material
Monolith Pi	meso	–	173	amorphes Material

^a mikro – mikroporös, hybrid – mikroporös-mesoporös, meso – mesoporös

^b des strukturgebenden Kanals

^c 3d – dreidimensional, 1d – eindimensional

2.2. Lanthanoide

Lanthan und die folgenden 14 Elemente (Ordnungszahlen 57 bis 71) werden als Lanthanoide (Ln) bezeichnet [80–82]. Andere gebräuchliche Bezeichnungen sind Seltenerdmetalle bzw. Seltene Erden. Mit Ausnahme des Lanthans (Elektronenkonfiguration [Xe] $5d^1 6s^2$) werden ausgehend von der Elektronenkonfiguration [Xe] $6s^2$ zuerst die $4f$ -Niveaus mit Elektronen besetzt, wobei jedoch halbgefüllte ($4f^7$) und vollständig gefüllte ($4f^{14}$) $4f$ -Unterschalen bevorzugt werden. Dabei führt das Auffüllen der drittäußersten Schale dazu, dass die $4f$ -Elektronen nur in geringem Maße an der Bindungsbildung beteiligt sind, was sich in einem sehr ähnlichen chemischen Verhalten der Lanthanoide untereinander äußert. Die bevorzugte Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +III (Ausnahme: Ce^{4+}) [80]. Mit zunehmender Ordnungszahl nehmen die Ionenradien der Ln(III)-Ionen aufgrund der schrittweisen Zunahme der Kernladung kontinuierlich ab (Lanthanoidenkontraktion). Die regelmäßige Änderung einiger Eigenschaften der Lanthanoide (Hydratationsenthalpie, Löslichkeit, Basizität etc.) ist zumeist auf die Lanthanoidenkontraktion zurückzuführen. Die Lanthanoid-Ionen bevorzugen als Koordinationspartner $O > N > S$ für neutrale Liganden in der gegebenen Reihenfolge [82, 83]. Negativ geladene Elektronendonoren werden als Koordinationspartner bevorzugt. Koordinationszahlen für Lanthanoide im festen Zustand bzw. in Lösung liegen im Bereich von 6 bis 12, wobei 8 und 9 die zumeist Üblichen sind [83]. In Abwesenheit sehr starker Liganden wurde eine mittlere Hydratationszahl von Europium(III) und Terbium(III) in Wasser zwischen 8 und 9 bestimmt [28].

Aufgrund der optischen Eigenschaften der Ln(III)-Ionen ist optische Spektroskopie eine wichtige Methode, um die Koordinationschemie dieser Ionen in Lösung zu studieren [81, 83–85].

2.2.1. Absorptions- und Emissionseigenschaften von Ln(III)-Ionen

Durch das Abschirmen der $4f$ -Orbitale durch die außen liegenden gefüllten $5s^2 5p^6$ -Orbitale der Xenon-Konfiguration werden die spektralen Eigenschaften der Ln(III)-Ionen nur geringfügig durch externe Einflüsse von Liganden beeinflusst [81, 86]. Daraus resultieren sehr schmale $f \rightarrow f$ -Absorptions- und Emissionsbanden im Vergleich zu den breiten $d \rightarrow d$ -Banden der d -Metalle. Die unterschiedlichen $f \rightarrow f$ -Übergänge resultieren aus einer Aufspaltung der $4f^n$ -Elektronenkonfiguration durch elektrostatische Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in verschiedene *Terme* mit unterschiedlichem Gesamtbahndrehimpuls L und/oder Gesamtspin S (Aufspaltung $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Durch die Kopplung von Gesamtspin und Gesamtbahndrehimpuls (Spin-Bahn-Kopplung) zum Gesamtdrehimpuls J erfolgt eine weitere Aufspaltung in *spektroskopische Terme* (J -Aufspaltung, $\approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Abbildung 2.7 zeigt dies am Beispiel des Termschemas von Europium(III). Zusätzlich zu der in Abbildung 2.7 gezeigten Aufspaltung können die J -Terme durch ein Ligandenfeld nochmals in $2J+1$ Terme aufgespalten werden (*Stark*-Aufspaltung, $\approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [86].

Da sich die Parität bei $f \rightarrow f$ -Übergängen (elektrische Dipol-Übergänge) nicht ändert, sind diese *Laporte*-verboten (Paritätsverbot), was sich in sehr kleinen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon < 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und relativ langen Abklingzeiten τ (μs bis ms) äußert [81]. Damit unterscheiden sich die Lanthanoide wesentlich von organischen Chromophoren ($\epsilon > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, τ im Bereich von ns). Die Intensitäten der $f \rightarrow f$ -Absorptionsspektren können durch die Judd-Ofelt-Theorie interpretiert werden [87, 88]. Durch das Mischen von Ligandenschwingungen oder angeregten Zuständen entgegengesetzter Parität in die $4f^n$ -Elektronenkonfiguration kann das Paritätsver-

bot gelockert werden [89] und man spricht von erzwungenen elektrischen Dipolübergängen. Die Auswahlregeln für elektrische und magnetische Dipol-Übergänge zeigt Tabelle 2.6 [30].

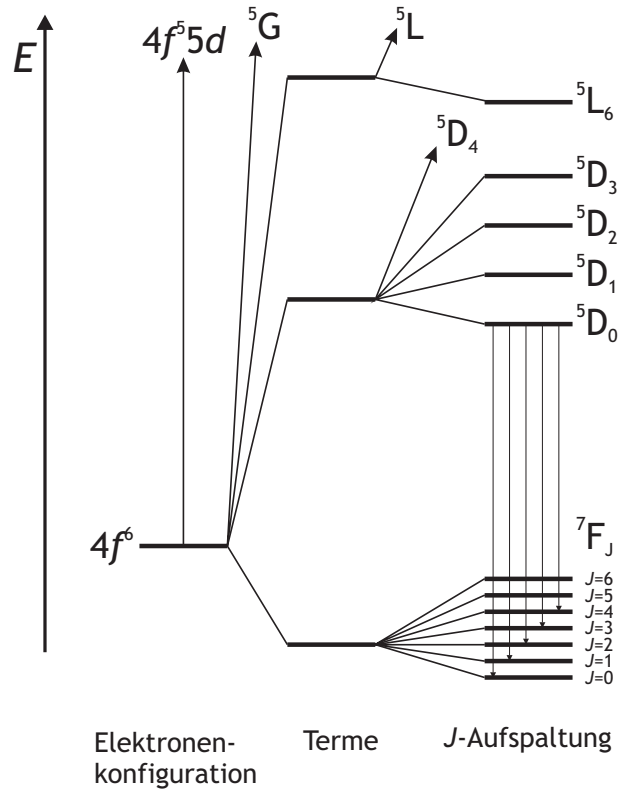


Abb. 2.7.: Termschema von Europium(III)

Tab. 2.6.: Auswahlregeln für $f \rightarrow f$ -Übergänge

Dipol-Übergang	ΔS	ΔL	ΔJ^a
elektrisch	0	≤ 6	$\leq 6^b$
magnetisch	0	0	$0, \pm 1$

^a Übergänge zwischen Zuständen mit jeweils $J=0$ sind grundsätzlich verboten

^b = 2, 4, 6, wenn für einen der beteiligten Zustände $J=0$

Die in Bezug auf ihre Lumineszenz prominentesten Vertreter der Lanthanoide sind Europium(III) und Terbium(III). Zusätzlich zeigen nur Samarium(III) und Dysprosium(III) bei Raumtemperatur bemerkenswerte Lumineszenz. Abbildung 2.8 zeigt einen Ausschnitt der Lumineszenzanregungs- und -emissionsspektren von Europium(III) und Terbium(III) in Wasser.

Die Lumineszenzquantenausbeute Φ und somit die Lumineszenzabklingzeit τ von Lanthanoiden in Lösung hängen maßgeblich von der ersten Koordinationssphäre des Ions ab, wobei sowohl die Art als auch die Zahl und geometrische Anordnung der Liganden eine Rolle spielen [90, 91]. Die Lumineszenz von Ln(III)-Ionen wird insbesondere sehr stark durch OH-Oszillatoren (und auch CH-Oszillatoren) in der ersten Koordinationssphäre gelöscht [92]. Es zeigte sich bei Untersuchungen der Lumineszenzabklingzeiten von Terbium(III) und Europium(III) in H_2O ,

D₂O und Mischungen der beiden Lösungsmittel, dass die Stärke der Löschung proportional zur Zahl der OH-Oszillatoren in der ersten Koordinationssphäre ist [92–95]. *Kropp* und *Windsor* konnten auch zeigen, dass der Austausch von Lösungsmittelmolekülen in der ersten Koordinationssphäre sehr schnell erfolgt ($k \approx 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$), weswegen für die Lumineszenz der Ln(III)-Ionen in H₂O/D₂O-Mischungen eine Kinetik erster Ordnung gefunden wurde [91]. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass in Lösung nur eine mittlere Koordinationssphäre beobachtet werden kann.

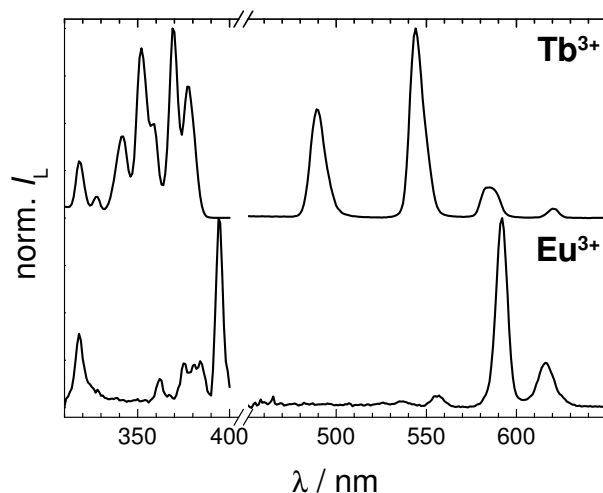


Abb. 2.8.: Anregungs- und Emissionsspektren von Eu(III) und Tb(III) in Wasser

Zwar wird die Lumineszenz von Ln(III)-Ionen im Gegensatz zu organischen Molekülen nicht durch Sauerstoff gelöscht [91, 92], in wässriger Lösung jedoch können die angeregten Zustände einiger Ln(III)-Ionen sehr effektiv durch die OH-Schwingungen des Wassers desaktiviert werden. Dabei wird für Europium(III) und Terbium(III) der Energietransfer auf einzelne OH-Schwingungsmoden bzw. deren höher angeregte Zustände als wichtigster Mechanismus angesehen [89, 96]. Für die Desaktivierung des energetisch niedrigsten lumineszierenden Zustandes (Europium: 5D_0 , $\Delta E({}^5D_0 - {}^7F_6) \approx 12200 \text{ cm}^{-1}$; Terbium: 5D_4 , $\Delta E({}^5D_4 - {}^7F_0) \approx 14800 \text{ cm}^{-1}$) durch die fundamentale OH-Schwingungsmode ($\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$) werden entsprechend 4 (Europium) bzw. 5 (Terbium) Schwingungsquanten benötigt. Aufgrund der niedrigeren Schwingungsfrequenz der OD-Schwingungsmode ($\tilde{\nu}(\text{OD}) = 2520 \text{ cm}^{-1}$) ist die strahlungslose Desaktivierung in D₂O sehr viel schwächer ausgeprägt [28, 96]. Veranschaulicht wird dies noch einmal durch die in Tabelle 2.7 für Europium(III) und Terbium(III) gezeigten Abklingzeiten τ in H₂O und D₂O.

Tab. 2.7.: Lumineszenzabklingzeiten von Europium(III) und Terbium(III)

Ln ³⁺	Lösungsmittel	$\tau / \mu\text{s}$	Literatur
Tb ³⁺	H ₂ O	390–470	[28, 29, 81, 92, 93]
	D ₂ O	1000–4100	[29, 92, 93]
Eu ³⁺	H ₂ O	100–110	[28, 29, 81, 86, 92]
	D ₂ O	1900–4100	[29, 86, 92]

Ausgehend von den oben aufgeführten Beobachtungen wurde durch *Horrocks et al.* das Kon-

zept dahingehend erweitert, die Zahl der koordinierenden Wassermoleküle $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ausgehend von der Abklingzeit τ zu bestimmen [29, 94, 95, 97–99]. Den generellen Zusammenhang zwischen $N_{\text{H}_2\text{O}}$ und der Abklingzeit τ zeigt Gleichung 2.1:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha_{\text{Ln}^{3+}} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (2.1)$$

$\alpha_{\text{Ln}^{3+}}$ ist eine empirisch für jedes Ln(III)-Ion separat bestimmte Konstante, die für Europium(III) mit $\alpha_{\text{Eu}^{3+}} = 1.05$ ms und für Terbium(III) mit $\alpha_{\text{Tb}^{3+}} = 4.2$ ms angegeben wird, für den Fall, dass τ und $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ in ms gegeben sind [29]. $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ ist die Abklingzeit des Ln(III)-Ions in reinem D_2O .

Terbium(III) Die Terbium(III)-Emission wird aus dem $^5\text{D}_4$ -Zustand in die $^7\text{F}_{6,5,4,3,2,1,0}$ -Zustände beobachtet, der intensivste Übergang ist der $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ -Übergang bei 545 nm. Tabelle 2.8 zeigt charakteristische Übergänge in Terbium(III) und ihre Abhängigkeit bezüglich Intensität und Struktur von der Ligandenumgebung. An dieser Stelle ist zu beachten, dass die einzelnen Übergänge zwar sensitiv auf die Ligandenumgebung reagieren, allerdings kein *hypersensitives* Verhalten zeigen, wie es z. B. bei Europium(III) der Fall ist [83].

Tab. 2.8.: Charakteristische Eigenschaften einzelner Terbium-Emissionsbanden [83]

Übergang	spektrale Position	Abhängigkeit der I_L von der Koordinationsumgebung
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	490 nm	moderat
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	545 nm	gering, Übergang zeigt Feinstruktur
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	586 nm	moderat
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$	622 nm	gering, Übergang zeigt Feinstruktur
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$	650 nm	moderat

Europium(III) Die Europium(III)-Lumineszenz erfolgt bevorzugt aus dem $^5\text{D}_0$ -Zustand, wobei jedoch auch Lumineszenz aus den höheren $^5\text{D}_{1,2,3}$ -Zuständen beobachtet werden kann [89, 100]. Die Übergänge erfolgen in die $^7\text{F}_{0,1,2,3,4,5,6}$ -Zustände des elektronischen Grundzustands. Die Auswahlregeln für erzwungene elektrische Dipol-Übergänge erlauben die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$ -Übergänge und für magnetische Dipol-Übergänge den $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang. Die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,3,5}$ -Übergänge sind streng verboten. Dass sie trotzdem in Europium(III)-Spektren, allerdings mit einer sehr geringen Intensität, auftreten, wird normalerweise durch „*J*-mixing“ erklärt, bei dem sich Intensität aus anderen Übergängen „geborgt“ wird [89]. Die $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$ -Übergänge dominieren das Lumineszenzspektrum bezüglich der Intensität in Verbindungen ohne Inversionssymmetrie, während sie in Verbindungen mit einem Symmetriezentrum sehr schwach ausgeprägt sind.

Da die einzelnen Übergänge sehr spezifisch auf Änderungen in der Koordinationssphäre reagieren, können diese genutzt werden, um Informationen über Komplexgeometrien zu erhalten [29, 81, 89]. Aufgrund der Tatsache, dass der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergang durch das Ligandenfeld nicht weiter aufgespalten wird, kann aus der Zahl der energetisch verschiedenen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergänge die Zahl der verschiedenen Komplexe in einer Probe bestimmt werden. Der hy-

persensitive ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang (elektrischer Dipol-Übergang) ändert seine Intensität je nach Beschaffenheit der Koordinationssphäre. Im Fall der Hypersensitivität reagiert die Oszillatorstärke und damit die Intensität des entsprechenden Übergangs stärker auf Veränderungen in der Koordinationssphäre als andere (nicht hypersensitive) elektrische Dipol-Übergänge, z. B. die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{4,6}$ -Übergänge [101]. Die Intensität des magnetischen Dipolübergangs (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) wird durch die Koordinationssphäre nicht beeinflusst. Dies ermöglicht es, die Intensität dieses Übergangs als Spektrum-interne Referenz zu nutzen. So wird das sogenannte Asymmetrie-Verhältnis R definiert (Gleichung 2.2) [29].

$$R = \frac{I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}}{I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}} \quad (2.2)$$

$I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}$ und $I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}$ sind die integrierten Intensitäten der in den Indizes angegebenen Übergänge. Der Wert von R ist wesentlich von der Symmetrie abhängig. In Wasser finden sich Werte von $R \approx 0.36$ [102]. Werte von $R \approx 10$ für Komplexe mit geringer Symmetrie sind nicht ungewöhnlich [29].

Tabelle 2.9 zeigt eine Übersicht einzelner emissiver Übergänge des Europium(III)-Ions, ihre spektrale Lage und Besonderheiten bezüglich ihrer Eigenschaften.

Tab. 2.9.: Charakteristische Eigenschaften einzelner Europium-Emissionsbanden [83]

Übergang	spektrale Position	Besonderheiten
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	579 nm	nicht aufgespaltener Übergang
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	592 nm	stark magnetischer Dipol-Charakter
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	616 nm	hypersensitiver Übergang
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650 nm	sehr schwach ausgeprägter Übergang
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	700 nm	Intensität und Struktur sensitiv für Koordinationsumgebung

2.2.2. Inter-Lanthanoid-Energietransfer

Zusätzlich zu Energietransferprozessen zwischen einem Ligand und einem Ln(III)-Ion (Antenneneffekt, siehe z. B. [103]) können auch Energietransferprozesse zwischen Lanthanoidionen beobachtet werden, z. B. in anorganischen Feststoffen [104–106]. Generell wird dabei als Mechanismus der Resonanz-Energie-Transfer nach *Förster* (siehe Abschnitt 2.3) angeführt [104–108]. Allerdings können sehr kleine Abstände zwischen Donor- und Akzeptor-Ion auch zur Bevorzugung des Austausch-Mechanismus nach *Dexter* führen [109]. Als Donor-Ionen werden häufig Europium(III) und Terbium(III), als Akzeptor-Ionen verschiedene andere Ln(III)-Ionen (z. B. Neodym(III)) eingesetzt. Die Bestimmung der Energietransfereffizienz Φ_{ET} ermöglicht die Bestimmung von Abständen auf molekularer Ebene und somit z. B. die Analyse der Struktur von Proteinen [97, 98, 108].

2.3. Resonanz-Energie-Transfer (RET)

Resonanz-Energie-Transfer (RET), allgemein als *Förster*- oder Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) oder für den speziellen Fall der Lanthanoide als Lumineszenz-Resonanz-Energie-Transfer (LRET) bekannt, ist ein weit verbreitetes Instrument in den Polymerwissenschaften, Biochemie, medizinischer Diagnostik und optischen Abbildungstechniken. Die mittels RET bearbeiteten Fragestellungen beziehen sich unter anderem auf DNA- und RNA-Analyse, Analyse von Proteinstrukturen und -wechselwirkungen mit z. B. Zellwänden oder Nukleinsäuren, Diffusion, Mikroskopie und das Verfolgen von dynamischen Prozessen, wie z. B. Faltungsprozessen [110–112]. Die Anwendbarkeit von RET bei diesen Fragestellungen basiert auf den für RET günstigen Abständen (typischerweise im Bereich von 20 Å – 100 Å), welche im Bereich der Größe eines Proteins oder der Stärke einer Membran liegen. Hinzu kommt der Vorteil, dass RET bei bekannten optischen Eigenschaften der beteiligten Fluorophore vorhergesagt werden kann. Dies führt dazu, dass die meistgenutzte Anwendung von RET die Bestimmung von Abständen auf molekularer Ebene im Bereich von einigen Å bis zu 10 nm ist, woher auch der Begriff „spectroscopic ruler“ (spektroskopisches Lineal) stammt [110, 111, 113].

RET ist ein nicht-strahlender Prozess, bei dem ein Donor D im angeregten Zustand (indiziert durch ein *) mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ET} Energie auf einen sich im Grundzustand befindenden Akzeptor A überträgt [32, 110–112, 114]:



Nichtstrahlender Energietransfer erfordert eine Interaktion zwischen D und A und tritt auf, wenn das Emissionsspektrum von D mit dem Absorptionsspektrum von A überlappt, so dass es korrespondierende vibronische Übergänge in D und A mit der gleichen Energie E gibt. Solche Übergänge werden als resonant bezeichnet [114]. Die erforderlichen Interaktionsmechanismen von D und A können unterschiedlicher Natur sein. Coulombwechselwirkungen beruhen auf weitreichenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (*Förster*-Mechanismus), während Elektronen-Austausch-Mechanismen (*Dexter*-Mechanismus) auf Orbital-Orbital-Wechselwirkungen beruhen und deswegen nur sehr kurzreichweitig sind.

Der bereits erwähnte Überlapp des Emissionsspektrums des Donors D mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors A ist ein wesentlicher Parameter bei Energie-Transfer-Prozessen. Quantifiziert wird dieser Überlapp mittels des Überlappungsintegrals J , welches der integrierte Überlapp des experimentellen Absorptionsspektrums $\epsilon_A(\tilde{\nu})$ von A und des Emissionsspektrums $I_D(\tilde{\nu})$ von D ist:

$$J \equiv \int_0^{\infty} I_D(\tilde{\nu}) \cdot \epsilon_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

2.3.1. Austausch-Mechanismus (*Dexter*-Mechanismus)

Voraussetzung für einen Elektronen-Austausch zwischen D^* und A ist das Überlappen der entsprechenden Orbitale. Dabei nimmt die Überlappung exponentiell mit dem Abstand zwischen den

Orbitalen ab. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{ET}}^{\text{Ex}}$ des Austausch-Mechanismus sinkt demzufolge exponentiell mit dem Abstand r_{DA} zwischen D und A [114, 115]:

$$k_{\text{ET}}^{\text{Ex}} = \frac{2\pi}{h} \cdot K \cdot J \cdot \exp\left(\frac{-2r_{\text{DA}}}{L_{\text{B}}}\right) \quad (2.5)$$

Dabei ist L_{B} der mittlere Bohr-Radius und K eine Konstante, welche die für das untersuchte D–A-Paar spezifischen Orbitalwechselwirkungen charakterisiert. Das Überlappungsintegral J kann nach Gleichung 2.6 berechnet werden, wobei zu beachten ist, dass sowohl die Fläche des Emissionsspektrums $I_{\text{D}}(\tilde{\nu})$ als auch des Absorptionsspektrums $\epsilon_{\text{A}}(\tilde{\nu})$ auf 1 normiert sind (Gleichung 2.7).

$$J = \int_0^{\infty} I_{\text{D}}(\tilde{\nu}) \cdot \frac{\epsilon_{\text{A}}(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4} d\tilde{\nu} \quad (2.6)$$

$$\int_0^{\infty} I_{\text{D}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \int_0^{\infty} \epsilon_{\text{A}}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1 \quad (2.7)$$

2.3.2. Coulomb-Mechanismus (*Förster-Mechanismus*)

Förster entwickelte folgende Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{RET} des RET über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vom D–A-Abstand r_{DA} ausgehend von sowohl klassischen als auch quantenmechanischen Betrachtungsweisen [116–122]:

$$k_{\text{RET}} = \frac{1}{\tau_{\text{D}}} \left(\frac{R_0}{r_{\text{DA}}}\right)^6 \quad (2.8)$$

τ_{D} ist die Abklingzeit des Donors in Abwesenheit des Akzeptors. Der Försterradius oder auch kritischer Transferradius R_0 ist der Abstand zwischen D und A, bei dem die Effizienz des Energietransfers 50% beträgt, was bedeutet, dass k_{RET} genauso groß ist wie die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller anderen Desaktivierungsprozesse für D. Bemerkenswert ist die für den *Förster-Mechanismus* charakteristische, starke Abstandsabhängigkeit ($k_{\text{RET}} \propto r_{\text{DA}}^{-6}$).

R_0 kann aus den spektroskopischen Daten von D und A ermittelt werden und ist gegeben durch:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_{\text{D}}}{128\pi^5 N_{\text{A}} n^4} \cdot J \quad (2.9)$$

Φ_{D} ist dabei die Quantenausbeute des Donors D in Abwesenheit des Akzeptors A, J das Überlappungsintegral, N_{A} die Avogadro-Zahl und n der mittlere Brechungsindex des Mediums im Wellenlängenbereich signifikanter Überlappung (für wässrige Systeme meist ≈ 1.4) [114]. κ

ist der sogenannte Orientierungsfaktor, welcher die Abhängigkeit der Wechselwirkung zwischen zwei oszillierenden Dipolen von der Orientierung der entsprechenden Übergangsdipolmomente beschreibt. κ^2 nimmt für den Fall, dass die Übergangsdipolmomente von D und A parallel sind, den Wert 4 an. Stehen die Übergangsdipolmomente senkrecht zu einander, ist $\kappa^2 = 0$. Bei einer zufälligen Orientierung der Übergangsdipolmomente, wenn die Moleküle frei rotieren können und bei kurzer Rotations- im Vergleich zur Abklingzeit, nimmt κ^2 einen Wert von $2/3$ an [111].

Das Überlappintegral kann nach Gleichung 2.6 berechnet werden. Im Unterschied zum Austausch-Mechanismus ist dabei jedoch nur das Emissionsspektrum $I_D(\tilde{\nu})$ auf die Fläche 1 normiert:

$$\int_0^{\infty} I_D(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1 \quad (2.10)$$

Sind die experimentellen Daten in der Wellenlängendomäne gegeben, so ergeben sich für J und das Integral des Emissionsspektrums $I_D(\lambda)$ entsprechend die Gleichungen 2.11 und 2.12.

$$J = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \cdot \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.11)$$

$$\int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = 1 \quad (2.12)$$

Die Energietransfereffizienz Φ_{ET} ist der Anteil der Energietransferrate k_{RET} an der Summe aller zur Desaktivierung des Donors D beitragenden Prozesse:

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{RET}}{\tau_D^{-1} + k_{RET}} \quad (2.13)$$

Ausgehend von Gleichung 2.13 und unter Berücksichtigung der Abklingrate des Donors in Anwesenheit des Akzeptors $k_{DA} = k_D + k_{ET}$, ergibt sich für Φ_{ET} zusätzlich folgender Zusammenhang:

$$\Phi_{ET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (2.14)$$

„Das Leben ist wert, gelebt zu werden, sagt die Kunst, die schönste Verführerin; das Leben ist wert, erkannt zu werden, sagt die Wissenschaft.“

Friedrich Nietzsche (* 1844, † 1900), dt.
Philosoph

3

Material und Methoden

3.1. Zeitaufgelöste Emissionsspektren

3.1.1. Anregungslichtquelle und Detektion

Zeitaufgelöste Emissionsspektren (TRES – *time-resolved emission spectra*) wurden mit Hilfe eines durchstimmbaren Nd:YAG/OPO-Systems (*Spectra Physics/Gwu*) als Anregungslichtquelle und einer an einen Spektrographen (MS257 Model 77700A, *Oriel Instruments*) gekoppelten iCCD-Kamera (*intensified charge coupled device, Andor Technology*) bei Raumtemperatur aufgenommen.

Anregungslichtquelle Der verwendete Nd:YAG-Laser arbeitet mit einer Pulsfrequenz von 20 Hz bei einer Pulsbreite von ca. 8 ns – 10 ns. Die erzeugte Wellenlänge von 1064 nm wird durch einen Frequenzvervielfacher teilweise in Wellenlängen von 532 nm und 355 nm umgewandelt. Das Licht der Wellenlänge 355 nm wird in den optischen parametrischen Oszillator (OPO) eingekoppelt. Der OPO kann somit Licht im Wellenlängenbereich von 400 nm bis ca. 2400 nm erzeugen. Zusätzlich kann das durch den OPO erzeugte Licht noch in einer Summenfrequenzmischung (SFM) mit dem durch den Nd:YAG-Laser erzeugten Licht der Wellenlänge 1064 nm zu Licht im Wellenlängenbereich von 240 nm bis 400 nm gemischt werden. Die Pulslänge nach OPO bzw. SFM beträgt ca. 6 ns – 8 ns.

Detektion und Boxcar-Verfahren Der Spektrograph bietet zwei verschiedene optische Gitter, die unterschiedlich große Wellenlängenbereiche $\Delta\lambda$ in unterschiedlichen Auflösungen auf die iCCD-Kamera projizieren können (siehe Tab. 3.1). Für die TRES-Aufnahmen wird das Boxcar-Verfahren genutzt. Beim Boxcar-Verfahren wird die Lumineszenzintensität $I(t)$ innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls (Tor) von t bis $t+t_T$ detektiert, wobei t der Zeitabstand zum Laserpuls, welcher den Zeitpunkt $t=0$ markiert, und t_T die Torbreite ist (s. Abb. 3.1).

Tab. 3.1.: Auflösung und darstellbarer Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des Spektrographen

Gitter	Linien pro mm	Auflösung	$\Delta\lambda$
1	300	0.33 nm	220 nm
2	1200	0.1 nm	50 nm

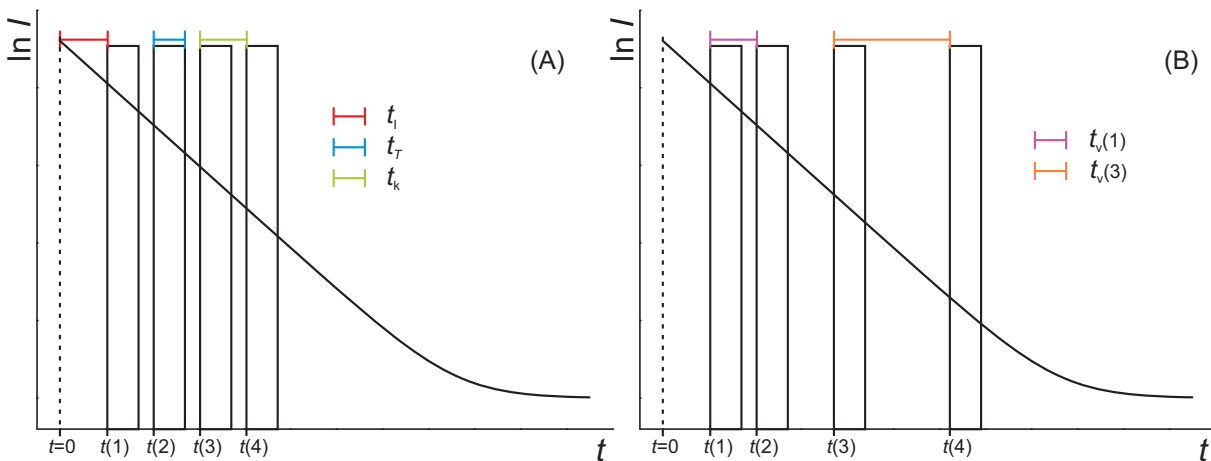


Abb. 3.1.: (A) zeigt das Verschieben des Tores (schwarzer Rahmen) mit der konstanten Schrittweite t_k nach der initialen Verzögerung t_1 . Für jedes Tor kann so ein Zeitabstand $t(n)$ (siehe X-Achse) bestimmt und der entsprechend gemessenen Intensität $I(t)$ zugeordnet werden. (B) zeigt schematisch den Unterschied, wenn nicht mit einer konstanten, sondern einer variablen Schrittweite $t_v(n)$ gearbeitet wird. Bei kürzeren Zeiten wird die Abklingkurve genauer abgerastert, während hin zu längeren Zeiten die Abtastintervalle immer größer werden. Die gemessene Intensität $I(t)$ ist proportional zur Fläche unter der Abklingkurve innerhalb der Grenzen von $t(n)$ bis $t(n) + t_T$ und wird somit durch die Torbreite t_T bestimmt.

Zur Erzeugung mehrerer zeitaufgelöster Spektren wird nun t in Abhängigkeit von der Zahl n des Spektrums variiert und jedesmal die Intensität detektiert, so dass die gesamte Abklingkurve auf diese Art und Weise erfasst wird. $t(n)$ setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, wobei t_1 die konstante und für alle Spektren gleiche Initialverzögerung nach dem Laserpuls und $t_n(n)$ die zusätzliche Verzögerung für das Spektrum n ist (Abbildung 3.1 (A)). $t_n(n)$ wiederum wird durch die konstante Schrittweite t_k , einen je nach Lumineszenzabklingverhalten zu wählenden Wert, bestimmt (Gl. 3.1).

$$t(n) = t_1 + t_n(n) = t_1 + (n - 1) \cdot t_k \quad (3.1)$$

Die so erhaltenen Datenpunkte $I(t)$ sind äquidistant. Bei komplexeren Abklingkinetiken ist es jedoch von Vorteil, wenn zu kürzeren Zeiten mehr Datenpunkte generiert werden können als bei längeren Zeiten, um Komponenten mit kurzer Abklingzeit genauer identifizieren zu können. Zu diesem Zweck wurde mit einer variablen Schrittweite t_v gearbeitet, welche sich nach Gleichung

3.2 berechnet, wobei t_k wieder ein konstanter Wert ist (siehe auch Abb. 3.1 (B)).

$$t(n) = t_I + t_v(n) = t_I + \sum_{i=1}^n (i-1) \cdot t_k \quad (3.2)$$

Die gemessene Lumineszenzintensität ist laut Abb. 3.1 wie folgt gegeben (Gleichung 3.3). Dabei ist F die Amplitude und τ die Lumineszenzabklingzeit.

$$I(t) = \int_t^{t+t_T} F \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) dt \quad (3.3)$$

Integration innerhalb der angegebenen Grenzen führt zu Gleichung 3.4 und für multiexponentielles Abklingverhalten entsprechend zu Gleichung 3.5, wobei z die Zahl der abklingenden lumineszierenden Komponenten ist.

$$I(t) = F\tau \left[1 - \exp\left(\frac{-t_T}{\tau}\right) \right] \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.4)$$

$$I(t) = \sum_{i=1}^z F_i \tau_i \left[1 - \exp\left(\frac{-t_T}{\tau_i}\right) \right] \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (3.5)$$

Die experimentell bestimmte Amplitude A_i ist somit abhängig von der Torbreite t_T und der Abklingzeit τ_i und die wahre Amplitude F_i kann entsprechend Gleichung 3.6 bestimmt werden.

$$A_i = F_i \tau_i \left[1 - \exp\left(\frac{-t_T}{\tau_i}\right) \right] \quad (3.6)$$

Messparameter In einem typischen Experiment wurde die Probe bei einer Anregungswellenlänge λ_{ex} (siehe Tabelle 3.2) angeregt, die Initialverzögerung t_I betrug 300 ns und die Torbreite $t_T = 20 \mu\text{s}$. Die Zahl der aufgenommenen Spektren betrug im Normalfall 220. Die Schrittweite wurde je nach Lumineszenzabklingverhalten entsprechend angepasst, um eine vollständige Abklingkurve aufzunehmen. Bei nicht-monoexponentiellem Abklingverhalten wurde immer eine variable Schrittweite gewählt.

Tab. 3.2.: Genutzte Anregungswellenlängen für verschiedene Lanthanoidionen

Ion	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	Leistung ^a bei 20 Hz Pulsrate / mW
Tb ³⁺	337; 352; 370; 487	70; 90; 50; 300
Eu ³⁺	394	30

^a Anregungsleistungen konnten je nach Leistung des OPO-Pumplasers von Tag zu Tag um mehrere 10 % schwanken

3.1.2. Experimenteller Aufbau

Den bei den TRES-Messungen genutzten experimentellen Aufbau zeigt Abbildung 3.2. Der Nd:YAG-Laser pumpt mit den Wellenlängen 355 nm und 1064 nm den OPO, in dem die gewünschte Anregungswellenlänge λ_{ex} gemischt wird. Die Steuerung des OPOs erfolgt über die von *Gwu* gelieferte Software. Bei der Positionierung des Feststoffprobenhalters wurde darauf geachtet, dass das Anregungslicht in einem 30°-Winkel auf die Probe trifft, um die Menge des in den Spektrographen eingekoppelten Streulichts zu minimieren. Das durch die Probe emittierte Licht wird im 90°-Winkel zur Achse des Anregungslichtes durch zwei Linsen in den Spektrographen (*Czerny-Turner*-Konfiguration) eingekoppelt und mittels der iCCD-Kamera detektiert. Die Kamera wurde extern durch den Nd:YAG-Laser getriggert. Die detektierten Daten wurden mittels eines PCs ausgelesen und weiterverarbeitet.

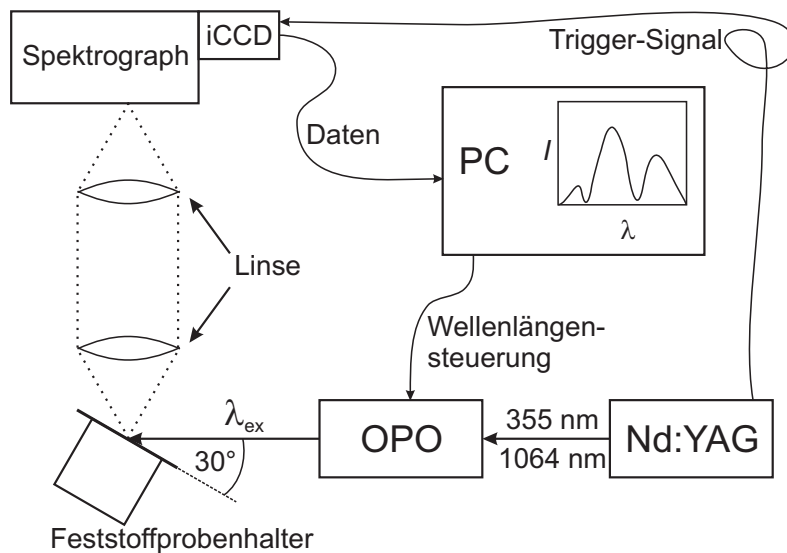


Abb. 3.2.: Experimenteller Aufbau: Der durch den Nd:YAG-Laser gepumpte OPO liefert die Anregungswellenlänge λ_{ex} , welche in einem 30°-Winkel auf die im Feststoffprobenhalter fixierte Probe trifft. Das von der Probe emittierte Licht wird im 90°-Winkel zum Anregungslicht über zwei Linsen in den Spektrographen eingekoppelt und mittels der durch den Nd:YAG-Laser getriggerten iCCD-Kamera detektiert. Über einen PC wurden die Daten aus der iCCD-Kamera ausgelesen und weiterverarbeitet.

Der Feststoffprobenhalter wurde im Zuge der experimentellen Arbeiten während der Promotion entwickelt. Er besteht, wie in Abbildung 3.3 gezeigt, aus vier Teilen. Der Messing-Grundkörper **C** ist in der Grundform zylinderförmig. An der Vorderseite von **C** kann über ein Gewinde mit dem Deckel **A** das Quartzglas **B** befestigt werden. Durch die hintere Öffnung des Messingkörpers **C** kann nun die Probe in die Öffnung hinter dem Quartzglas eingefüllt und mittels des einzuschraubenden Stempels **D** fixiert werden. Die genauen Maße des Feststoffprobenhalters zeigt Abbildung A.1. Sowohl der Deckel als auch der Stempel bestehen aus eloxiertem Aluminium.

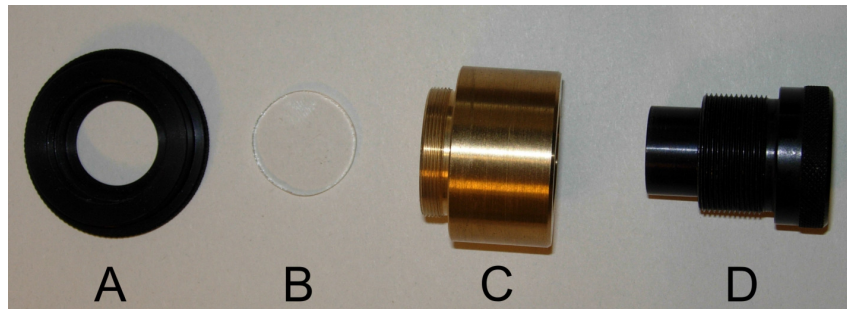


Abb. 3.3.: Einzelne Bauteile des Feststoffprobenhalters: Auf dem Messing-Grundkörper **C** kann mit dem Deckel **A** das Quartzglas **B** fixiert werden kann. Die Probe kann von hinten eingefüllt werden und mit dem Stempel **D** fixiert werden. Stempel und Deckel bestehen aus eloxiertem Aluminium.

3.2. Analyse der Lumineszenzdaten

Lumineszenzabklingkurven Abklingkurven wurden durch Integration des Lumineszenzsignals über einen Übergang erhalten. Die Integrationsgrenzen wurden dabei je nach Probe so gewählt, dass möglichst die komplette Lumineszenz eines Übergangs und so wenig wie möglich Lumineszenz von anderen, eventuell überlappenden Übergängen erfasst wurde. Tabelle 3.3 zeigt, welche Übergänge bei welchem Lanthanoidion für die Auswertung der Lumineszenzdaten genutzt wurden und entsprechende typische Integrationsgrenzen.

Tab. 3.3.: Analytierte Übergänge verschiedener Lanthanoidionen und typische Integrationsgrenzen. Zu beachten ist, dass sich die Integrationsgrenzen je nach Breite eines Übergangs einer Probe leicht verändern können.

Lanthanoidion	Übergang	typische Integrationsgrenzen / nm
Tb ³⁺	⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	535 – 555
Eu ³⁺	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	575 – 580
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	581 – 603
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	605 – 632

Anpassung der Lumineszenzabklingkurven mit Exponentialfunktionen Zum Anpassen der experimentell ermittelten Lumineszenzabklingkurven mit den Werten $f(t)$ wurde eine multiexponentielle Funktion $F(t)$ genutzt,

$$F(t) = \sum_{i=1}^z A_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) + B \quad (3.7)$$

wobei A_i die Amplitude, B eine Konstante (die Basislinie), τ_i die Lumineszenzabklingzeit und z die Zahl der verwendeten Exponentialfunktionen (Komponenten) ist. Wichtig ist, dass hierbei keine Verwechslung zwischen Komponente und Spezies stattfindet, der Begriff „Komponente“ bezieht sich ausschließlich auf einen einzelnen Term der Anpassungsfunktion.

Als Anpassungskriterium wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate genutzt (χ_g^2 -Kriterium). Die Anpassungsparameter werden in der Art variiert, dass χ_g^2 (siehe Gleichung 3.8) minimal wird [123].

$$\chi_g^2 = \sum_{k=1}^v W_k^2 (F_k - f_k)^2 \quad (3.8)$$

Dabei ist k der Laufparameter für den aktuellen Datenpunkt und v die Gesamtzahl der Datenpunkte. Als Wichtungsfaktor W_k wurde dabei der reziproke Messwert $\frac{1}{f_k}$ (Anpassung mit *Microsoft Excel Solver* oder *Origin*) bzw. der Wert $\frac{1}{\sqrt{f_k}}$ (Anpassung mit *Fast-Software*, *Edinburgh Instruments*) genutzt. Um die Qualität der Anpassung beurteilen zu können, wurde das sogenannte reduzierte Chi-Square

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^v W_k^2 \frac{(F_k - f_k)^2}{N} \quad (3.9)$$

genutzt. N ist dabei die Zahl der Freiheitsgrade, welche sich aus der Differenz zwischen der Zahl der Datenpunkte und der Zahl der Fitparameter ergibt [123].

Die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ wurde nach Gleichung 3.10 berechnet [110]. Zu beachten ist hierbei, dass die aus der (multi-)exponentiellen Anpassung gewonnenen Amplituden A_i erst über Gleichung 3.6 in die wahren Amplituden F_i umgerechnet werden.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^z F_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^z F_i \tau_i} \quad (3.10)$$

Der Anteil X_i der Abklingzeit τ_i kann über Gleichung 3.11 berechnet werden [110].

$$X_i = \frac{F_i \tau_i}{\sum_{j=1}^z F_j \tau_j} \quad (3.11)$$

Anpassung der Lumineszenzabklingkurven mit Lebenszeitverteilungen Eine Lebenszeitverteilungsanalyse bietet den wohl generellsten Ansatz zur Datenanpassung, da keinerlei Kenntnis bezüglich eines speziellen Modells für die Abklingkurve (z. B. die Anzahl der für die Anpassung benötigten Exponentialfunktionen) vorhanden sein muss. Dabei wird angenommen, dass die Lumineszenzabklingkurve durch eine große Anzahl von Exponentialfunktionen mit fest vorgegebenen Abklingzeiten τ_i und einer Verteilung von Präexponentialfaktoren $A(\tau_i)$ beschrieben werden kann (Gleichung 3.12) [110].

$$D(t) = B + \sum_{i=1}^n A(\tau_i) \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (3.12)$$

Für diese Art der Anpassung wurde die *Fast-Software* von *Edinburgh Instruments* verwendet.

Grundsätzlich bietet sich diese Art der Anpassung an, wenn keine limitierte Anzahl an diskreten emittierenden Zentren erwartet wird, wie z. B. in Zeolithen oder generell in heterogenen Medien.

Zeitaufgelöste flächennormierte Emissionsspektroskopie - TRANES Zeitaufgelöste flächennormierte Emissionsspektren (TRANES – *time-resolved area-normalized emission spectra*) sind eine Erweiterung der normalen TRES und können dazu beitragen, zusätzliche Informationen aus TRES zu extrahieren und somit das Verständnis der Struktur und Dynamik komplexer Systeme zu erweitern [124–131]. Der Vorteil der TRANES-Analyse ist, dass sie dabei modellfrei arbeitet.

Der wesentlichste Punkt bei der TRANES-Analyse ist das Entfernen der Emissionskinetik aus den TRES. Abbildung 3.4 zeigt eine mögliche Konstellation, bei der die beiden emittierenden Spezies A^* und B^* mit den Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B zu den Zuständen A und B desaktivieren können. Außerdem besteht für A^* die Möglichkeit mit der Geschwindigkeitskonstante k_{AB} zu B^* zu reagieren. Die Abklingzeiten von A^* und B^* ergeben sich entsprechend zu $\tau_A = (k_A + k_{AB})^{-1}$ und $\tau_B = k_B^{-1}$. Die hier angeführten Betrachtungen lassen sich analog für eine reversible Reaktion im angeregten Zustand durchführen und führen dabei zum gleichen Ergebnis.

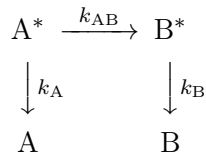


Abb. 3.4.: Modell für die Betrachtung von TRANES: Die beiden emittierenden Spezies A^* und B^* können zu A und B mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B desaktivieren. Zusätzlich besteht für A^* auch die Möglichkeit zu B^* mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{AB} zu reagieren. Für die Abklingzeiten ergibt sich dementsprechend $\tau_A = (k_A + k_{AB})^{-1}$ und $\tau_B = k_B^{-1}$.

Die Kinetik von A^* beschreibt Gleichung 3.13, wobei $[A^*]$ die Konzentration von A^* ist. Nach Integration in den Grenzen von der A^* -Anfangskonzentration $[A^*]_0$ beim Zeitpunkt $t = 0$ bis zur Konzentration $[A^*]$ zum Zeitpunkt t ergibt sich Gleichung 3.14.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -(k_A + k_{AB})[A^*] \quad (3.13)$$

$$[A^*] = [A^*]_0 \exp(-t(k_A + k_{AB})) = [A^*]_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) \quad (3.14)$$

Entsprechend ergeben sich für die Kinetik von B^* die Gleichungen 3.15 und 3.16, die nach Integration zu Gleichung 3.17 führen.

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_{AB}[A^*] - k_B[B^*] \quad (3.15)$$

$$= k_{AB}[A^*]_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) - k_B[B^*] \quad (3.16)$$

$$[B^*] = [B^*]_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) + \frac{k_{AB}}{k_B - k_A - k_{AB}} [A^*]_0 \left[\exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) - \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \right] \quad (3.17)$$

Die Intensität $I(\nu, t)$ des Spektrums zum Zeitpunkt t bei der Frequenz ν kann demzufolge wie folgt beschrieben werden (Gleichung 3.18 und 3.19):

$$I(\nu, t) = A_A(\nu) \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) + A_B(\nu) \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) + A_A(\nu) \frac{k_{AB}}{k_B - k_A - k_{AB}} \left[\exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) - \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \right] \quad (3.18)$$

$$I(\nu, t) = A_A(\nu) \left[\frac{k_B - k_A}{k_B - k_A - k_{AB}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) - \frac{k_{AB}}{k_B - k_A - k_{AB}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \right] + A_B(\nu) \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \quad (3.19)$$

Dabei sind $A_A(\nu)$ und $A_B(\nu)$ die Amplituden, also die Intensitäten der Spektren von A bzw. B zum Zeitpunkt $t=0$, bei der Frequenz ν .

Um nun die bereits angesprochene interferierende Emissionskinetik aus den TRES zu entfernen, werden diese gemäß Gleichung 3.20 auf die Fläche des Spektrums $S(0)$ zum Zeitpunkt $t=0$ normiert, wobei $S(t)$ die Fläche des Spektrums zum Zeitpunkt t und $I_N(\nu, t)$ die normierte Intensität bei der Frequenz ν zum Zeitpunkt t ist:

$$I_N(\nu, t) = \frac{S(0)}{S(t)} I(\nu, t) \quad (3.20)$$

Die für die Normierung benötigte Fläche $S(0)$ kann durch Integration des gesamten Spektrums zum Zeitpunkt $t=0$ erhalten werden (Gleichung 3.21) und ergibt sich somit aus der Summe der Flächen der Spektren S_A und S_B der Spezies A und B zum Zeitpunkt $t=0$.

$$\begin{aligned} S(0) &= \int I(\nu, 0) d\nu = \int (A_A(\nu) + A_B(\nu)) d\nu = \int A_A(\nu) d\nu + \int A_B(\nu) d\nu \\ &= S_A + S_B \end{aligned} \quad (3.21)$$

Analog kann die Fläche des Spektrums $S(t)$ zum Zeitpunkt t bestimmt werden (Gleichung 3.22 und 3.23).

$$\begin{aligned}
S(t) &= \int I(\nu, t) d\nu \\
&= \int A_A(\nu) \left[\frac{k_B - k_A}{k_B - k_A - k_{AB}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) - \frac{k_{AB}}{k_B - k_A - k_{AB}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \right] d\nu \\
&\quad + \int A_B(\nu) \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) d\nu \quad (3.22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S(t) &= S_A \left[\frac{k_B - k_A}{k_B - k_A - k_{AB}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_A}\right) - \frac{k_{AB}}{k_B - k_A - k_{AB}} \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \right] \\
&\quad + S_B \exp\left(\frac{-t}{\tau_B}\right) \quad (3.23)
\end{aligned}$$

Die Bedingung für das Auftreten eines isoemissiven Punktes bei der Frequenz ν ist eine konstante normierte Intensität $I_N(\nu, t)$ über die Zeit. Diese Bedingung wird durch Gleichung 3.24 beschrieben.

$$\frac{\partial I_N(\nu, t)}{\partial t} = 0 = \frac{\partial \left(\frac{S(0)}{S(t)} I(\nu, t) \right)}{\partial t} \quad (3.24)$$

Nach Differentiation und Vereinfachung ergibt sich Gleichung 3.25.

$$\begin{aligned}
0 &= (S_A + S_B) \exp\left(\frac{-t(\tau_A + \tau_B)}{\tau_A \tau_B}\right) \left(\frac{-k_B(k_B - k_A)^2(k_A + k_{AB})}{k_B - k_A - k_{AB}} \right) \\
&\quad \cdot (A_A(\nu)S_B - A_B(\nu)S_A) \quad (3.25)
\end{aligned}$$

Aus Gleichung 3.25 lässt sich leicht eine Bedingung für einen isoemissiven Punkt ableiten (Gleichung 3.26):

$$\frac{A_A(\nu)}{A_B(\nu)} = \frac{S_A}{S_B} \quad (3.26)$$

Weitere Umstände, unter denen isoemissive Punkte auftreten können, sind Fälle, in denen sich die Spektrform über die Zeit nicht ändert, also alle Punkte isoemissiv sind ($k_A = k_B$) oder eine Spezies überhaupt nicht zur Emission beiträgt ($k_B = 0$).

Um TRANES zu erzeugen, wurde die Fläche der TRES auf einen Wert normiert (im Allgemeinen die Fläche des ersten Spektrums). Die Spektren wurden gemittelt (bis zu 30 Spektren) und geglättet (gleitender Durchschnitt von 10 Punkten). Zeigen die Spektren einen oder mehrere isoemissive Punkte, so ist dies ein starkes Indiz dafür, dass die Emission von verschiedenen Spezies ausgeht. Das Auftreten mehrerer isoemissiver Punkte kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen können sich die Spektren der beiden Spezies z. B. aufgrund mehrerer Banden mehrfach schneiden. Zum anderen können isoemissive Punkte in verschiedenen Zeitintervallen

bei unterschiedlichen Wellenlängen auftreten, was ein Indiz für das Vorhandensein von mehr als zwei emittierenden Spezies ist [125, 128].

Decay assoziierte Spektren - DAS Besteht eine Abklingkurve aus mehreren Komponenten – zeigt also ein multiexponentielles Abklingverhalten – und ist das Abklingverhalten wellenlängenabhängig kann das Abklingverhalten des Spektrums, also die Intensität $I(\lambda, t)$ bei der Wellenlänge λ zum Zeitpunkt t , folgendermaßen (Gleichung 3.27) beschrieben werden [110].

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^z A_i(\lambda) \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) + B(\lambda) \quad (3.27)$$

Hierbei ist $A_i(\lambda)$ der wellenlängenabhängige Präexponentialfaktor, τ_i die Abklingzeit und $B(\lambda)$ eine Konstante (wellenlängenabhängiger Hintergrund). Dabei wird angenommen, dass die einzelnen Abklingzeiten τ_i wellenlängenunabhängig sind. Mithilfe der mit Gleichung 3.27 angepassten Parameter und dem stationären Lumineszenzspektrum $I(\lambda)$ kann das Emissionsspektrum jeder einzelnen Komponente i (Decay assoziiertes Spektrum – DAS) berechnet werden (Gleichung 3.28) [110].

$$I_i(\lambda) = \frac{A_i(\lambda)\tau_i I(\lambda)}{\sum_{j=1}^z A_j(\lambda)\tau_j} \quad (3.28)$$

Um die Abklingzeiten τ_i und die wellenlängenabhängigen Präexponentialfaktoren $A_i(\lambda)$ zu bestimmen, wurden die TRES-Daten mittels der Matrixfunktion in *Origin* in eine Matrix umgewandelt und auf 50 Wellenlängen reduziert. Die Abklingkurven dieser 50 Wellenlängen wurden anschließend global angepasst (*Microsoft Excel Solver*), wobei die Abklingzeiten τ_i als globale Parameter gesetzt wurden. Anschließend erfolgte die Berechnung der DAS nach Gleichung 3.28.

Dabei sind die DAS die Spektren der emittierenden Spezies i mit der Abklingzeit τ_i , sofern mehrere emittierende Spezies vorliegen, wie z. B. durch TRANES festgestellt werden kann. Die TRANES bei längeren Zeiten, wenn die Emission der kürzeren Komponenten nicht mehr zum Spektrum beiträgt, entsprechen dann dem DAS der Spezies mit der längsten Abklingzeit τ .

In der zeitaufgelösten Spektroskopie von biologischen Systemen konnten DAS entscheidend zur Interpretation der Lumineszenzdaten beitragen [132].

3.3. Untersuchte poröse Materialien

3.3.1. Nomenklatur von Zeolithen und mikroporös-mesoporösen Hybridmaterialien

In der Arbeit soll folgende Nomenklatur für Ln³⁺-dotierte Zeolithe und mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien verwendet werden, die sich aus dem entsprechenden Ln(III)-Ion, einem Kürzel (CODE) für die Gerüststruktur, dem Si/Al-Verhältnis (sofern für das Material verschiedene Si/Al-Verhältnisse zur Verfügung standen) und der Angabe einer eventuell vorhandenen Oberflächenmodifikation Mod zusammen setzt:

$L_n - \text{CODE} - \text{Si/Al} - \text{Mod}$

Tabelle 3.4 zeigt die für die Oberflächenmodifikationen und verschiedenen Strukturen verwendeten Abkürzungen.

Tab. 3.4.: In der Nomenklatur für Zeolithe und Hybridmaterialien verwendete Kürzel

Zeolith	CODE	Materialart	Modifikation	Mod
ultrastable Y	USY	Zeolith	vinyl	vin
Beta	BEA	Zeolith	phenyl	phen
Mordenit	MOR	Zeolith	hexadecyl	C16
ZSM-5	ZSM-5	Zeolith		
Zeotile-1	ZT1	Hybridmaterial		
Zeogrid	ZG	Hybridmaterial		

So ergibt sich z. B. für den Terbium(III)-dotierten, nicht oberflächenmodifizierten USY-Zeolithen die Abkürzung Tb-USY, während der gleiche Zeolith mit einer vinyl-Oberflächenmodifikation die Abkürzung Tb-USY-vin erhalten würde. Auf die Angabe des Si/Al-Verhältnisses wird in diesem Fall verzichtet, da das Si/Al-Verhältnis für alle USY-Modifikationen gleich ist.

Im Gegensatz dazu wird das Si/Al-Verhältnis bei Zeotile-1 und Zeogrid immer mit angegeben. Als Beispiel sei hier hexadecyl-modifiziertes, Europium(III)-dotiertes Zeotile-1 mit einem Si/Al-Verhältnis von 25 (Eu-ZT1-25-C16) und 100 (Eu-ZT1-100-C16) genannt.

3.3.2. Zeolithe

Die im folgenden Abschnitt vorgestellten Proben wurden von einem Kooperationspartner (*Parvulescu et al.*) synthetisiert und grundlegend charakterisiert. Detaillierte Informationen zur Synthese und Charakterisierung sind in [133] und [58] zu finden. Im Folgenden werden die wesentlichsten Daten und Prozeduren nur kurz dargestellt.

3.3.2.1. Ionenaustausch

Terbium(III)-dotierte Zeolithe wurden nach einer typischen Ionenaustauschprozedur hergestellt [134]. 1 g Zeolith wurden zu 25 mL einer wässrigen 4×10^{-3} M Terbium(III)-Lösung gegeben und für 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Zeolith abfiltriert und mit H₂O terbiumfrei gewaschen und an der Luft bei 50 °C für 2 Tage getrocknet.

3.3.2.2. Oberflächenmodifikation

Die auf den Zeolithoberflächen kovalent gebundenen organische Reste wurden mittels einer konventionellen Modifikationstechnik aufgebracht. Dabei wurden sowohl Vinyl-, Phenyl- als auch Hexadecylreste verwendet (s. Abb. 3.5).

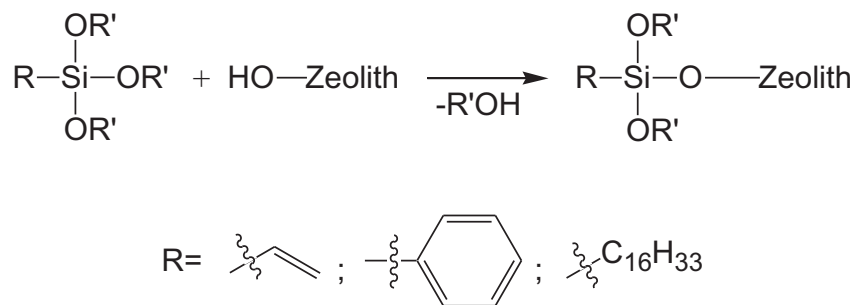


Abb. 3.5.: Aufbringen organischer Gruppen auf die Zeolithoberfläche.

1 g Zeolith wurde in 100 mL Toluol (getrocknet über einem 5 Å Molsieb) dispergiert und unter ständigem Rühren 20 mL des entsprechenden Trimethoxysilanderivats hinzugegeben. Anschließend wurde die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die oberflächenmodifizierten Zeolithe wurden dann abfiltriert, mit Toluol gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

3.3.2.3. USY

USY-Zeolithe (CBV-720, Si/Al=15, erworben bei *PQ Corporation*) wurden per Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.1) mit Terbium(III) dotiert, bei 400 °C für 4 h kalziniert und anschließend mit der in Abschnitt 3.3.2.2 beschriebenen Methode jeweils mit den entsprechenden Vinyl-, Phenyl- und Hexadecylsilanen oberflächenmodifiziert.

Tabelle 3.5 zeigt die Charakterisierungsdaten bezüglich der Stickstoffadsorptionsisothermen, Mikroporenvolumen und Oberflächenmodifikationsbeladung.

Tab. 3.5.: Charakterisierungsdaten für USY-Zeolithe [58]

Zeolith	Langmuir- fläche / (m ² /g)	Mikroporen- volumen / (mL/g)	Oberflächen- beladung / (mmol/g)
Tb-USY	482	0.37	
Tb-USY-vin	355	0.29	2.3
Tb-USY-phen	378	0.26	1.8
Tb-USY-C16	315	0.18	1.3

Die Kristallstruktur der USY-Zeolithe wurde durch den Ionenaustausch und die Oberflächenmodifikation nicht beeinflusst, wie XRD-Messungen und IR-Messungen zeigten, auch die Oberflächenmodifikation wurde durch die IR-Messungen bestätigt [58]. Das Mikroporenvolumen nahm durch die Oberflächenmodifikation in der Reihe vin < phen < C16 ab.

3.3.2.4. BEA

BEA-Zeolithe (CP 811, Si/Al=50, erworben bei *PQ Corporation*) wurden per Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.1) mit Terbium(III) dotiert, bei 500 °C für 4 h kalziniert und anschließend mit der in Abschnitt 3.3.2.2 beschriebenen Methode jeweils mit den entsprechenden Vinyl-, Phenyl- und Hexadecylsilanen oberflächenmodifiziert.

Tabelle 3.6 zeigt die Charakterisierungsdaten bezüglich der BET-Adsorptionsisothermen und Mikroporenvolumen.

Tab. 3.6.: Charakterisierungsdaten für BEA-Zeolithe [133]

Zeolith	BET-Oberfläche / (m ² /g)	Mikroporenvolumen / (mL/g) ^a	Totales Mikroporenvolumen / (mL/g) ^b
BEA	540	0.17	0.65
Tb-BEA	460	0.14	0.56
Tb-BEA-vin	379	0.12	0.51
Tb-BEA-phen	352	0.11	0.49
Tb-BEA-C16	195	0.05	0.36

^a Bestimmt mit der T-Plot-Methode.

^b Bestimmt mit dem *Micropore*-Programm.

Die Daten in Tabelle 3.6 zeigen, dass die Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen mit der Terbium-Beladung abnehmen, was auf eine partielle Blockade der Mikroporen durch das Terbium zurückgeführt werden kann. Einen ähnlichen Effekt verursachte die Modifikation der Oberfläche, auch hier nahmen Oberfläche und Mikroporenvolumen je nach Größe der Modifikation ab (vin < phen < C16). So wurde für die C16-Modifikation die größte Abnahme bezüglich der Oberfläche und des Mikroporenvolumens gefunden, welches auf eine starke Abschirmung des Zeolithinneren hinweist.

Die thermogravimetrische Analyse zeigte für die modifizierten Zeolithe einen weitaus geringeren Masseverlust durch abgegebenes Wasser als für die unmodifizierten BEA-Zeolithe (siehe Tabelle 3.7). XRD-Daten zeigten keine strukturelle Veränderung des Zeolithgerüsts durch Terbium-Austausch und Silylierung. IR-Messungen bestätigten die Oberflächenmodifikation [133].

Tab. 3.7.: Thermogravimetrisch bestimmter Masseverlust bei ca. 150 °C (Wasserabgabe) und Oberflächenbeladung für Tb-BEA-Zeolithe [133]

Zeolith	Masseverlust bei ca. 150 °C / %	Oberflächenbeladung / (mmol/g)
Tb-BEA	12.1	
Tb-BEA-vin	10.5	30
Tb-BEA-phen	9.1	33
Tb-BEA-C16	6.2	60

3.3.2.5. MOR

MOR-Zeolithe (CBV 20A, Si/Al=10, erworben bei *PQ Corporation*) wurden per Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.1) mit Terbium(III) dotiert, bei 500 °C für 4 h kalziniert und anschließend mit der in Abschnitt 3.3.2.2 beschriebenen Methode jeweils mit den entsprechenden Vinyl-, Phenyl- und Hexadecylsilanen oberflächenmodifiziert.

3.3.2.6. ZSM-5

ZSM-5-Zeolithe (CBV 3010, Si/Al=15, erworben bei *PQ Corporation*) wurden per Ionenaustausch (siehe Abschnitt 3.3.2.1) mit Terbium(III) dotiert, bei 500 °C für 4 h kalziniert und anschließend mit der in Abschnitt 3.3.2.2 beschriebenen Methode jeweils mit den entsprechenden Vinyl-, Phenyl- und Hexadecylsilanen oberflächenmodifiziert.

3.3.2.7. Übersicht

Tab. 3.8.: Eigenschaften der untersuchten Zeolithe

Bezeichnung	Netzwerk- struktur ^a	Porengröße in Å	Si/Al- Verhältnis	$c_{\text{AlO}_4^-}$ ^b	$c_{\text{Tb}^{3+}}$ ^c
				in 10 ⁻⁴ mol/g ^d	
USY	3d	7.5	15	6.8	1
BEA	3d	6.7	50	2.2	1
MOR	1d	6.5	10	9.9	1
ZSM-5	3d	5.4	15	6.8	1

^a 3d – dreidimensional, 1d – eindimensional

^b Konzentration der negativ geladenen AlO₄⁻-Zentren

^c maximal durch Ionenaustausch erreichbare Tb(III)-Konzentration

^d mol pro 1 g Zeolith

3.3.3. Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien

Zeotile-1 und Zeogrid wurden in der Arbeitsgruppe *Martens et al.* synthetisiert und charakterisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und Charakterisierungsdaten findet man in [60, 74, 135–137].

3.3.3.1. Zeotile-1

Nach der Ionenaustauschprozedur (siehe Abschnitt 3.3.2.1) mit Terbium(III) bzw. Europium(III) wurde das Material bei 450 °C für 4 h kalziniert. Anschließend wurde das Material mit einem Hexadecylsilan nach der in Abschnitt 3.3.2.2 beschriebenen Methode oberflächenmodifiziert.

Tabelle 3.9 zeigt die BET-Oberfläche und die Oberflächenbeladung mit der C16-Modifikation. FTIR-Messungen zeigten, dass die Silylierung erfolgreich war. Die Abnahme der BET-Oberfläche bei den silylierten Materialien ist auf das Aufbringen der Oberflächenmodifikation zurückzuführen, welche die Poren zum Teil blockiert.

Zeotile-1 besitzt zwei Arten von Poren: Zum einen die Mikroporen, die durch die MFI-Struktur der *nanoslabs* bereitgestellt werden ($\varnothing \approx 0.5$ nm) und zum anderen die Mesoporen, welche durch die Verknüpfung der *nanoslabs* erzeugt werden ($\varnothing \approx 2.0$ nm – 2.5 nm).

Tab. 3.9.: Charakterisierungsdaten für Zeotile-1 [137]

Material	BET-Oberfläche ^a / (m ² /g)	C16-Beladung ^a / Gew.-%
ZT1-25	914	
ZT1-50	990	
ZT1-100	1190	
ZT1-150	1130	
ZT1-25-C16	650	18.9
ZT1-50-C16	730	18.8
ZT1-100-C16	830	19.3
ZT1-150-C16	860	19.2

^a aus Thermogravimetriemessungen bestimmt

3.3.3.2. Zeogrid

Der Ionenaustausch und die Oberflächenmodifikation erfolgten analog zu der von Zeotile-1. In Tabelle 3.10 sind die BET-Oberfläche und die Oberflächenbeladung mit der C16-Modifikation gezeigt. FTIR-Messungen zeigten, dass die Silylierung erfolgreich war. Die Abnahme der BET-Oberfläche bei den silylierten Materialien ist auf das Aufbringen der Oberflächenmodifikation zurückzuführen, welche die Poren zum Teil blockiert. Der hydrophobere Charakter der silylierten Materialien wurde durch thermogravimetrische Messungen bestätigt.

In Zeogrid sind die *nanoslabs* in Schichten angeordnet, wodurch neben den durch die MFI-Struktur bereitgestellten Mikroporen ($\varnothing \approx 0.5$ nm) noch größere Mesoporen ($\varnothing \approx 1.5$ nm) erzeugt werden.

Tab. 3.10.: Charakterisierungsdaten für Zeogrid [58]

Material	BET-Oberfläche ^a / (m ² /g)	C16-Beladung ^a / Gew.-%
ZG-25	1580	
ZG-50	1630	
ZG-100	1650	
ZG-150	1660	
ZG-25-C16	910	23.1
ZG-50-C16	930	23.4
ZG-100-C16	940	23.0
ZG-150-C16	960	23.2

^a aus Thermogravimetriemessungen bestimmt

3.3.4. Mesoporöse Silikamonolithe

Die Synthese und Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Silikamonolithe wurde von *Taubert et al.* durchgeführt und ist im Detail in [17] und [16] beschrieben.

3.3.4.1. Nomenklatur

Die im Folgenden genutzte Nomenklatur für die untersuchten Silikamonolithe setzt sich aus Kürzeln für das verwendete Ln(III)-Ion, die bei der Synthese verwendete Base, der eventuell vorhandenen Oberflächenmodifikation Mod und der entsprechenden Quantifizierung über das bei der Synthese verwendete TMOS : Oberflächenmodifikation-Verhältnis (ratio) zusammen:

Ln – Base – Mod – ratio

Tabelle 3.11 zeigt die für die Basen und Oberflächenmodifikationen verwendeten Abkürzungen. Ein Silikamonolith, der unter Verwendung der Base F synthetisiert und mit Europium(III) dotiert wurde, würde entsprechend mit Eu-F abgekürzt werden. Der Monolith Tb-F-Py-6 wäre demzufolge Terbium-dotiert und bei seiner Synthese wurde die Base F und die Oberflächenmodifikation Py verwendet, wobei die Oberflächenmodifikation Py im 6-fachen Unterschuss zu TMOS eingesetzt wurde.

Tab. 3.11.: In der Nomenklatur für Silikamonolithe verwendete Kürzel

Base	Abkürzung	Modifikation	Mod
3-Fluorpyridin	F	2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan	Py
2-Picolin	Pi	<i>N,N</i> -dimethyl-pyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl)-ammoniumiodid	Am

3.3.4.2. Synthese

Abbildung 3.6 zeigt das Syntheschema für einen unmodifizierten Silikamonolithen.

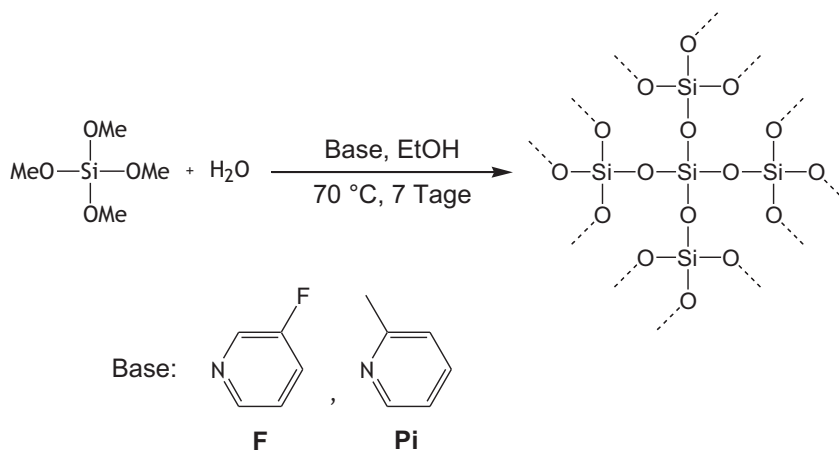


Abb. 3.6.: Synthese unmodifizierter Silikamonolithe. Als Base wurde entweder 3-Fluorpyridin **F** oder 2-Picolin **Pi** genutzt.

1 Äq. Tetramethylorthosilikat (TMOS) und 1 Äq. Ethanol wurden in einem Polypropylen-Röhrchen ($\varnothing = 1\text{ cm}$) vermischt. Anschließend wurden 0.1 Äq. der Base (3-Fluorpyridin **F** oder 2-Picolin **Pi**) zugegeben und die Mischung für 1 min gerührt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von

4 Äq. Wasser unter starkem Rühren und weitere 10 min starkes Rühren, woraufhin der Rührer gestoppt wurde um Blasen aus der Suspension zu entfernen. Das Röhrchen wurde dann mit einem PTFE-Stopfen verschlossen und für 6 Tage auf 70 °C erwärmt. Nach dem Entfernen der Silikamonolithe aus den Röhrchen wurden diese für 7 Tage mit Methanol in einem Soxhlet-Apparat extrahiert, um nicht umgesetzte Ausgangsstoffe zu entfernen. Ein auf diese Weise synthetisierter Monolith ist in Abbildung 3.7 zu sehen.



Abb. 3.7.: Synthetisierter Silikamonolith

Die Synthese der modifizierten Silikamonolithe verläuft analog (Verwendung von Base **F**), nur dass jetzt noch ein zusätzliches Silan (2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan **Py** oder *N,N*-dimethylpyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl)-ammoniumiodid **Am**) zugegeben wurde (s. Abb. 3.8). Um unterschiedliche Oberflächenbeladungen zu erhalten, wurde das TMOS : Silan-Verhältnis im Bereich 1 : 6 bis 1 : 20 variiert.

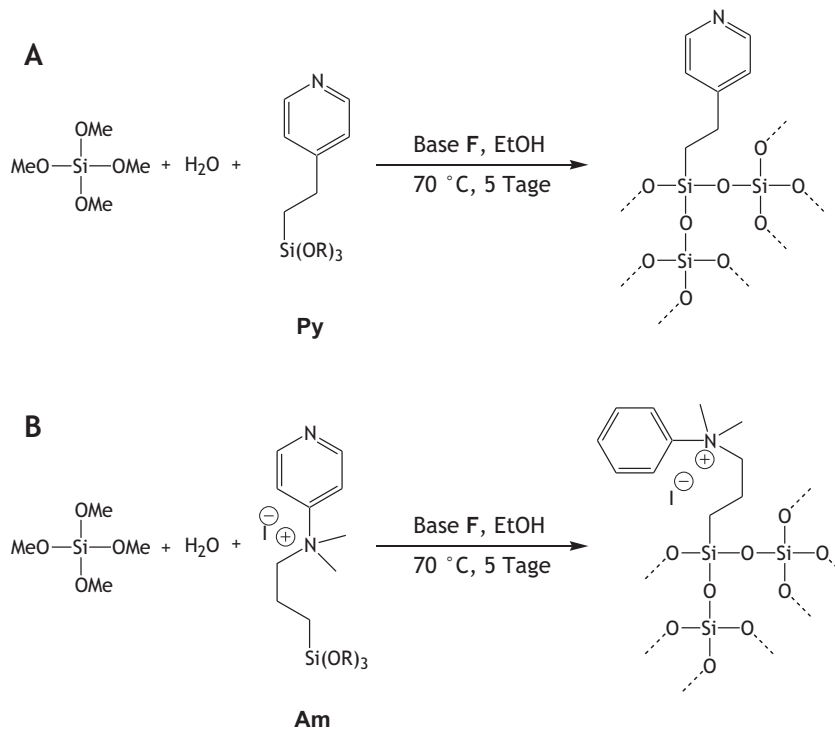


Abb. 3.8.: Synthese modifizierter Silikamonolithe. **[A]** Verwendung von 2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan **Py** bzw. **[B]** von *N,N*-dimethyl-pyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl)-ammoniumiodid **Am** als Oberflächenmodifikation.

3.3.4.3. Charakterisierung

Transmissionselektronenmikroskopie – TEM Abbildung 3.9 zeigt die TEM-Aufnahmen von Monolith F und Pi. Beide Proben setzen sich aus annähernd kugelförmigen Nanopartikeln zusammen. Deutlich erkennbar sind die größeren Poren bei Monolith Pi mit einer breiten Porengrößenverteilung (5 nm bis 50 nm), während Monolith F eine schmalere Porengrößenverteilung (5 nm bis 10 nm) zeigt.

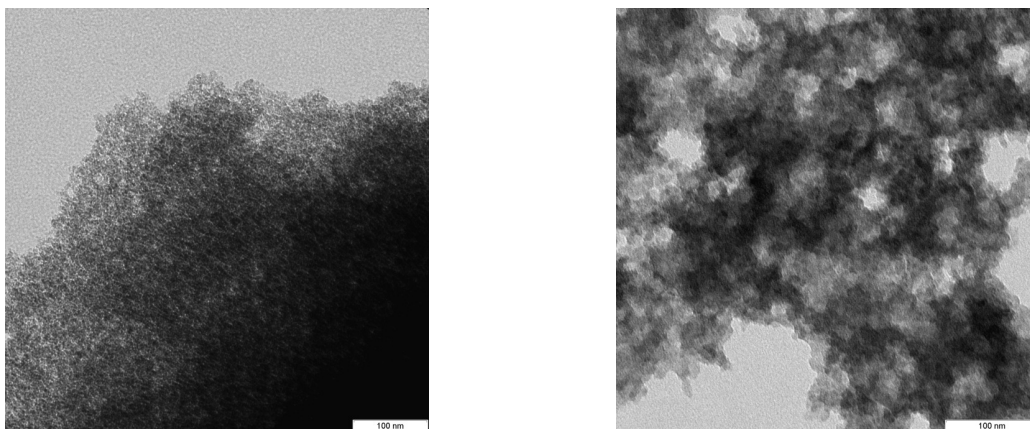


Abb. 3.9.: TEM-Aufnahmen von **[links]** Monolith F und **[rechts]** Monolith Pi. Monolith Pi zeigt eine breite Porengrößenverteilung (5 nm bis 50 nm), während Monolith F eine schmale Porengrößenverteilung (5 nm bis 10 nm) aufweist.

Spezifische Oberfläche und Porendurchmesser Tabelle 3.12 zeigt die spezifischen Oberflächen und Porendurchmesser für die Monolithe F und Pi. Die spezifische Oberfläche wurde sowohl mittels BET-Adsorptionsisotherme als auch mit SAXS (*small-angle X-Ray scattering*) bestimmt. Der Porendurchmesser wurde einmal mit der *Barrett–Joyner–Halenda*-Analyse (BJH) und zusätzlich auch per SAXS ermittelt.

Tab. 3.12.: Charakterisierungsdaten für unmodifizierte Silikamonolithe [17]

Monolith	Spezifische Oberfläche / m ² /g		Porengröße / nm	
	BET	SAXS	BJH ^a	SAXS ^b
F	919	752	6.2	7.1
Pi	496	366	17.3	24.0

^a Mittlerer Porendurchmesser bestimmt unter Nutzung des Desorptionszweigs.

^b Zahlenmittel

Tabelle 3.13 zeigt die entsprechenden Daten für die modifizierten Silikamonolithe.

Tab. 3.13.: Charakterisierungsdaten für modifizierte Silikamonolithe [16]

Monolith	Spezifische Oberfläche / m ² /g		Porengröße / nm	
	BJH		BJH	SAXS
F-Py-6	517		11.3	15.2
F-Py-8	564		12.3	18.0
F-Py-10	565		13.6	18.4
F-Py-14	530		15.2	21.1
F-Py-18	554		16.7	23.9
F-Py-20	581		15.7	21.8
F-Am-12	401		2.9	3.8
F-Am-16	539		3.3	4.1
F-Am-20	591		3.6	4.4

3.3.4.4. Dotierung mit Lanthanoidionen

Allgemeine Prozedur Ein Silikamonolith (Größe ca. $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$) wurde in ca. 200 ml einer wässrigen LnCl_3 -Lösung der gewünschten Konzentration 48 h lang aufbewahrt, wobei die Lösung geschüttelt wurde. Nach 48 h wurde die Lösung gewechselt. Dieser Vorgang wurde insgesamt 4 mal wiederholt.

Dotierung mit verschiedenen Lanthanoidionen Bei der Dotierung mit verschiedenen Lanthanoidionen (Eu^{3+} , Nd^{3+} und La^{3+}) gleichzeitig, wurde die Gesamtkonzentration aller Ln(III)-Ionen auf 10^{-3} M und die der Europium(III)-Ionen auf $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ festgesetzt. Die Konzentrationen der Neodym(III)- und Lanthan(III)-Ionen wurde in der Art variiert, dass Verhältnisse von $\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ zwischen 0 und 1 realisiert wurden. Die Dotierung erfolgte nach oben beschrieb-

ner Prozedur mit einer Lösung, die alle Lanthanoidionen in der entsprechenden Konzentration enthielt.

3.3.4.5. Trocknen der Silikamonolithe

Um die Silikamonolithe zu trocknen, wurden diese zuerst für 24 h bei 80 °C und anschließend weitere 48 h bei 100 °C in einem Trockenschrank gelagert.

3.4. Verwendete Chemikalien

Tab. 3.14.: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Bezug	Reinheit
$\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Aldrich</i>	99.99 %
$\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Aldrich</i>	99.999 %
$\text{NdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Aldrich</i>	99.9 %
$\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	<i>Aldrich</i>	99.999 %
H_2O	–	entionisiert

„Darin besteht das Wesen der Wissenschaft. Zuerst denkt man an etwas, das wahr sein könnte. Dann sieht man nach, ob es der Fall ist und im allgemeinen ist es nicht der Fall.“

Bertrand Russell (*1872, †1970), brit. Philosoph
u. Mathematiker

4

Ergebnisse und Diskussion

Aus der großen Vielfalt an porösen Materialien wurden drei Gruppen von Materialien auf ihre Wechselwirkung mit Lanthanoidionen näher untersucht. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Lumineszenzeigenschaften Terbium-dotierter Zeolithe. Bei der Analyse der Lumineszenzeigenschaften stehen sowohl die Wechselwirkung des Terbiums mit dem Zeolith an sich, aber auch mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen im Fokus. Der Einfluss von Feuchtigkeit auf die Lumineszenzeigenschaften und die Lanthanoid-Zeolith-Wechselwirkung wird ebenso diskutiert. Im zweiten Teil werden mikroporöse-mesoporöse Hybridmaterialien, die noch eine weitere Strukturebene (Mesoporen) zu den in Zeolithen vorhandenen Mikroporen hinzufügen, hinsichtlich ihrer Struktur-Lumineszenzeigenschaftsbeziehungen analysiert. Dabei konnte zusätzlich zu Terbium(III) auch Europium(III) als Lumineszenzsonde genutzt werden. Der dritte Teil dieser Arbeit umfasst die Analyse der Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoidionen in mesoporösen Silika-Monolithen. Auch hier wird der Einfluss verschiedener Oberflächenmodifikationen auf die Wechselwirkungen der Ln(III)-Ionen mit dem Wirtsmaterial im Detail untersucht.

4.1. Mikroporöse Materialien – Zeolithe

Aufgrund der sich wiederholenden Methodik bei der Analyse der Lumineszenzdaten, werden nach einer kurzen Übersicht über die generellen Lumineszenzeigenschaften der untersuchten Zeolithe beispielhaft die Ergebnisse für USY-Zeolithe im Detail diskutiert. Für die Zeolithe BEA, MOR und ZSM-5 wird nur eine kurze Übersicht über die Ergebnisse der Analyse gegeben, wobei natürlich auf Besonderheiten hingewiesen wird.

4.1.1. Generelle Lumineszenzeigenschaften

Abbildung 4.1 zeigt ein repräsentatives Terbium-Lumineszenzspektrum für alle untersuchten Terbium-dotierten Zeolithe. Die intensivste Bande bei 545 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) wurde für alle fol-

genden Lumineszenzanalysen verwendet. Zusätzlich findet man die für Terbium(III) typischen Emissionen bei 491 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 586 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) und 624 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$).

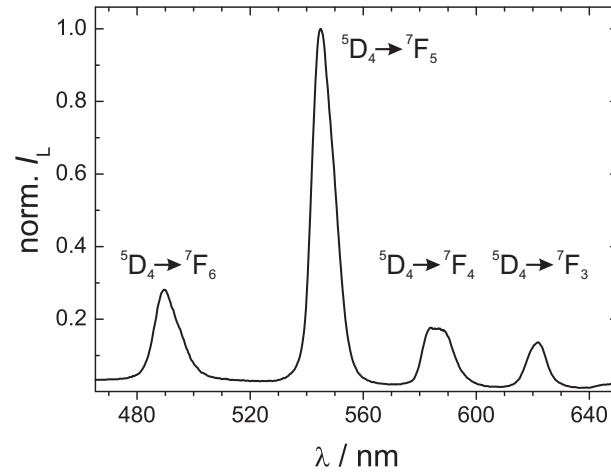


Abb. 4.1.: Repräsentatives Terbium-Lumineszenzspektrum für Terbium-dotierte Zeolithe (in diesem Fall von Tb-USY); $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm

Ein Vergleich des $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergangs für verschiedene nicht oberflächenmodifizierte Zeolithe zeigt nur sehr geringe Unterschiede in der Linienform (s. Abb. 4.2 [\[links\]](#)). Man findet jedoch bei allen Zeolithen keine symmetrische Lumineszenzbande, sondern je nach Material mehr oder weniger stark ausgeprägte Schultern bei 542 nm und 547 nm und im Gegensatz zum Lumineszenzspektrum von Terbium(III) in Wasser (FWHM ≈ 6 nm) ein verbreitertes Spektrum (FWHM ≈ 10 nm).

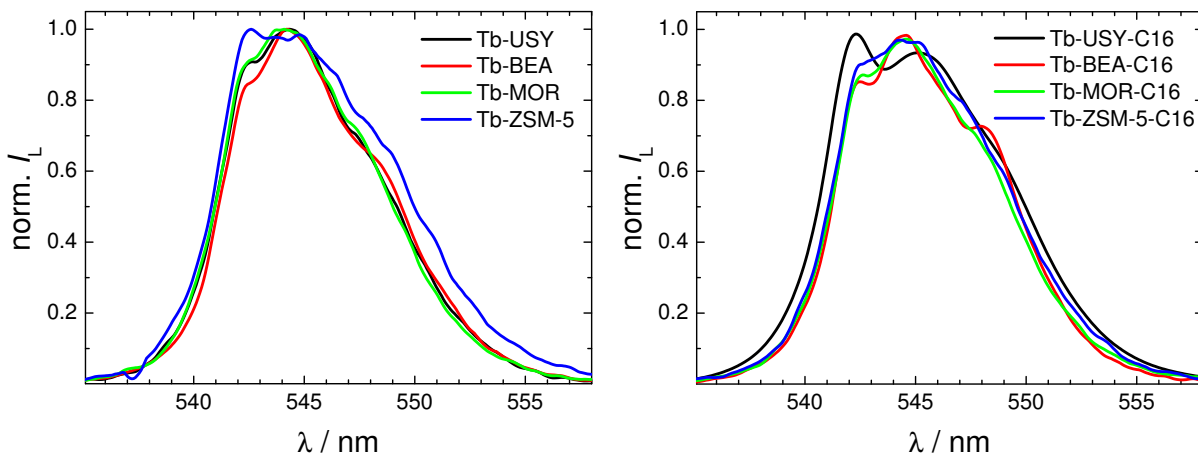


Abb. 4.2.: $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergang der Terbium-Lumineszenz verschiedener Terbium-dotierter Zeolithe [\[links\]](#) ohne Oberflächenmodifikation und [\[rechts\]](#) mit C16-Oberflächenmodifikation; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. Die unmodifizierten Zeolithe zeigen leicht strukturierte Lumineszenzbanden durch die Schultern bei 542 nm und 547 nm. Durch die C16-Oberflächenmodifikation wird diese Struktur für Tb-USY und Tb-BEA etwas ausgeprägter.

Den Einfluss einer Oberflächenmodifikation auf das Terbium-Lumineszenzspektrum zeigt Abbildung 4.2 [\[rechts\]](#) am Beispiel der C16-Modifikation. Der Einfluss der C16-Modifikation auf die Spektrenstruktur ist gering, die bereits in den Spektren der unmodifizierten Zeolithe vorhandenen Schultern bei 542 nm und 547 nm sind lediglich etwas stärker ausgeprägt. Abbildung A.3 zeigt

den Einfluss der Oberflächenmodifikation für die Phenyl- und Vinyl-Modifikationen. Generell findet man auch hier nur sehr geringfügige Änderungen in der Struktur des $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergangs im Vergleich zum unmodifizierten Zeolith.

Die für den $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergang bestimmten Lumineszenzabklingkurven sind allesamt nicht-monoexponentiell (s. Abb. 4.3) und zeigen je nach Zeolith einen unterschiedlichen Verlauf. Je nach Zeolith ändert sich das Abklingverhalten durch die Oberflächenmodifikation mehr oder weniger stark (hier am Beispiel von C16 gezeigt). Das Auftreten von einem nicht-monoexponentiellem Abklingverhalten entspricht den Erwartungen, bieten Zeolithe doch eine sehr heterogene Umgebung und somit unterschiedliche Aufenthaltsorte für Terbium(III)-Ionen. Zusätzlich können auch Gitterdefekte oder Verunreinigungen zur Desaktivierung beitragen. Die Zeolith-spezifischen Details bezüglich des Einflusses der Oberflächenmodifikationen werden in den folgenden Abschnitten näher diskutiert.

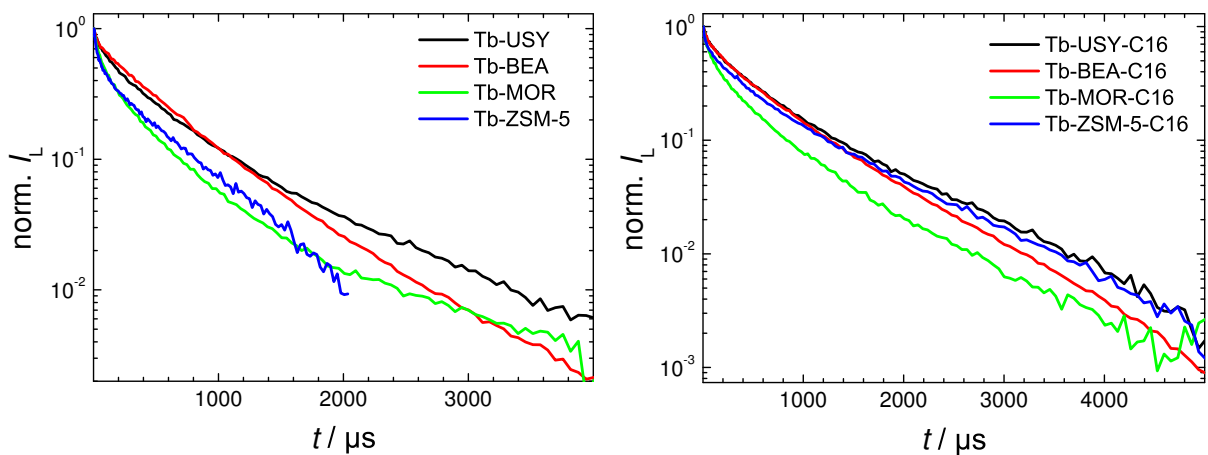


Abb. 4.3.: [links] Lumineszenzabklingkurven der Terbium-Lumineszenz verschiedener Terbium-dotierter Zeolithe ohne Oberflächenmodifikation und [rechts] mit C16-Oberflächenmodifikation; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Deutlich zu erkennen ist das nicht-monoexponentielle Abklingverhalten und der Unterschied in der Reaktion des Abklingverhaltens auf die Oberflächenmodifikation.

4.1.2. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und Speziesanalyse

Die erhaltenen Lumineszenzdaten für alle Terbium-dotierten Zeolithe wurden hinsichtlich ihrer Spektrenform und ihres Abklingverhaltens analysiert, um Informationen über die Zeolith-Terbium-Wechselwirkungen und die Aufenthaltsorte des Terbiums im Zeolith zu gewinnen. Im Folgenden werden die Analyseergebnisse für die einzelnen Zeolithstrukturen dargestellt und diskutiert.

4.1.2.1. USY

Lumineszenzspektren Eine Übersicht über die Lumineszenzspektren der Tb-USY-Zeolithe mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen zeigt Abbildung 4.4. Für Tb-USY-C16 und Tb-USY-vin wird die Ausprägung einer Bande bei 542 nm im Gegensatz zum unmodifizierten Tb-USY beobachtet. Bei allen Oberflächenmodifikationen kommt es zu einer geringen Verbreiterung der Spektren.

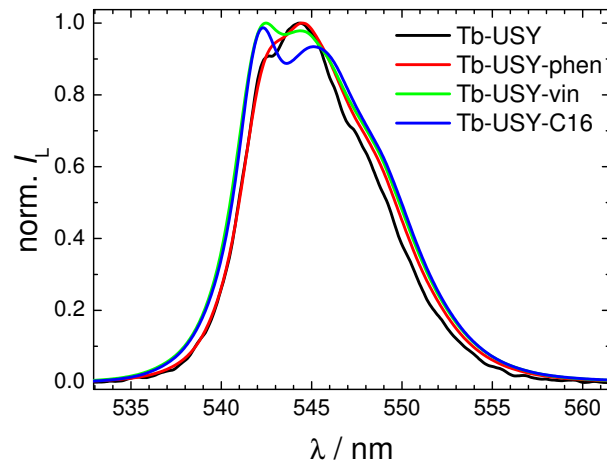


Abb. 4.4.: Lumineszenzspektrn von Tb-USY mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen; $\lambda_{\text{ex}}=370$ nm. Je nach Oberflächenmodifikation ändert sich die Struktur des Spektrums mehr oder weniger stark, für alle Modifikationen wird eine Verbreiterung des Spektrums beobachtet. Den größten Einfluss haben die C16- und vin-Modifikation, mit der Ausbildung einer zusätzlichen Bande bei 542 nm.

Lumineszenzabklingverhalten Das Lumineszenzabklingverhalten von Terbium-dotierten USY-Zeolithen zeigt Abbildung 4.5. Für eine gute Beschreibung der Abklingkurven wurden drei Exponentialfunktionen benötigt. Die Ergebnisse der Anpassung zeigt Tabelle 4.1. Grundsätzlich hatten die Oberflächenmodifikationen nur einen geringen Einfluss auf das Abklingverhalten, wie Abbildung 4.5 und Tabelle 4.1 zeigen. Die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ von Tb-USY mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen lag im Bereich von $930 \mu\text{s} \leq \langle \tau \rangle \leq 1020 \mu\text{s}$. Im Rahmen des Fehlers konnte kein signifikanter Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die mittlere Abklingzeit festgestellt werden. Dominiert werden die Abklingkurven von einer mittleren Komponente, die für alle Tb-USY-Materialien um die $800 \mu\text{s}$ liegt. Die kurze Komponente ($\approx 330 \mu\text{s} - 420 \mu\text{s}$) hat dabei ungefähr den gleichen Anteil, wie die lange Komponente ($\approx 1900 \mu\text{s}$).

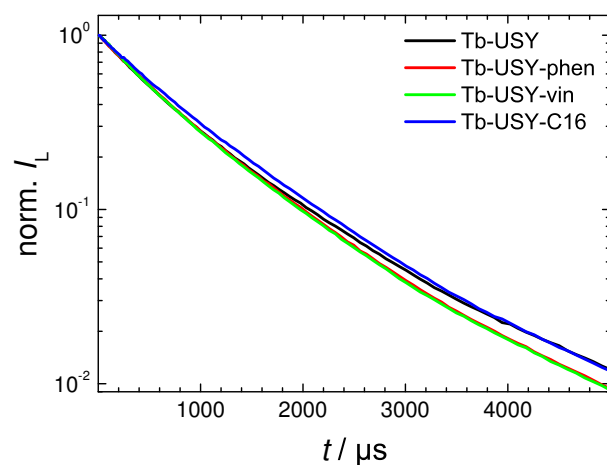
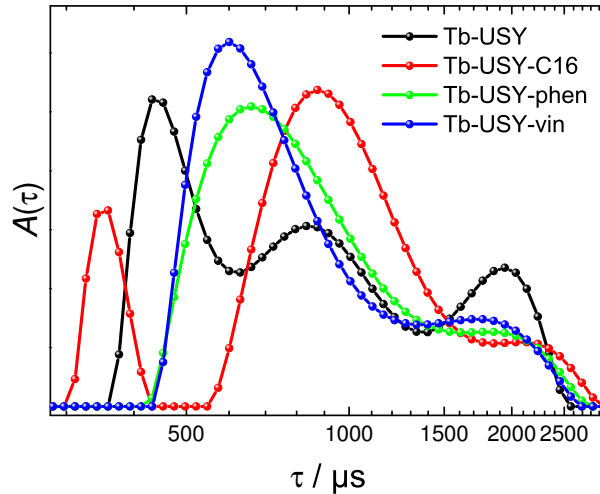


Abb. 4.5.: Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Abklingverhalten von Terbium-dotiertem USY-Zeolith; $\lambda_{\text{ex}} = 487$ nm. Es konnte nur ein geringer Einfluss der Modifikation auf das Abklingverhalten festgestellt werden.

Tab. 4.1.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter USY-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\tau_3 / \mu\text{s}$ ($X_3 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
USY	368 (19 ± 3)	823 (59 ± 5)	1936 (22 ± 3)	988 ± 58
USY-phen	348 (12 ± 3)	797 (69 ± 4)	1849 (19 ± 3)	941 ± 50
USY-vin	414 (19 ± 5)	828 (63 ± 7)	1877 (18 ± 4)	930 ± 67
USY-C16	332 (7 ± 2)	809 (69 ± 5)	1815 (24 ± 4)	1020 ± 50

Die Zahl der gewählten Komponenten für die Anpassung ist dabei jedoch nach der Güte der Anpassung gewählt und liefert noch keinerlei Aussage bezüglich der physikalischen Relevanz (sofern vorhanden) der Anpassungsparameter. Deswegen wurden unterstützend Abklingzeitverteilungsanalysen durchgeführt. Der Vorteil der Abklingzeitverteilungsanalyse ist, dass keine Zahl an Komponenten vorgegeben ist. Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse für die Analyse beschränkt auf den relevanten Abklingzeitenbereich. Die Abklingzeitanalysen zeigen für die unmodifizierten und modifizierten USY-Zeolithe zwei bis drei Hauptkomponenten. Dass nicht für alle Abklingkurven auch eine trimodale Verteilung erhalten wurde, ist dabei kein Zeichen dafür, dass eine falsche Zahl an Komponenten für die diskrete exponentielle Anpassung gewählt wurde, da für eine triexponentielle Anpassung auch eine bimodale Abklingzeitverteilung durch Überlappung verschiedener Komponenten gefunden werden kann [110].

**Abb. 4.6.:** Abklingzeitverteilungen für Terbium-dotierte USY-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$. Für die modifizierten Zeolithe verschiebt sich der Anteil der kurzen ($\approx 400 \mu\text{s}$) und langen ($\approx 1900 \mu\text{s}$) Komponente hin zur mittleren Komponente ($\approx 850 \mu\text{s}$), wodurch der Anteil der mittleren Komponente zunimmt. Der Anteil der langen Komponente der modifizierten Zeolithe bleibt weitestgehend unbeeinflusst durch die Art der Modifikation.

Für unmodifiziertes Tb-USY zeigt die Verteilung drei Komponenten bei ca. $450 \mu\text{s}$, $850 \mu\text{s}$ und $1950 \mu\text{s}$. Für die phenyl- und vinylmodifizierten Zeolithe wurde eine bimodale Verteilung mit Maxima bei ca. $650 \mu\text{s}$ und $1850 \mu\text{s}$ gefunden. Im Gegensatz dazu zeigte Tb-USY-C16 eine trimodale Verteilung mit Komponenten bei ca. $360 \mu\text{s}$, $870 \mu\text{s}$ und $2000 \mu\text{s}$. Anscheinend verschiebt sich die Verteilung durch die Modifikation Richtung mittlerer Komponente zu Lasten der kurzen und

langen Komponente, was auch dazu führen kann, dass kurze und mittlere Komponenten in der Verteilungsanalyse nicht mehr klar getrennt werden können. Dabei bleibt die lange Komponente bei $\approx 1900 \mu\text{s}$ der modifizierten Zeolithe durch die Art der Modifikation weitestgehend unbeeinflusst.

Um den Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Abklingverhalten quantitativ besser einschätzen zu können, wurden die Abklingkurven zusätzlich global angepasst (Tabelle 4.2). Dabei wurden die Parameter τ_1 , τ_2 , τ_3 als global gesetzt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Anteile X_i der einzelnen Komponenten. Die über die globale Anpassung bestimmten mittleren Abklingzeiten $\langle\tau\rangle$ stimmen sehr gut mit denen aus der diskreten Anpassung bestimmten mittleren Abklingzeiten $\langle\tau\rangle$ überein. Auch die global bestimmten Abklingzeiten τ_i liegen im Bereich der diskret angepassten Abklingzeiten.

Tab. 4.2.: Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter USY-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$

	$\tau_1 = 412 \mu\text{s}$	$\tau_2 = 847 \mu\text{s}$	$\tau_3 = 1907 \mu\text{s}$	
Zeolith	$X_1 / \%$	$X_2 / \%$	$X_3 / \%$	$\langle\tau\rangle / \mu\text{s}$
USY	23 ± 3	54 ± 3	23 ± 3	990 ± 43
USY-phen	18 ± 2	65 ± 3	17 ± 2	945 ± 37
USY-vin	21 ± 3	63 ± 4	16 ± 2	929 ± 42
USY-C16	11 ± 2	68 ± 4	21 ± 3	1020 ± 46

Die globale Analyse bestätigt die aus den Abklingzeitverteilungen gewonnenen Erkenntnisse, dass die mittlere Abklingzeit durch Zunahme der mittleren Komponente ($847 \mu\text{s}$) zu Ungunsten der kurzen ($412 \mu\text{s}$) Komponente und der langen ($1907 \mu\text{s}$) Komponente steigt. Der deutlichste Effekt wird dabei mit der C16-Modifikation erzielt. Allerdings schlägt sich dies nicht in einer signifikanten Erhöhung der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ nieder. Insgesamt ist der Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ sehr gering. Das Ergebnis der diskreten Anpassung, die zeigte, dass die Abklingkurven durch die mittlere Komponente dominiert werden, konnte mittels der globalen Analyse bestätigt werden.

TRANES und DAS TRES können genutzt werden, um Änderungen in der Spektrenform oder das Auftreten neuer Banden über die Zeit zu verfolgen, welche grundsätzlich als Indikator für ein heterogenes System gelten [110]. Durch TRANES kann zweifelsfrei bestimmt werden, ob die Emission von verschiedenen Spezies ausgeht, unabhängig davon, ob diese Spezies kinetisch gekoppelt sind oder nicht.

Um festzustellen, ob es sich bei den emittierenden Zentren um mehrere Terbium-Spezies handelt, wurden demzufolge die TRES mittels der TRANES-Analyse untersucht. Die Ergebnisse für Tb-USY und Tb-USY-C16 zeigt Abbildung 4.7 (Tb-USY-phen und Tb-USY-vin s. Abb. A.4). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Form der Spektren mit der Zeit ändert. Bei 547 nm ist ein isoemissiver Punkt zu finden, der ein sehr starkes Indiz für das Vorhandensein zweier verschiedener emittierender Spezies ist. Insbesondere fällt die Abnahme der Intensität bei 544 nm auf, welche auf den Beitrag einer schneller relaxierenden Tb-Spezies zurückgeführt werden kann. Desweiteren findet man zwischen 540 nm und 542 nm noch einen zweiten, allerdings nicht so stark

ausgeprägten, isoemissiven Punkt. Dieser muss jedoch nicht zwingend auf eine dritte emittierende Spezies hinweisen, sondern kann auch durch die komplette Überlagerung des Spektrums einer der beiden Tb-Spezies durch das Spektrum der anderen Tb-Spezies bedingt sein.

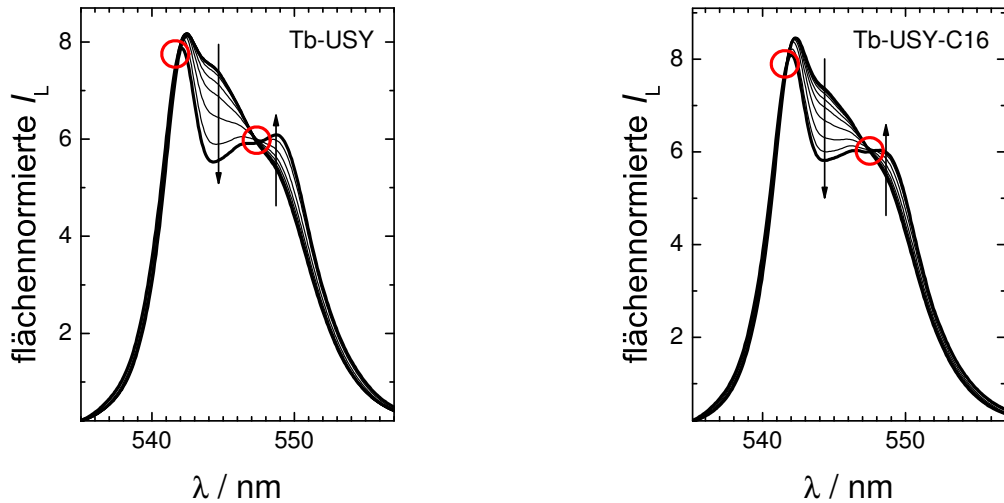


Abb. 4.7.: [links] TRANES von Tb-USY und [rechts] Tb-USY-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$. Deutlich zu erkennen ist der isoemissive Punkt bei 547 nm. Zusätzlich findet man einen schwächer ausgeprägten isoemissiven Punkt zwischen 540 nm und 542 nm. Auffällig ist die Abnahme der Intensität bei 544 nm, die auf den Beitrag einer schneller relaxierenden Tb-Spezies zurückzuführen ist. Die Pfeile zeigen die Veränderung der Spektren mit zunehmender Zeit t an, rote Kreise markieren die isoemissiven Punkte.

Um die verschiedenen emittierenden Spezies näher identifizieren zu können, wurden die Decay assoziierten Spektren (DAS) berechnet. In Abbildung 4.8 und A.5 sind die DAS für alle Tb-USY-Zeolithe gezeigt. Für die Berechnung wurden, wie schon für die diskrete Anpassung der Abklingkurven, drei Exponentialfunktionen genutzt.

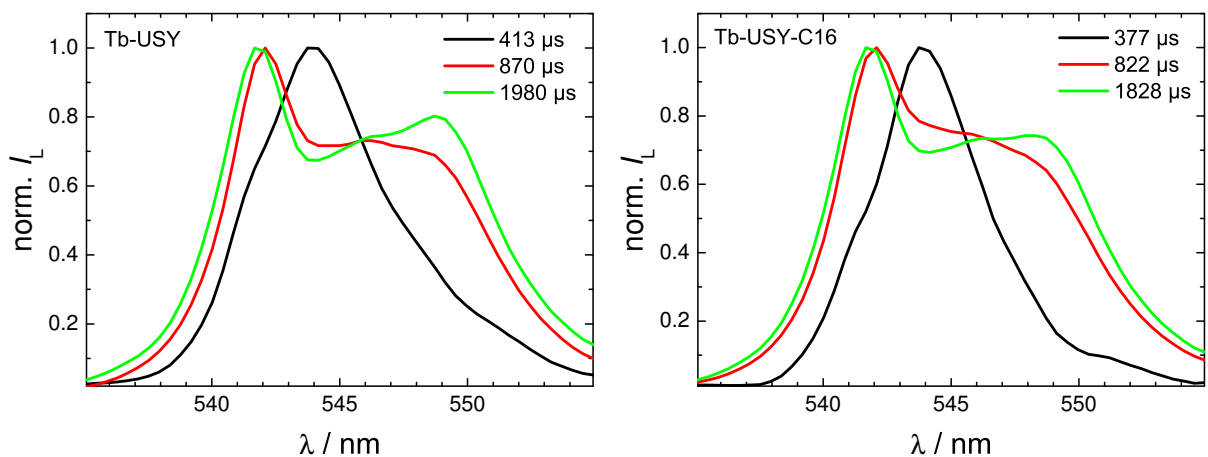


Abb. 4.8.: [links] DAS von Tb-USY und [rechts] Tb-USY-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$. Die Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert. Die kurze Komponente ($\approx 400 \mu\text{s}$) zeigt ein unstrukturiertes Spektrum mit einer Bande, deren Maximum bei 544 nm liegt. Diese Bande ist gleichzeitig sehr viel schmäler als die strukturierten Spektren der mittleren ($\approx 850 \mu\text{s}$) und langen Komponente ($\approx 1900 \mu\text{s}$).

Wie in Abbildung 4.8 zu erkennen, ist das Spektrum der kurzen Komponente ($\approx 400 \mu\text{s}$) sehr schmal (FWHM $\approx 6 \text{ nm}$) mit einem Maximum bei 544 nm . Diese Komponente wurde bereits vorher in den TRANES (s. Abb. 4.7) gefunden und mit den DAS bestätigt. Die Spektren der mittleren ($\approx 850 \mu\text{s}$) und langen ($\approx 1900 \mu\text{s}$) Komponente sind sehr viel breiter (FWHM $\approx 10 \text{ nm}$). Die Struktur der beiden längeren Komponenten ist relativ ähnlich, beide besitzen ein Maximum bei ca. 542 nm , allerdings unterscheiden die Spektren sich im Bereich um 549 nm durch die Ausprägung der Schulter.

Interpretation Trotz mehrerer Studien zu Y-Zeolithen sind die Aufenthaltsorte von Ln(III)-Ionen in diesen Materialien noch nicht vollständig geklärt. Es ist bekannt, dass Ln(III)-Ionen zuerst in die großen Käfige mit 12 \AA Durchmesser gehen („Superkäfige“, siehe Abschnitt 2.1.1.2). In diesen Käfigen ist das Ion voll hydratisiert und nicht durch das Zeolithgerüst koordiniert [27, 138–141].

Der sechseckige Eingang der Sodalith-Käfige hat einen Durchmesser von ca. 2.5 \AA , ein hydratisiertes Terbium(III)-Ion dagegen einen Durchmesser von ca. 7.9 \AA [142]. Durch thermische Behandlung der Y-Zeolithe (ab ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$) kann das Ln(III)-Ion durch Dehydratisierung/Dehydroxilierung einen Teil oder gar seine komplette Hydrathülle verlieren, was es dem Ln(III)-Ion erlaubt, durch die sechseckigen Eingänge in die Sodalith-Käfige zu migrieren [76, 77, 138, 142–151]. Dabei gibt es widersprüchliche Aussagen bezüglich des Verbleibs eines Teils der Terbium(III)-Ionen in den Superkäfigen trotz Kalzinierung bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ [141] oder deren vollständiger Migration zu anderen Positionen [76].

Grundsätzlich ist bei der Interpretation der Lumineszenzeigenschaften zu beachten, dass bei einem Si/Al-Verhältnis von 15 in den in diesen Arbeiten verwendeten USY-Zeolithen die Zahl der negativ geladenen AlO_4^- -Zentren ($6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/g Zeolith}$) die Zahl der Terbium-Ionen (maximal $1 \times 10^{-4} \text{ mol/g Zeolith}$) überschreitet. Terbium wird somit hauptsächlich als Gegenion in der Nähe der negativ geladenen AlO_4^- -Zentren agieren.

Die Lumineszenzeigenschaften der hier untersuchten USY-Zeolithe deuten in jedem Fall darauf hin, dass die Migrationsprozesse der Terbium(III)-Ionen von den Superkäfigen in die Sodalithkäfige nicht vollständig ablaufen, sondern Terbium(III)-Ionen in den Superkäfigen verbleiben. Die Analyse der Lumineszenzdaten Terbium-dotierter USY-Zeolithe hinsichtlich Abklingverhalten und Spektrenform zeigt, dass in den untersuchten USY-Zeolithen mindestens zwei Hauptterbiumspezies vorliegen.

In Anbetracht der Abklingzeit ($\approx 400 \mu\text{s}$), die dem eines vollständig hydratisierten Terbium(III)-Ions entspricht und des für diese Komponente berechneten DAS, welches dem eines vollständig hydratisierten Terbium(III)-Ions sehr ähnlich ist, kann die kurze Abklingkomponente somit einem voll hydratisierten Terbium(III)-Ion zugeschrieben werden, welches sich bevorzugt in den Superkäfigen (Position V) aufhält.

Für die Zuordnung der mittleren und langen Komponente gibt es mehrere Möglichkeiten:

A) Durch die Kalzinierung wird durch den teilweise bzw. vollständigen Verlust der Hydrathülle die Migration der Terbium(III)-Ionen von den Superkäfigen in die kleineren Sodalith-Käfige ermöglicht. Die mittlere Komponente ($\approx 850 \mu\text{s}$) kann demzufolge Terbium(III)-Ionen zugeordnet werden, die sowohl vom Zeolithgerüst als auch von Wasser koordiniert werden. Nach Gleichung 2.1 konnte die Zahl der Wassermoleküle mit $N_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \pm 0.3$ abgeschätzt werden

($\tau_{D_2O} = 3 \text{ ms} \pm 2 \text{ ms}$, siehe Tabelle 2.7). Es ist bekannt, dass sich in den Sodalithkäfigen auch nach Kalzinierungsprozessen bei über 300°C noch Wasser befinden kann [148]. Die Spektrenstruktur (siehe DAS) ist dabei auf das veränderte Koordinationsfeld, das Entfernen von Wasser aus der ersten Koordinationssphäre und der damit verbundenen Änderung der *Stark*-Aufspaltung zurückzuführen. In der Literatur wird diese Spezies den Sodalithkäfigen nahe den Superkäfigen (Position II') zugeordnet [76, 77, 138, 142–151].

Für die Zuordnung der langen Komponente ($\approx 1900 \mu\text{s}$, $N_{H_2O} = 0.8 \pm 0.3$) gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen könnte es sich um durch die Kalzinierung entstandene nano-Tb₂O₃-Typ-Strukturen auf der USY-Oberfläche handeln. Dafür gibt es allerdings weder in den PXRD-, noch in den DR-UV-Vis-Daten Hinweise [58]. Zum anderen könnte es sich um Terbium(III)-Ionen handeln, die sich ebenfalls in den Sodalithkäfigen (Position I' oder U) aufhalten, allerdings von weniger Wasser in der ersten Koordinationssphäre umgeben sind. Dies könnte auch die etwas stärker ausgeprägte Struktur der DAS mit einem zweiten Maximum bei ca. 549 nm erklären. Der große Unterschied in der Abklingzeit ist dabei nicht verwunderlich, ist doch bekannt, dass mit abnehmender Koordinationszahl N_{H_2O} die Auswirkung des Entfernens eines weiteren Wassermoleküls auf die Abklingzeit steigt [29, 94, 95].

B) Da die durch Kalzinierung induzierte Migration der Terbium(III)-Ionen nicht vollständig ist, verbleiben Terbium(III)-Ionen im Superkäfig, die durch das Zeolithgerüst koordiniert werden und wenige (ca. 3, siehe oben) Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre besitzen (z. B. Position II* oder III). Diesen Terbium(III)-Ionen könnte die mittlere Komponente zugeordnet werden. Den Terbium(III)-Ionen, die in die Sodalithkäfige migriert sind und praktisch nicht mehr von Wasser umgeben sind, könnte entsprechend die lange Komponente zugeordnet werden.

Leider lassen die Daten an dieser Stelle keine eindeutige Entscheidung für eine der Möglichkeiten zu.

Ein konsistenter Vergleich zwischen den Daten dieser Arbeit für Terbium-dotierte USY-Zeolithe und den Untersuchungen in der Literatur ist wegen der unterschiedlichen Synthese- und Behandlungshistorie der Materialien schwierig. Soweit bekannt, gibt es neben unserer Arbeit zu USY-Zeolithen [58] nur Untersuchungen zu Y-Zeolithen [134, 147]: *Hashimoto et al.* fanden für Terbium-dotierte Y-Zeolithe, welche bei 450°C für 8 h kalzinieren wurden, eine Abklingzeit von $2400 \mu\text{s}$ bei Raumtemperatur. Diese Abklingzeit ist vergleichbar mit der $1900 \mu\text{s}$ -Komponente in den während dieser Arbeit untersuchten USY-Zeolithen. Wahrscheinlich ist durch die lange Kalzinierung ein großer Anteil des Wassers in den Y-Zeolithen entfernt worden, während bei den in dieser Arbeit untersuchten USY-Zeolithen durch Lagerung und Transport bereits Rehydrationsprozesse eingesetzt haben. Gestützt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse von *Serra et al.*, welche für 2 h bei 200°C kalzinierte und bei 77 K gemessene Terbium-dotierte Y-Zeolithe einen Wert von $570 \mu\text{s}$ für die Abklingzeit fanden. Dieser Wert könnte durch die kurze Kalzinierungszeit bedingt sein, bei der nicht das komplette Wasser aus dem Zeolithen entfernt wurde und Migrationsprozesse noch nicht vollständig abgeschlossen sind.

Oberflächenmodifikation zum Schutz vor Feuchtigkeit Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Lumineszenzabklingverhalten von USY kann nur schwer eindeutig charakterisiert werden. Zwar deuten die Ergebnisse der diskreten sowie globalen Anpassung und die Abkling-

zeitverteilungsanalyse darauf hin, dass die Oberflächenmodifikation Einfluss auf einen Teil der Terbium(III)-Ionen hat, doch ist dieser Einfluss relativ gering und äußert sich somit nur in sehr geringem Maße in Form einer Änderung der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$. Dies liegt wahrscheinlich an den sehr großen Superkäfigen ($\varnothing = 12 \text{ \AA}$, Porenöffnung $\varnothing = 7.5 \text{ \AA}$ [75]), welche nur schlecht durch die Oberflächenmodifikation gegen Wasser abgeschirmt werden können und der Tatsache, dass das Entfernen von Wasser aus den Sodalithkäfigen auch bei hohen Temperaturen schwer fällt. Zusätzlich dürfte auch die im Vergleich zu z. B. BEA sehr viel geringere Oberflächenbeladung (USY: 1.3 mmol/g bis 2.3 mmol/g; BEA: 30 mmol/g bis 60 mmol/g) eine nicht unwesentliche Rolle für den geringen Einfluss der Oberflächenmodifikation spielen. Zieht man die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ als Kriterium heran, zeigt sich praktisch keine Effektivität der Oberflächenmodifikation zum Schutz des Zeolithes vor Feuchtigkeit.

4.1.2.2. BEA, MOR und ZSM-5

Lumineszenzspektren Die Abbildungen A.6, A.13 und A.20 zeigen eine Übersicht über die Lumineszenzspektren von Tb-BEA, Tb-MOR- und Tb-ZSM-5-Zeolithen ohne und mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen. Die Breite der Spektren wird durch die Oberflächenmodifikationen nur im Fall von ZSM-5 leicht beeinflusst ($\text{FWHM} \pm 1 \text{ nm}$). Insgesamt sind sich die jeweiligen Spektren von Tb-BEA und Tb-MOR sehr ähnlich. Neben einem Maximum zwischen 544 nm und 545 nm zeigen die Spektren aller BEA- und MOR-Zeolithe mehr oder weniger ausgeprägte Schultern bei 542 nm und 548 nm. Die Spektren der Tb-ZSM-5-Zeolithe unterscheiden sich in ihrer Struktur je nach Oberflächenmodifikation leicht von der des unmodifizierten Tb-ZSM-5.

Lumineszenzabklingverhalten In Abbildung 4.9 ist das Abklingverhalten von Tb-BEA-, Tb-MOR- und Tb-ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen gezeigt. Für alle Terbium-dotierten Zeolithe wurde ein nicht-monoexponentielles Abklingverhalten gefunden. Auch hier wurden für eine gute Beschreibung des Abklingverhaltens drei Exponentialfunktionen benötigt. Die Ergebnisse der Anpassung zeigen die Tabellen 4.3, 4.4 und 4.5. Im Vergleich zu Tb-USY wird bereits in den Abklingkurven ein stärkerer Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Abklingverhalten deutlich. In allen Fällen führt das Aufbringen der Oberflächenmodifikation zu einer Verlängerung des Abklingverhaltens. Am deutlichsten wird der Einfluss im Fall von Tb-ZSM-5. Dies äußert sich auch in den angepassten Abklingzeiten (Tabellen 4.3–4.5).

Für alle Terbium-dotierten Zeolithe wurde eine sehr kurze Komponente ($\tau_1 < 35 \mu\text{s}$) mit einem sehr geringen Anteil an der Gesamtlumineszenz ($X_1 \leq 8 \%$) gefunden. Da die Abklingzeit im Vergleich zu der Abklingzeit von Terbium(III) in Wasser ($\approx 400 \mu\text{s}$) sehr kurz und der Anteil an der Gesamtlumineszenz gering ist, handelt es sich vermutlich um den Einfluss von Defektstellen im Material auf einen kleinen Teil der Terbium(III)-Ionen, welche so einen zusätzlichen strahlungslosen Desaktivierungskanal beschreiten können.

Unmodifiziertes Tb-BEA zeigt im Abklingverhalten eine mittlere Komponente von $\tau_2 \approx 400 \mu\text{s}$, die ungefähr den gleichen Anteil hat wie die lange Komponente ($\tau_3 \approx 800 \mu\text{s}$, $X_2 \approx X_3 \approx 50 \%$). Das Aufbringen der Oberflächenmodifikation bringt hier zwei Effekte mit sich. Zum einen verkürzt sich die Abklingzeit τ_2 der mittleren Komponente auf $\approx 310 \mu\text{s} - 330 \mu\text{s}$, zum anderen verringert sich ihr Anteil X_2 zugunsten der langen Komponente auf 26 %–32 %. Die Abklingzeit τ_3 der langen Komponente liegt bei den modifizierten Tb-BEA-Zeolithen im Bereich von

$\approx 800 \mu\text{s} - 860 \mu\text{s}$ mit Anteilen X_3 von 65 % – 71 %.

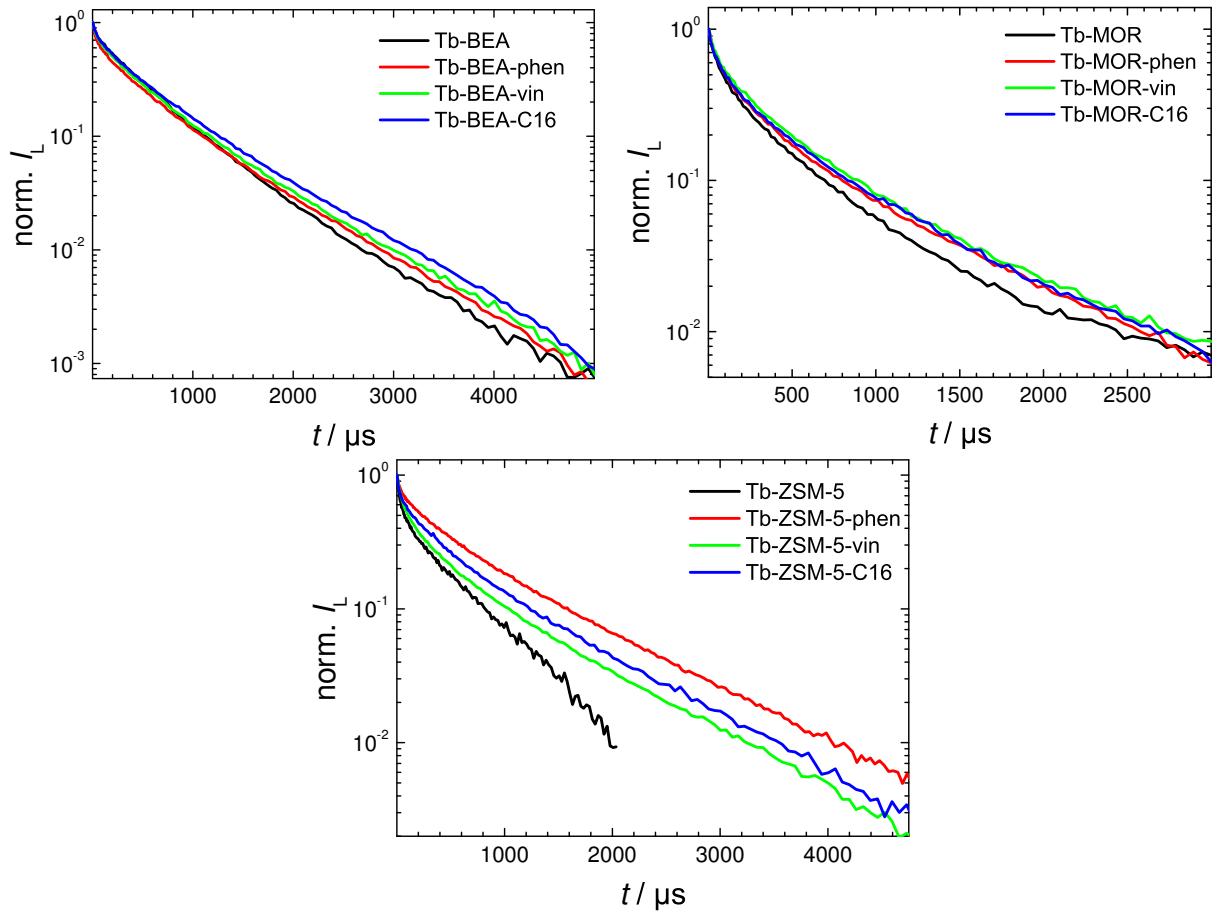


Abb. 4.9.: Lumineszenzabklingkurven von Tb-BEA, Tb-MOR und Tb-ZSM-5 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die deutlichsten Unterschiede im Abklingverhalten der modifizierten Zeolithe im Vergleich zum unmodifizierten Zeolith zeigt Tb-ZSM-5.

Tab. 4.3.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter BEA-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\tau_3 / \mu\text{s}$ ($X_3 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
BEA	21 (2 ± 1)	406 (50 ± 8)	802 (48 ± 8)	586 ± 42
BEA-phen	25 (4 ± 1)	310 (27 ± 4)	798 (69 ± 4)	635 ± 32
BEA-vin	31 (3 ± 1)	337 (32 ± 5)	833 (65 ± 5)	649 ± 33
BEA-C16	34 (3 ± 1)	330 (26 ± 4)	858 (71 ± 4)	698 ± 33

Alle Tb-MOR-Zeolithe, inklusive des unmodifizierten Tb-MOR, zeigen im Abklingverhalten eine mittlere Komponente im Bereich von $174 \mu\text{s} \leq \tau_2 \leq 242 \mu\text{s}$ mit Anteilen von $24 \% \leq X_2 \leq 32 \%$ an der Gesamtlumineszenz. Im Gegensatz zu Tb-BEA tritt hier die Verkürzung der mittleren Komponente auf Werte unter $400 \mu\text{s}$ nicht als Folge der Oberflächenmodifikation, sondern generell auf. Die durch die diskrete Anpassung gefundene lange Komponente war mit $608 \mu\text{s}$ für Tb-MOR kürzer als für die modifizierten Tb-MOR-Zeolithe ($\approx 710 \mu\text{s} - 790 \mu\text{s}$).

Tab. 4.4.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter MOR-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 / \mu\text{s} (X_1 / \%)$	$\tau_2 / \mu\text{s} (X_2 / \%)$	$\tau_3 / \mu\text{s} (X_3 / \%)$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
MOR	28 (8 ± 1)	185 (30 ± 4)	608 (62 ± 5)	435 ± 27
MOR-phen	32 (6 ± 1)	218 (32 ± 4)	790 (62 ± 4)	559 ± 32
MOR-vin	31 (7 ± 1)	242 (31 ± 4)	767 (62 ± 5)	553 ± 35
MOR-C16	20 (5 ± 1)	174 (24 ± 3)	708 (71 ± 3)	544 ± 28

Für unmodifiziertes Tb-ZSM-5 wird eine mittlere Komponente ($\tau_2 = 97 \mu\text{s}$) gefunden, welche auch einen geringen Anteil ($X_1 = 10 \%$) an der Gesamtlumineszenz hat. Dominiert wird das Abklingverhalten des unmodifizierten Tb-ZSM-5 von der langen Komponente ($\tau_3 = 587 \mu\text{s}$, $X_3 = 84 \%$). Durch das Aufbringen der Oberflächenmodifikation kommt es bei allen oberflächenmodifizierten Tb-ZSM-5-Zeolithen im Vergleich zum unmodifizierten Tb-ZSM-5 zu einer deutlichen Änderung im Abklingverhalten: Die mittlere Komponente zeigt eine wesentlich höhere Abklingzeit ($237 \mu\text{s} \leq \tau_2 \leq 304 \mu\text{s}$) und auch deutlich höhere Anteile an der Gesamtlumineszenz ($18 \% \leq X_2 \leq 23 \%$). Auch die Abklingzeit der langen Komponente wird signifikant erhöht ($728 \mu\text{s} \leq \tau_3 \leq 893 \mu\text{s}$), ihr Anteil ($71 \% \leq X_3 \leq 80 \%$) ist jedoch geringfügig kleiner als im unmodifizierten Tb-ZSM-5.

Tab. 4.5.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter ZSM-5-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 / \mu\text{s} (X_1 / \%)$	$\tau_2 / \mu\text{s} (X_2 / \%)$	$\tau_3 / \mu\text{s} (X_3 / \%)$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
ZSM-5	16 (6 ± 1)	97 (10 ± 2)	587 (84 ± 2)	502 ± 23
ZSM-5-phen	23 (2 ± 1)	304 (18 ± 2)	1043 (80 ± 3)	893 ± 35
ZSM-5-vin	32 (6 ± 1)	237 (23 ± 3)	948 (71 ± 3)	728 ± 37
ZSM-5-C16	19 (3 ± 1)	273 (23 ± 3)	980 (74 ± 3)	786 ± 38

Die mittleren Abklingzeiten $\langle \tau \rangle$ zeigen für alle drei Terbium-dotierten Zeolithe eine stärkere Beeinflussung des Abklingverhaltens als noch bei Tb-USY. Der stärkste Effekt wurde in Tb-ZSM-5 erzielt, die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ steigt hier je nach Modifikation von $\approx 500 \mu\text{s}$ auf Werte zwischen $728 \mu\text{s}$ und $893 \mu\text{s}$. Bei Tb-BEA und Tb-MOR ist die Zunahme von $\langle \tau \rangle$ etwas kleiner (Tb-BEA: $586 \mu\text{s} \rightarrow 635 \mu\text{s} - 698 \mu\text{s}$; Tb-MOR: $435 \mu\text{s} \rightarrow 544 \mu\text{s} - 559 \mu\text{s}$). Es ist bemerkenswert, dass für Tb-MOR alle Oberflächenmodifikationen einen sehr ähnlichen Einfluss auf die mittlere Abklingzeit haben, während bei Tb-BEA die C16-Modifikation und bei Tb-ZSM-5 die phen-Modifikation den deutlichsten Effekt zeigten.

Sowohl die Ergebnisse der globalen Analysen (Tabellen A.1, A.2, A.3) als auch der Abklingzeitverteilungsanalyse (Abbildungen A.7, A.14, A.21) stützen die Ergebnisse der diskreten Anpassung.

TRANES und DAS Die TRANES bestätigen das Vorhandensein zweier Terbium-Sepzies sowohl für Tb-BEA, Tb-MOR als auch Tb-ZSM-5 (Abbildungen A.8, A.9, A.15, A.16, 4.10 und A.22). In allen Fällen konnten isoemissive Punkte (Tb-BEA und Tb-ZSM-5: $\approx 541 \text{ nm}$ und

≈ 547 nm) oder zumindest systematische Änderungen der Spektren mit der Zeit t (Tb-MOR) gefunden werden. Insbesondere die Abnahme der Intensität bei 544 nm mit der Zeit t wird in den TRANES aller untersuchten Zeolithe wiedergefunden. Einzige Ausnahme bildet das unmodifizierte Tb-ZSM-5, dessen TRANES weder eine systematische Änderung der Spektren, noch einen isoemissiven Punkt aufweisen (Abbildung 4.10 [links]), ein Umstand, der aufgrund der Ergebnisse der diskreten Anpassung und der Abklingzeitanalyse zu erwarten war.

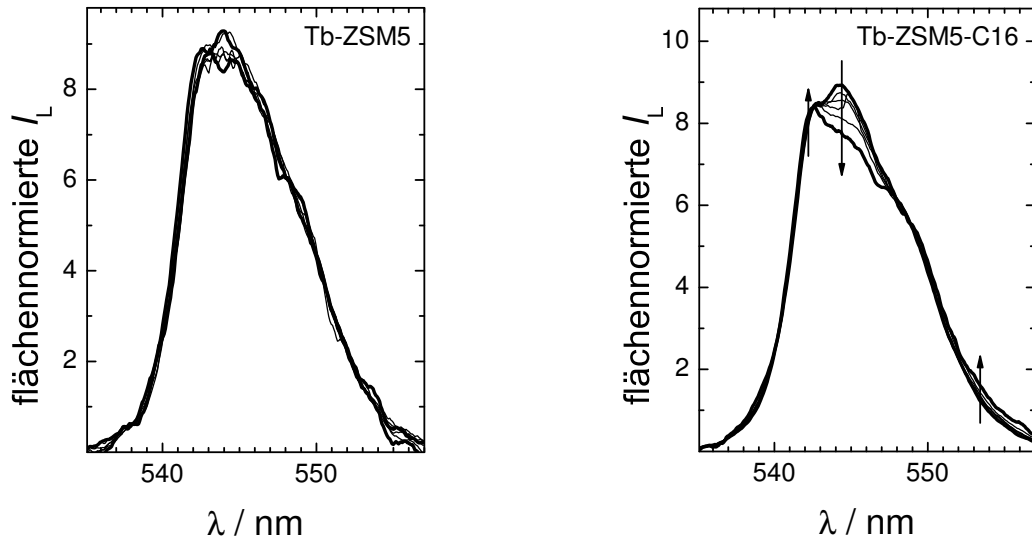


Abb. 4.10.: [links] TRANES von Tb-ZSM-5 und [rechts] Tb-ZSM-5-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. Im Fall des unmodifizierten Tb-ZSM-5 konnten keine systematischen Änderungen des Spektrums mit der Zeit t beobachtet werden. Die Änderung der Spektren ist für den C16-modifizierten Tb-ZSM-5-Zeolith stärker ausgeprägt. Wie auch für die anderen untersuchten Terbium-dotierten Zeolithe ist eine Abnahme der Intensität bei 544 nm mit der Zeit zu beobachten. Die Pfeile zeigen die Veränderung der Spektren mit zunehmender Zeit t an.

Wie bereits für Tb-USY wurden auch für Tb-BEA, Tb-MOR und Tb-ZSM-5 die DAS berechnet (Abbildungen A.10 – A.12, A.17 – A.19, A.23 – A.25). In allen Fällen stützen die DAS die Ergebnisse der diskreten Anpassungen und die aus den TRANES gewonnenen Erkenntnisse. Zusätzlich zeigten die DAS, dass das Spektrum der mittleren Abklingkomponente etwas schmäler (FWHM ≈ 6 nm – 8 nm) ist als das der langen Abklingkomponente (FWHM ≈ 9 nm – 11 nm). Das Spektrum der mittleren Komponente besitzt ein Maximum bei 544 nm und ist unstrukturiert, während das der langen Abklingkomponente im Fall von Tb-BEA noch ausgeprägte Schultern bei 542 nm und 549 nm aufweist. Das Spektrum der langen Komponente von Tb-MOR besitzt ein Maximum bei 542 nm und ein zweites, nicht sonderlich ausgeprägtes, Maximum bei 544 nm. Für Tb-ZSM-5 zeigt das entsprechende Spektrum nur ein Maximum bei ca. 542 nm. Die Struktur der DAS der langen Abklingkomponenten war in allen Fällen mit den TRANES bei langen Zeiten t nach dem Laserpuls vergleichbar.

Interpretation Das Gerüst von BEA besteht aus einem dreidimensionalen quervernetzten 12-Ring-Kanalsystem mit elliptischen Öffnungen. MOR besitzt ein eindimensionales 12-Ring-Kanalsystem mit leicht elliptisch geformten Porenöffnungen. Das dreidimensionale ZSM-5-Kanalsystem besteht aus geraden 10-Ring-Kanälen und senkrecht dazu sinusoidal verlaufenden 10-Ring-Ka-

nälen. Die Porengröße nimmt in der Reihenfolge USY \rightarrow BEA \rightarrow MOR \rightarrow ZSM-5 ab ($7.5 \text{ \AA} \rightarrow 6.7 \text{ \AA} \rightarrow 6.5 \text{ \AA} \rightarrow 5.4 \text{ \AA}$). Allen Materialien ist gemein, dass sie aufgrund ihrer Struktur weniger unterschiedliche Bindungsstellen für Ionen bieten können als die FAU-Struktur von USY. Zusätzlich finden sich in MOR noch elliptisch geformte 8-gliedrige Porenöffnungen, welche 5.7 \AA breit und 2.6 \AA hoch sind [75]. Dadurch, dass die 8-Ring-Kanäle so klein sind, ist jedoch nicht damit zu rechnen, dass hydratisierte Terbium(III)-Ionen beim Ionenaustauschprozess dort eindringen können. In der Literatur werden drei Hauptadsorptionsstellen für Gastmoleküle in ZSM-5 beschrieben [152]: die Kreuzung zweier Kanäle sowie die beiden Kanäle (gerader Kanal, sinusoidaler Kanal) an sich. Für Ionen (z. B. Cs^+ , Li^+) ist bekannt, dass sie sich auch in den sehr viel kleineren 5- und 6-Ring-Kanälen aufhalten können, wenn sie bereits bei der Synthese dort eingebaut werden [153–155]. Für Lanthan(III) und Cer(III) ist bekannt, dass sich diese im Kanalsystem von ZSM-5 aufhalten und dort zum Teil von Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts koordiniert sind [156, 157].

Grundsätzlich ist bei der Interpretation der Lumineszenzeigenschaften auch hier wieder zu beachten, dass in den in diesen Arbeiten verwendeten BEA-, MOR- und ZSM-5-Zeolithen die Zahl der negativ geladenen AlO_4^- -Zentren die Zahl der Terbium-Ionen überschreitet (siehe Tabelle 3.8). Terbium(III) wird somit hauptsächlich als Gegenion in der Nähe der negativ geladenen AlO_4^- -Zentren agieren.

Sowohl die Analyse des Lumineszenzabklingverhaltens als auch TRANES und DAS deuten grundsätzlich für alle Materialien auf das Vorhandensein zweier Hauptterbiumspezies hin. Dabei können Spektrenform und Abklingzeit der mittleren Komponente einer Terbiumspezies, in deren Umgebung sich hauptsächlich Wasser befindet, zugeordnet werden. Für Tb-BEA stimmt die Abklingzeit der mittleren Komponente mit $406 \mu\text{s}$ sehr gut mit der Abklingzeit eines Terbium(III)-Ions in wässriger Lösung überein. Für die modifizierten Tb-BEA- und Tb-ZSM-5-Zeolithe sowie alle Tb-MOR-Zeolithe wurden jedoch niedrigere Abklingzeiten im Bereich von $174 \mu\text{s} - 337 \mu\text{s}$ gefunden. Anscheinend tragen hier noch andere, vermutlich durch die Oberflächenmodifikation oder/und Gitterdefekte bedingte, Relaxationsprozesse zur Desaktivierung der Terbium(III)-Ionen bei. Ein Beitrag des Zeolithgerüsts zur Desaktivierung durch Phononen ist nicht zu erwarten, da Zeolithe nur niedrig-energetische Phononen bereitstellen können [26]. In allen Materialien muss sich diese Tb-Spezies an für Wasser leicht zugänglichen Positionen aufhalten, was vermuten lässt, dass sie sich auf der äußeren Oberfläche oder in den Kanälen nahe der zur äußeren Oberfläche führenden Porenöffnungen befindet.

Der zweiten Hauptterbiumspezies kann die lange Abklingkomponente zugeordnet werden. Die Abklingzeit dieser Abklingkomponente deutet darauf hin, dass das Terbium-Ion nicht mehr vollständig hydratisiert ist, wie auch die Berechnung der Koordinationszahlen von Wasser $N_{\text{H}_2\text{O}}$ in Tabelle 4.6 nach Gleichung 2.1 zeigt ($\tau_{\text{D}_2\text{O}} = 3 \text{ ms} \pm 2 \text{ ms}$, siehe Tabelle 2.7). Auch die etwas strukturierten DAS deuten darauf hin, dass die Koordinationsumgebung unterschiedlich von einer reinen Wasser-Koordinationsosphäre und als Koordinationsumgebung aus Wassermolekülen und Gerüstsauerstoffatomen zu beschreiben ist. Diese Terbiumspezies muss sich also an Bindungsstellen aufhalten, die im Zuge der Rehydratationsprozesse nach Kalzinierung nicht so leicht für Wasser zugänglich sind. Wahrscheinlich sind dies Positionen in den Kanälen, die sich weiter entfernt von den Porenöffnungen und der äußeren Oberfläche befinden. So können sie auch durch die aufgebracht organischen Gruppen vor eindringendem Wasser geschützt werden, was sich besonders in den Koordinationszahlen von Tb-MOR und Tb-ZSM-5 bzw. dem größeren Anteil

X_3 der langen Abklingkomponente im Fall von Tb-BEA zeigt. Hinweise auf den Aufenthalt von Terbium(III)-Ionen in den kleinen 5- und 6-Ring-Kanälen von ZSM-5 wurden nicht gefunden.

Tab. 4.6.: Koordinationszahlen $N_{\text{H}_2\text{O}}$ von Tb-BEA, Tb-MOR und Tb-ZSM-5

Zeolith	$N_{\text{H}_2\text{O}}$			
	unmod.	phen	vin	C16
BEA	3.9 ± 0.3	3.9 ± 0.3	3.6 ± 0.3	3.5 ± 0.3
MOR	5.5 ± 0.3	3.9 ± 0.3	4.0 ± 0.3	4.5 ± 0.3
ZSM-5	5.8 ± 0.3	2.6 ± 0.3	3.0 ± 0.3	2.9 ± 0.3

Ein Sonderfall unter den in diesem Abschnitt beschriebenen Zeolithen ist das unmodifizierte Tb-ZSM-5. In diesem Fall deuten die Ergebnisse der TRANES-Analyse und die DAS darauf hin, dass im Zeolith eine Hauptterbiumspezies vorliegt, die sowohl von Wasser als auch von einigen Sauerstoffatomen des Zeolithgerüsts koordiniert ist ($N_{\text{H}_2\text{O}} = 5.8 \pm 0.3$). Zusätzlich spricht dafür die Tatsache, dass das Lumineszenzabklingverhalten von der langen Komponente ($\tau_3 \approx 587 \mu\text{s}$) dominiert wird und dass bei der Abklingzeitverteilungsanalyse eine monomodale Verteilung (abgesehen von der sehr kurzen Komponente bei ca. $20 \mu\text{s}$) gefunden wurde. Vermutlich hält sich diese Spezies innerhalb des Kanalsystems auf. Ein Rückschluss aus den vorliegenden Daten auf eine genaue Position ist jedoch nicht möglich. Es ist anzunehmen, dass die Terbium(III)-Ionen über eine größere Zahl von Bindungsstellen in den Kanälen verteilt sind. Die Abklingzeit der mittleren Komponente ($\approx 97 \mu\text{s}$) könnte darauf zurückzuführen sein, dass ein sehr geringer Anteil der Terbium(III)-Ionen durch Gitterdefekte schneller relaxiert. Allerdings spielen diese Terbium(III)-Ionen aufgrund ihres geringen Anteils an der Gesamtlumineszenz nur eine untergeordnete Rolle.

Auch hier fällt ein Vergleich mit den raren Literaturdaten aufgrund der unterschiedlichen Synthese- und Behandlungshistorie schwer. Für BEA und MOR existieren praktisch keine Referenzdaten. *Serra et al.* fanden für Terbium-dotierte ZSM-5-Zeolithe, welche für 2 h bei 200°C kalziniert wurden, eine Abklingzeit von $630 \mu\text{s}$ bei 77 K [134]. Dieser Wert ist etwas länger als der in dieser Arbeit gefundene ($\langle\tau\rangle \approx 500 \mu\text{s}$). Dies könnte auf die niedrigeren Temperaturen bei der Messung zurückzuführen sein, bei denen der Beitrag der Löschung des $^5\text{D}_4$ -Zustandes von Terbium(III) durch OH-Schwingungen geringer ist als bei Raumtemperatur.

Oberflächenmodifikation zum Schutz vor Feuchtigkeit Terbium(III)-Ionen, die sich auf der äußeren Oberfläche befinden, sind am zugänglichsten für Wassermoleküle und können durch die Oberflächenmodifikation nur teilweise vor Wasser geschützt werden. Ionen, die sich in den Poren des Zeolithes aufhalten, werden sehr viel effektiver gegen Wassermoleküle abgeschirmt.

Diese Effekte äußern sich für Tb-BEA, Tb-MOR und Tb-ZSM-5 in der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ und sind deutlicher ausgeprägt als in den untersuchten USY-Zeolithen. Eine Klassifizierung anhand von $\langle\tau\rangle$ ergibt die in Tabelle 4.7 gezeigte Abstufung bezüglich der Effektivität der einzelnen Oberflächenmodifikationen in Bezug auf den Schutz des Zeolithen vor eindringender Feuchtigkeit. Dabei ist zu beachten, dass die Verlängerung der mittleren Abklingzeit auch mit der Oberflächenbeladung durch die Oberflächenmodifikation korreliert, wie Tabelle 4.8 zeigt.

Der Eintrag in Tabelle 4.7 für Tb-BEA berücksichtigt die Oberflächenbeladung. Für Tb-MOR und Tb-ZSM-5 wurden leider keine Daten bezüglich der Oberflächenbeladung zur Verfügung gestellt, weswegen in diesen Fällen auf eine Diskussion an dieser Stelle verzichtet werden muss. Für Tb-ZSM-5 wurden dabei nach MOR und BEA die deutlichsten Effekte gefunden. Deutet die mittlere Abklingzeit im unmodifizierten Tb-ZSM-5 noch darauf hin, dass nach der Kalzinierung die Rehydratationsprozesse weit fortgeschritten sind, so ist dieser Effekt in den modifizierten Tb-ZSM-5-Zeolithen deutlich geringer ausgeprägt. Die Abklingzeit der langen Komponente deutet darauf hin, dass nur sehr wenig Wasser zu den sich in den Kanälen befindenden Terbium(III)-Ionen eingedrungen ist. Da wie bereits erwähnt die Oberflächenbeladung für MOR und ZSM-5 nicht bekannt ist, ist es schwer, konkrete Aussagen über einen Zusammenhang zwischen dem Strukturparameter Porengröße und der Effektivität der Oberflächenmodifikationen zu treffen. Tendenziell scheint die Effektivität der Oberflächenmodifikationen mit abnehmender Porengröße zuzunehmen.

Tab. 4.7.: Effektivität der Oberflächenmodifikation zum Schutz vor Wasser

Zeolith	Effektivität der Oberflächenmodifikation
BEA	C16 \approx vin > phen > unmodifiziert
MOR	phen \approx vin \approx C16 > unmodifiziert
ZSM-5	phen > C16 \approx vin \gg unmodifiziert

Tab. 4.8.: Oberflächenbeladung und Änderung der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$

Zeolith	Oberflächenbeladung ^a		$\langle\tau\rangle$ ^a			
	mmol/g	f_b	μs	% Verlängerung	f_v	f_v/f_b
BEA			586			
BEA-phen	30	1.0	635	8	1.00	1.00
BEA-vin	33	1.1	649	11	1.37	1.25
BEA-C16	60	2.0	698	19	2.38	1.19
MOR			435			
MOR-phen	–	–	559	29		
MOR-vin	–	–	553	27		
MOR-C16	–	–	544	25		
ZSM-5			502			
ZSM-5-phen	–	–	893	78		
ZSM-5-vin	–	–	728	45		
ZSM-5-C16	–	–	786	56		

^a f – Faktor, b – Oberflächenbeladung, v – Verlängerung

4.1.3. Zusammenfassung

Die in den zurückliegenden Abschnitten durchgeführte Analyse der Lumineszenzeigenschaften der Terbium-dotierten Zeolithe zeigt, dass im Allgemeinen zwei verschiedene Hauptterbiumspezies in allen Materialien unabhängig von deren Struktur gefunden werden. Hauptspezies deswegen, da aufgrund der Heterogenität der Materialien grundsätzlich angenommen werden muss, dass die lokale Umgebung der einzelnen zu einer Hauptspezies gehörenden Terbium(III)-Ionen nicht immer völlig identisch ist. Es liegt also eine Art Verteilung der Ionen vor, welche auch davon beeinflusst wird, wo sich die negativ geladenen Al-Zentren befinden.

Abbildung 4.11 zeigt schematisch, wo sich die entsprechenden Spezies im Material aufhalten können. Die Abbildung illustriert die Speziesverteilung anhand eines zweidimensionalen Kanalnetzwerks, das Schema ist jedoch analog auch auf die dritte Dimension erweiterbar. Die Ionen können zum einen Positionen zugeordnet werden, die sich auf der äußeren Oberfläche oder an Positionen in den Kanälen (Poren) nahe der äußeren Oberfläche befinden (Spezies I). In den Lumineszenzeigenschaften äußert sich dies für alle Materialien grundsätzlich durch eine Abklingzeit, die der eines hydratisierten Terbium(III)-Ions ($\approx 400 \mu\text{s}$) ähnlich ist, und Spektren, die dem eines Terbium(III)-Ions in Wasser nahe kommen. Unterschiede zu den Lumineszenzeigenschaften eines hydratisierten Terbium(III)-Ions lassen sich in allen Fällen durch teilweise Koordination durch das Zeolithgerüst (Spektrenform, Abklingverhalten) und Gitterdefekte (Abklingverhalten) erklären.

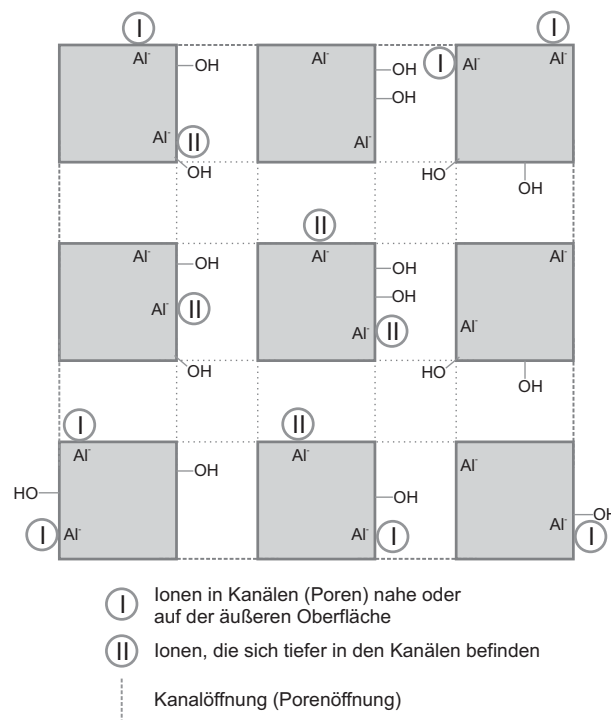


Abb. 4.11.: Schematische Darstellung der möglichen Aufenthaltsorte von Terbium(III)-Ionen in den untersuchten Zeolithen. Ion I befindet sich auf oder in den Poren nahe der äußeren Oberfläche und ist somit leicht für Feuchtigkeit zugänglich. Ion II befindet sich tiefer in den Poren, weswegen es dort besser vor dem Einfluss von Feuchtigkeit geschützt ist.

Die andere Spezies (Spezies II) befindet sich an Positionen in den Kanälen (Poren), die weiter

entfernt von den Porenöffnungen und somit der äußeren Oberfläche im Material zu finden sind. Es ist aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen davon auszugehen, dass diese Terbium(III)-Ionen einen größeren Anteil an Koordination durch das Zeolithgerüst besitzen, was sich sowohl in einer längeren Abklingzeit als auch in den Spektren (breiter und strukturierter) dieser Spezies äußert. Je nach Struktur des Materials und der eventuell vorhandenen Oberflächenmodifikation sind diese Positionen für Wasser mehr oder weniger stark zugänglich, was sich in unterschiedlichen Lumineszenzabklingzeiten dieser Spezies äußert. Dabei konnte jedoch in den unmodifizierten Zeolithen keine eindeutige Korrelation zwischen der Art des Kanalnetzwerks (eindimensional, dreidimensional), der Porengröße und der Zugänglichkeit durch Wasser festgestellt werden. So wurden für ZSM-5 und MOR im unmodifizierten Zustand für Spezies II höhere Koordinationszahlen $N_{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt als für BEA (siehe Tabelle 4.6), obwohl ZSM-5 kleinere und MOR gleich große Poren wie BEA besitzt. Auch eine Korrelation über die Art des Kanalnetzwerks ist nicht möglich, da ZSM-5 und BEA dreidimensionale und MOR ein eindimensionales Kanalnetzwerk besitzt. Auch das Si/Al-Verhältnis, welches für BEA deutlich größer ist (siehe Tabelle 3.8) als für ZSM-5 und MOR muss als weiterer Strukturparameter berücksichtigt werden, was konkrete Aussagen erschwert.

Für USY werden die beiden Hauptpositionen dem Superkäfig (Spezies I) und den Sodalithkäfigen (Spezies II) zugeordnet, wobei aufgrund der FAU-Struktur auch Zwischenpositionen möglich sind. Deswegen werden in den Lumineszenzdaten Hinweise auf eine dritte Spezies, deren Position jedoch nicht eindeutig bestimmt werden kann, gefunden. Allerdings ist diese Spezies aufgrund ihrer Abklingzeit und Spektrenstruktur von der grundsätzlichen Art auch Spezies II zuzuordnen.

In BEA, MOR und ZSM-5 konnten über die Lumineszenzeigenschaften zwar sowohl Spezies I als auch Spezies II identifiziert werden, allerdings lassen die Lumineszenzdaten keine Interpretation bezüglich einer genaueren Positionsangabe zu. An dieser Stelle soll noch einmal angemerkt werden, dass sowohl die Struktur des Kanalnetzwerks, die Porengröße als auch die Oberflächenmodifikation im Allgemeinen keinen Einfluss auf die Zahl der bestimmten Spezies hat.

Eine Ausnahme ist der bereits erwähnte USY-Zeolith, für den drei Terbium-Spezies identifiziert wurden. Außerdem konnte im unmodifizierten Tb-ZSM-5 nur eine Terbium-Spezies explizit identifiziert werden. Anscheinend sind hier alle Positionen, also auch die in den Kanälen, trotz der kleinen Porendurchmesser ($\varnothing \approx 0.54 \text{ nm}$) relativ leicht für Wasser zugänglich, so dass eine Differenzierung der Terbium(III)-Ionen nahe oder auf der äußeren Oberfläche (Spezies I) von denen, die sich tiefer im Kanalsystem befinden (Spezies II), relativ schwer fällt. Dies änderte sich jedoch mit dem Aufbringen einer Oberflächenmodifikation. In diesem Fall konnte wieder zwischen den bereits für BEA und MOR gefundenen zwei Hauptspezies unterschieden werden.

Ein weiterer Aspekt, der durch die Analyse der Lumineszenzdaten behandelt werden konnte, ist der Einfluss der Oberflächenmodifikation in Bezug auf das Rehydratationsverhalten und damit die Konservierung der Lumineszenzeigenschaften nach Kalzinierung der einzelnen Zeolithe. Dabei zeigen die Daten, dass die Effektivität der Oberflächenmodifikation von der Struktur des Zeolithes, aber auch der Struktur der Oberflächenmodifikation an sich abhängt. Es zeigte sich, dass die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ ein geeigneter Parameter zur Beschreibung des Einflusses der Oberflächenmodifikation auf das Abklingverhalten ist.

So zeigt keine Oberflächenmodifikation einen signifikanten Einfluss auf die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ der Terbium-dotierten USY-Zeolithe. Hier können die Oberflächenmodifikationen aufgrund der großen Porenöffnungen ($\varnothing \approx 7.5 \text{ \AA}$) und der geringen Oberflächenbeladung die Terbium(III)-

Ionen nicht effektiv gegen Wasser schützen. Die Differenzierung der Terbium(III)-Ionen in diesem Material erfolgt ausschließlich über die Position im Material (s. o.).

Für BEA wurde bereits eine etwas stärkere Differenzierung bezüglich der verschiedenen Oberflächenmodifikationen in Hinblick auf die Änderung des Abklingverhaltens gefunden. Dies könnte neben der deutlich höheren Oberflächenbeladung auf die etwas geringere Porengröße ($\varnothing \approx 0.67 \text{ nm}$) zurückzuführen sein. Die C16-Modifikation zeigt bei BEA den deutlichsten Einfluss auf die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$, die anderen beiden Modifikationen (phen und vin) zeigen einen geringeren Einfluss, was hauptsächlich auf die geringere erreichte Oberflächenbeladung im Vergleich zu C16 zurückgeführt werden kann.

Bei den untersuchten MOR-Zeolithen mit zu BEA vergleichbarer Porengröße ($\varnothing \approx 0.65 \text{ \AA}$) ist der Einfluss aller Oberflächenmodifikationen auf das Lumineszenzabklingverhalten relativ ähnlich. Anscheinend können hier auch die phen- und vin-Modifikation das Material genauso effektiv vor Feuchtigkeit schützen, wie die C16-Modifikation. Die höhere Effektivität der Oberflächenmodifikationen hinsichtlich des Abschirmens der Kanäle vor Wasser könnte auf das im Gegensatz zu BEA eindimensionale Kanalnetzwerk zurückzuführen sein. Genauere Aussagen lassen sich bei Unkenntnis der Oberflächenbeladung jedoch nicht treffen.

ZSM-5-Zeolithe haben kleinere Poren ($\varnothing \approx 0.54 \text{ \AA}$) und mit allen Oberflächenmodifikationen konnte eine signifikant größere Verlängerung der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ erreicht werden als für alle anderen untersuchten Zeolithe. Am effektivsten war hierbei die phen-Modifikation, gefolgt von der C16- und vin-Modifikation. Ob die hohe Effektivität auf die Struktur des Zeoliths, die Porengröße oder eine hohe Oberflächenbeladung zurückzuführen ist, lässt sich auch hier ohne Kenntnis der Oberflächenbeladung nicht genau feststellen.

Abbildung 4.12 zeigt anhand der C16-Modifikation, wie sich die unterschiedliche Position von Ionen auf den Schutz durch die Oberflächenmodifikation auswirken kann.

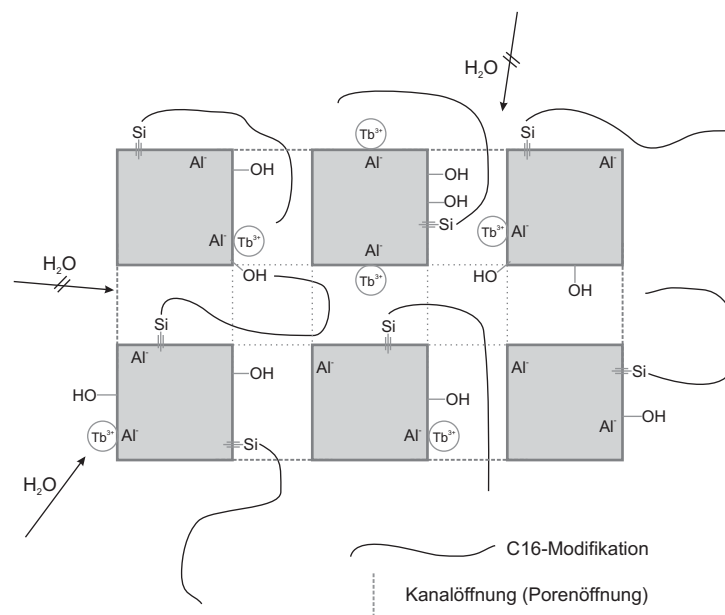


Abb. 4.12.: Gezeigt sind die verschiedenen Positionen für Terbium(III)-Ionen in den untersuchten Zeolithen und wie sie vor Feuchtigkeit geschützt werden können. Terbium(III)-Ionen auf der äußeren Oberfläche werden durch die Oberflächenmodifikation weit weniger effektiv gegen Wasser abgeschirmt als Terbium(III)-Ionen, die sich in den Poren des Materials befinden.

Insgesamt spielen für die Effektivität einer Oberflächenmodifikation zum Schutz vor Feuchtigkeit mehrere Aspekte eine Rolle: Zum einen ist es entscheidend, wie hoch die Oberfläche des Zeolithen mit der Modifikation beladen werden kann. Zum anderen ist es auch wichtig, wie gut eine Oberflächenmodifikation eine Porenöffnung abdecken kann und ob eventuell andere Strukturparameter, wie z. B. die Struktur des Kanalnetzwerks, einen Einfluss ausüben. Als geeigneter Parameter wurde zur Quantifizierung die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ genutzt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die durch Kalzinierung verbesserten Lumineszenzeigenschaften [59] durch Oberflächenmodifikationen zumindest teilweise konservieren ließen.

4.2. Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die mikroporös-mesoporösen Hybridmaterialien Zeotile-1 (ZT1) und Zeogrid (ZG) bezüglich der Lumineszenzeigenschaften der durch Ionenaustausch inkorporierten Europium(III)- oder Terbium(III)-Ionen untersucht. Ziel ist es zum einen, Rückschlüsse auf die Ionenverteilung im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 charakterisierten Zeolithmaterialien zu ziehen. Zum anderen soll der Einfluss der Oberflächenmodifikation bezüglich des Schutzes des Hybridmaterials vor Feuchtigkeit, sowie das bei der Synthese dieser Materialien als zusätzlicher Strukturparameter variierte Si/Al-Verhältnis und sein Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften diskutiert werden.

Bei der Analyse der Lumineszenzdaten der Terbium-dotierten Materialien zeigte sich, dass diese die Lumineszenzdaten der Europium-dotierten Materialien grundsätzlich stützen, allerdings auch insgesamt deutlich weniger Informationen liefern. Die Analyse der Tb-Lumineszenzdaten wird deswegen nicht grundsätzlich explizit diskutiert, sondern nur an geeigneten Stellen zur Diskussion hinzugezogen, um auf Besonderheiten aufmerksam zu machen.

4.2.1. Lumineszenzeigenschaften und Speziesanalyse

Lumineszenzspektren In Abbildung 4.13 und A.26 sind die Lumineszenzspektren der Europium-dotierten ZT1- und ZG-Materialien gezeigt. Die Lumineszenzspektren weisen die typischen Lumineszenzbanden der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ -Übergänge bei 579 nm, 592 nm, 616 nm, 650 nm und 700 nm auf. Zusätzlich findet man eine schwach ausgeprägte 5D_1 -Lumineszenz mit den entsprechenden ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Übergängen bei 525 nm, 536 nm und 556 nm.

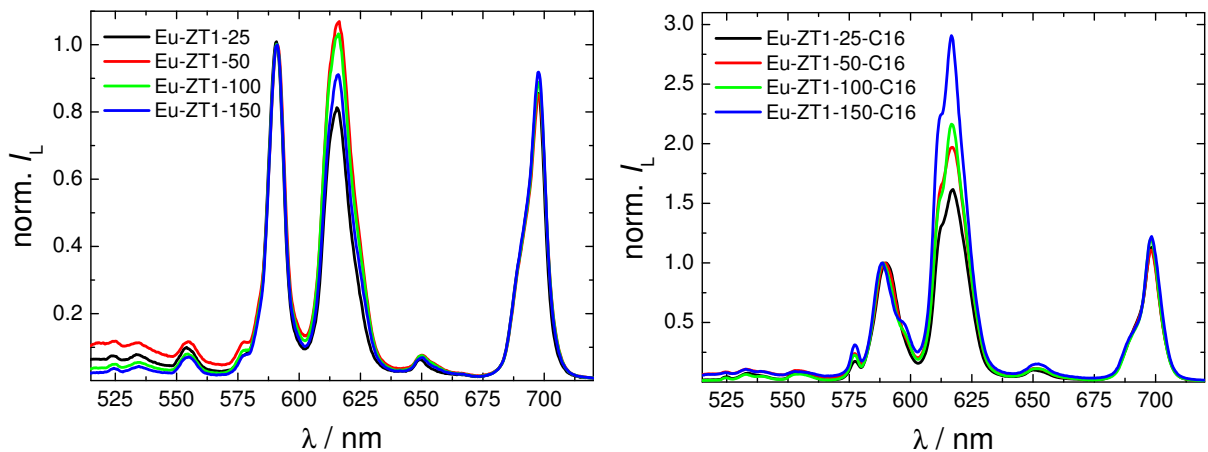


Abb. 4.13.: Lumineszenzspektren von **[links]** Eu-ZT1 und **[rechts]** Eu-ZT1-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Die Lumineszenzbanden können den typischen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ -Übergängen (579 nm, 592 nm, 616 nm, 650 nm und 700 nm) zugeordnet werden. Das Intensitätsverhältnis der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Lumineszenzbanden wird sowohl durch das Si/Al-Verhältnis als auch durch die Oberflächenmodifikation beeinflusst.

Ein Vergleich der Lumineszenzspektren der C16-modifizierten und unmodifizierten Materialien zeigt, dass das Intensitätsverhältnis der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Lumineszenzbanden durch die Oberflächenmodifikation sowie das Si/Al-Verhältnis beeinflusst wird. Desweiteren sind die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Lumineszenzbanden der C16-modifizierten Materialien strukturierter

als die der unmodifizierten Materialien, erkennbar an der Ausbildung von Schultern bei 597 nm und 612 nm. Auch diesbezüglich findet man wieder einen Einfluss des Si/Al-Verhältnisses. Mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis nimmt die Ausprägung der beschriebenen Schultern im Spektrum zu.

Ein typisches Terbium-Lumineszenzspektrum der untersuchten Materialien gleicht dem in Abbildung 4.1 gezeigten Spektrum.

Analyse des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs Die Lumineszenz des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs von Europium(III) zeigt aufgrund der Multiplizität der beteiligten 5D_0 - und 7F_0 -Zustände keinerlei Aufspaltung und ist somit geeignet, direkt Informationen darüber zu erhalten, ob in einem System mehrere Europiumspezies zur Lumineszenz beitragen. Abbildung 4.14 zeigt beispielhaft für Eu-ZT1-25 und Eu-ZG-25 die Bandenform der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Lumineszenz bei verschiedenen Zeiten t nach dem Laserpuls. Die Bandenstruktur ist mit einem langsamen Abfall der Intensität hin zu kürzeren Wellenlängen asymmetrisch, was unter anderem auch auf eine inhomogene Linienverbreiterung durch die Einflüsse der Kristallfeld-Stärken der verschiedenen Ionen-Positionen zurückzuführen ist [158–160].

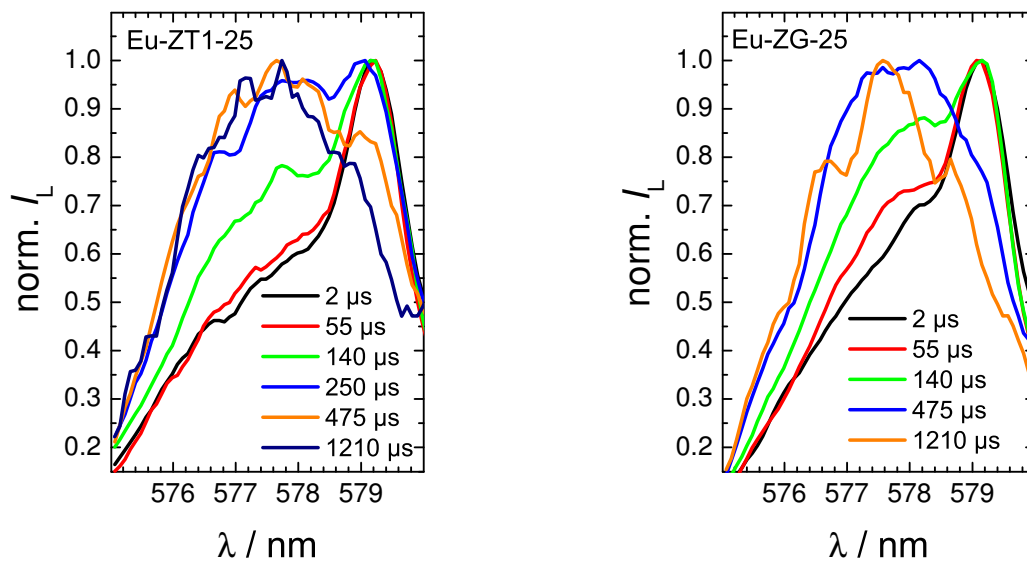


Abb. 4.14.: Zeitliche Evolution der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Lumineszenz von **[links]** Eu-ZT1-25 und **[rechts]** Eu-ZG-25; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Mit der Zeit t ändert sich sowohl die Struktur des Spektrums (Ausbildung von Schultern und lokalen Maxima) als auch die Position der Maxima.

In beiden Fällen verschiebt sich das Maximum des Übergangs mit längeren Zeiten t nach dem Laserpuls zu kürzeren Wellenlängen (579.2 nm \rightarrow 577.6 nm). Auch die Bandenstruktur ändert sich mit der Zeit, es kommt zur Ausbildung von neuen Schultern und lokalen Maxima. Um einen Eindruck zu gewinnen, wie viele Spezies zu der Lumineszenzbande beitragen, wurden die Spektren im gezeigten Bereich mit zwei bzw. drei Gauss-Kurven angepasst. Es zeigte sich, dass in allen Fällen eine Anpassung mit drei Gauss-Kurven möglich war. In manchen Fällen war auch eine Anpassung mit zwei Gauss-Kurven möglich. Abbildung A.28 zeigt einige Beispiele für die entsprechenden Anpassungen mit drei Gauss-Kurven. Bei der Anpassung wurden keine festen Werte für die zentrale Wellenlänge der jeweiligen Gauss-Kurve vorgegeben. Trotzdem wurden in allen Anpas-

sungen sehr ähnliche Werte für die Maxima der einzelnen Kurven gefunden: $576.9 \text{ nm} \pm 0.4 \text{ nm}$, $578.0 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ und $579.0 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$. Die Analyse des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs zeigt somit, dass zum einen eine heterogene Verteilung der Europiumionen im Material vorliegt und dass es mindestens zwei Europiumspezies gibt. Die Ergebnisse der Anpassung deuten zudem auf das Vorhandensein einer dritten Spezies hin.

Zusätzlich wurden von Eu-ZT1 und Eu-ZG totale Lumineszenzspektren aufgenommen. Abbildung 4.15 [links] zeigt ein solches totales Lumineszenzspektrum am Beispiel von Eu-ZT1-50-C16 für den Anregungswellenlängenbereich $566 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{ex}} \leq 592 \text{ nm}$ und den Emissionswellenlängenbereich $606 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{em}} \leq 634 \text{ nm}$. Eine Differenzierung einzelner Anregungsbanden wurde nicht erreicht, jedoch konnte beobachtet werden, wie sich das Maximum der aus dem totalen Lumineszenzspektrum gewonnenen Anregungsspektren je nach Emissionswellenlänge λ_{em} verschiebt. Entsprechend wurden für unterschiedliche Anregungswellenlängen auch unterschiedliche Emissionsspektren gefunden, wie Abbildung 4.15 [rechts] zeigt. Ein solches Verhalten wurde auch schon für Europium(III) in Gläsern beobachtet und unterschiedlichen lokalen Europium-Koordinationsumgebungen zugeschrieben [161, 162].

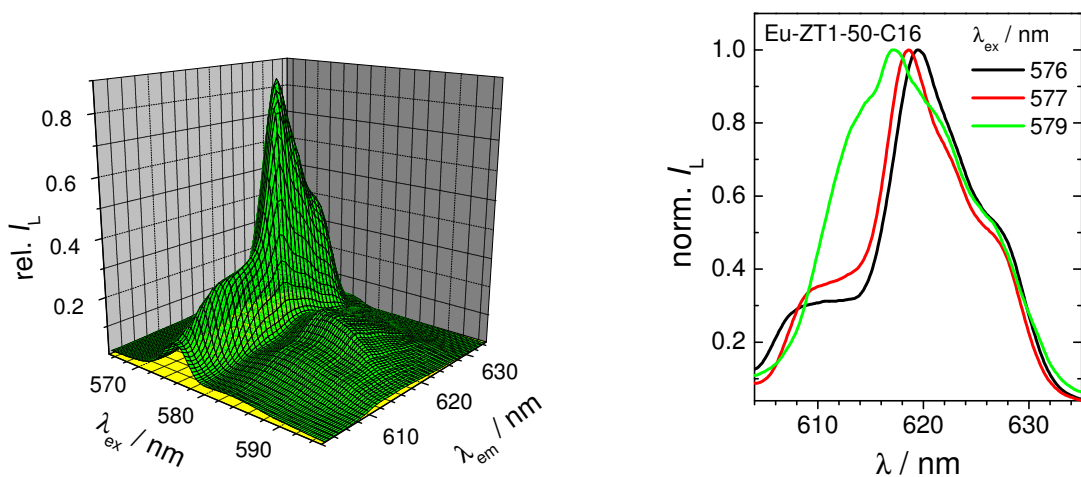


Abb. 4.15.: [links] Totales Lumineszenzspektrum von Eu-ZT1-50-C16 und [rechts] daraus extrahierte Emissionsspektren des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs für verschiedene Anregungswellenlängen

Lumineszenzabklingverhalten Abbildung 4.16 und A.27 zeigen die Lumineszenzabklingkurven der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergänge für Eu-ZT1, Eu-ZG, Eu-ZT1-C16 und Eu-ZG-C16. Für alle Materialien wurde ein nicht-monoexponentielles Abklingverhalten gefunden. Zusätzlich zeigen die Abklingkurven eine Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis.

Um die in Abbildung 4.16 und A.27 gezeigten Lumineszenzabklingkurven anpassen zu können, wurden in allen Fällen drei Exponentialfunktionen benötigt. Die Ergebnisse der Anpassungen zeigen die Tabellen A.4 und A.6. Für die unmodifizierten Materialien liegen die angepassten Abklingzeiten im Bereich von $108 \mu\text{s} \leq \tau_1 \leq 112 \mu\text{s}$, $374 \mu\text{s} \leq \tau_2 \leq 416 \mu\text{s}$ und $1304 \mu\text{s} \leq \tau_3 \leq 1612 \mu\text{s}$. Die Abklingkurven werden von der kurzen Komponente ($\approx 110 \mu\text{s}$) dominiert ($63\% \leq X_1 \leq 88\%$), während die anderen beiden Komponenten nur einen geringen Anteil an der Gesamtlumineszenz haben ($7\% \leq X_2 \leq 16\%$, $4\% \leq X_3 \leq 13\%$). Für die C16-modifizierten Materialien wurden Abklingzeiten im Bereich von $90 \mu\text{s} \leq \tau_1 \leq 162 \mu\text{s}$, $270 \mu\text{s} \leq \tau_2 \leq 496 \mu\text{s}$ und $1007 \mu\text{s} \leq \tau_3 \leq 1796 \mu\text{s}$

gefunden. Die Abklingkurven werden nicht mehr so stark von der kurzen Komponente ($\approx 130 \mu\text{s}$) dominiert ($43\% \leq X_1 \leq 61\%$). Die anderen beiden Komponenten tragen entsprechend mehr zur Gesamtlumineszenz bei ($28\% \leq X_2 \leq 49\%$, $10\% \leq X_3 \leq 20\%$). Dies bestätigen auch die entsprechenden Abklingzeitverteilungen (Abbildung A.29).

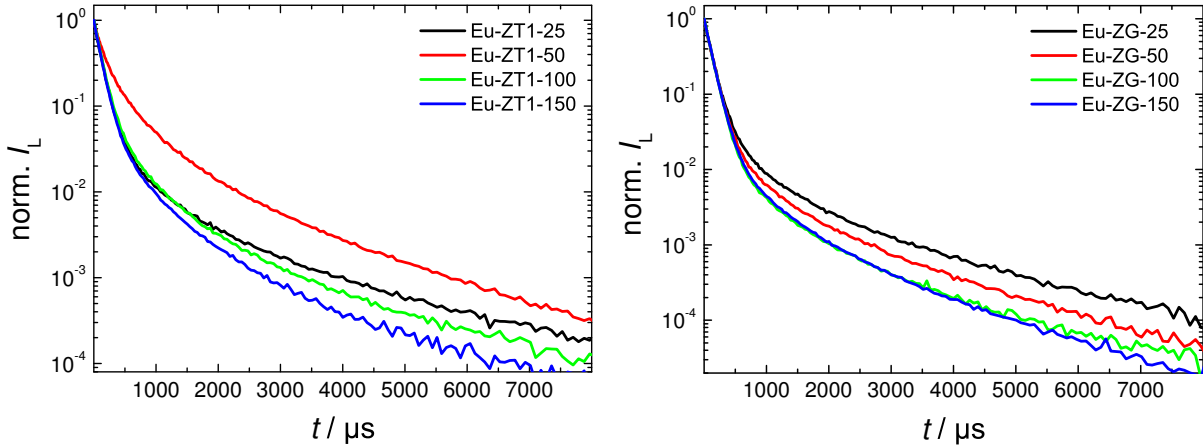


Abb. 4.16.: Abklingkurven von [links] Eu-ZT1 und [rechts] Eu-ZG; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Bei beiden Materialien sind die Abklingkurven nicht-monoexponentiell. Die Abklingkurven zeigen, dass das Abklingverhalten vom Si/Al-Verhältnis beeinflusst wird.

Die Anpassung der Terbium-Abklingkurven für Tb-ZT1(-C16) und Tb-ZG(-C16) erfolgte auch mit drei Exponentialfunktionen (siehe Tabelle A.5 und A.7). Wie bereits für die untersuchten Zeolithe BEA, MOR und ZSM-5 wurde wieder eine sehr kurze Komponente im Bereich $\tau_1 < 115 \mu\text{s}$ mit einem in der Regel sehr geringen Anteil $X_1 < 5\%$ gefunden. Die mittlere und lange Komponente mit Abklingzeiten im Bereich von $384 \mu\text{s} \leq \tau_2 \leq 503 \mu\text{s}$ und $1197 \mu\text{s} \leq \tau_3 \leq 1825 \mu\text{s}$ sind länger als die entsprechend für BEA, MOR und ZSM-5 bestimmten Abklingzeiten. Dominiert werden die Abklingkurven von der mittleren Komponente ($49\% \leq X_2 \leq 80\%$, $18\% \leq X_3 \leq 40\%$). Dies ist konsistent mit den Anpassungsdaten für die Europium-dotierten ZT1- und ZG-Materialien.

Asymmetrieverhältnis R In den Abbildungen 4.17 und A.30 ist das Asymmetrieverhältnis R für die verschiedenen untersuchten Materialien in Abhängigkeit von der Zeit t gezeigt. Die Werte für R steigen bei Zeiten $t \leq 50 \mu\text{s}$ nur leicht an und liegen für $t = 2 \mu\text{s}$ im Bereich von $0.8 \leq R \leq 1.8$ (Eu-ZT1 und Eu-ZG) bzw. $1.9 \leq R \leq 3.3$ (Eu-ZT1-C16 und Eu-ZG-C16). Im Zeitbereich $100 \mu\text{s} \leq t \leq 1000 \mu\text{s}$ steigt R dann stark an und erreicht im Zeitbereich $1000 \mu\text{s} \leq t \leq 2000 \mu\text{s}$ ein Maximum (Eu-ZT1 und Eu-ZG: $4.2 \leq R \leq 5.5$, Eu-ZT1-C16 und Eu-ZG-C16: $4.3 \leq R \leq 5.6$), um bei Zeiten $t \geq 2000 \mu\text{s}$ wieder abzusinken. Dieses Verhalten von R ist ein weiteres Indiz dafür, dass in den hier untersuchten Materialien mehr als zwei Europiumspezies vorliegen könnten. Bei zwei Europiumspezies mit unterschiedlichen Werten von R und deutlich verschiedenen Abklingzeiten würde man erwarten, dass R einem über die Zeit konstanten Wert, nämlich dem zugehörigen R -Wert der längerlebigen Spezies, zustrebt. Der Abfall von R bei Zeiten $t \geq 1000 \mu\text{s}$ ist somit ein Zeichen für den Einfluss einer zusätzlichen Europiumspezies auf das Asymmetrieverhältnis R .

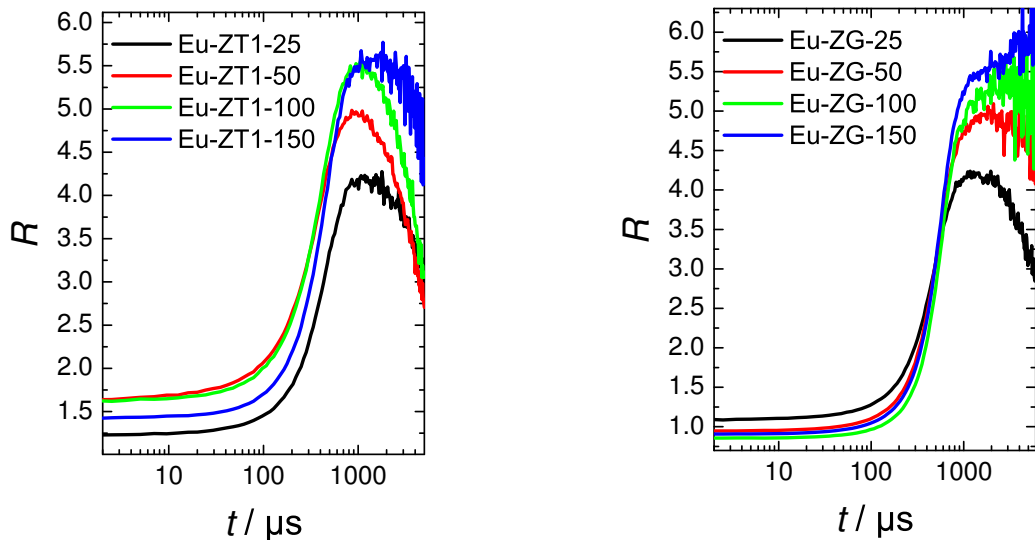


Abb. 4.17.: Asymmetrieverhältnis R von [links] Eu-ZT1 und [rechts] Eu-ZG; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Das Asymmetrieverhältnis R ändert sich bei Zeiten $t \leq 50 \mu\text{s}$ nur geringfügig, steigt dann im Zeitbereich $100 \mu\text{s} \leq t \leq 1000 \mu\text{s}$ stark an und fällt ab $t \approx 2$ ms wieder ab.

TRANES und DAS Die durch die TRANES-Analyse erhaltenen Spektren für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang sind in den Abbildungen 4.18 und A.31 exemplarisch für ein Si/Al-Verhältnis von 25 gezeigt.

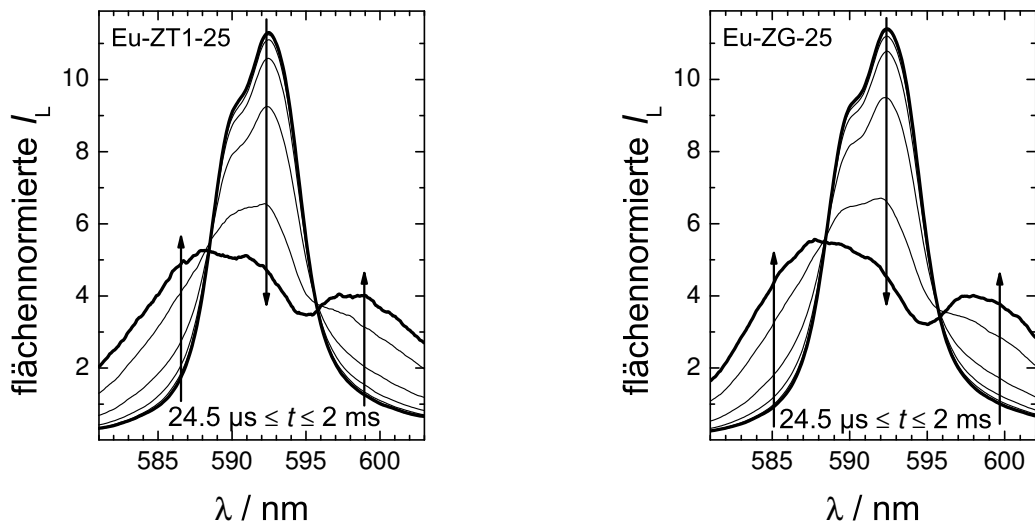


Abb. 4.18.: TRANES von [links] Eu-ZT1-25 und [rechts] Eu-ZG-25; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Im gezeigten Zeitbereich verbreitert sich das Spektrum und es kommt zur Ausbildung neuer Maxima. Zwei isoemissive Punkte bei 588 nm und 596 nm konnten identifiziert werden.

Bei Zeiten $t \leq 24.5 \mu\text{s}$ findet man das Abklingen der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz im Bereich um 584 nm, was zu einem isoemissiven Punkt bei 588 nm führt. Bei Zeiten $t \geq 24.5 \mu\text{s}$ verbreitert sich das Spektrum. Aus dem anfänglichen Spektrum ($t = 24.5 \mu\text{s}$) mit einem Maximum bei 592.5 nm und einer Schulter bei 590 nm entwickelt sich bis zum Zeitpunkt $t = 2$ ms ein Spektrum mit Maxima bei 586 nm und 597 nm. Im Zeitbereich $24.5 \mu\text{s} \leq t \leq 2$ ms resultiert dies in zwei isoemissiven

Punkten bei 588 nm und 596 nm. Für eine Konstruktion der TRANES der unmodifizierten Eu-ZT1 und Eu-ZG reichte die Spektrenqualität bei Zeiten $t \geq 2$ ms, also dem Zeitbereich in dem man den Einfluss der langen Komponente aufgrund der zeitlichen Entwicklung von R erwarten würde, nicht aus. Desweiteren hat die lange Komponente nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtlumineszenz, wodurch die Identifikation der langen Komponente erschwert wird.

Die TRANES der modifizierten Materialien Eu-ZT1-C16 und Eu-ZG-C16, exemplarisch für ein Si/Al-Verhältnis von 25 in den Abbildungen 4.19 und A.32 gezeigt, zeichnen ein ähnliches Bild. Auch hier findet man bei relativ kurzen Zeiten $t \leq 47$ μ s die Abnahme der 5D_1 -Lumineszenz. Die isoemissiven Punkte bei 588 nm und 596 nm im Zeitbereich von 47 μ s $\leq t \leq 782$ μ s sind ein starkes Indiz für das Vorhandensein von zwei emissiven Europiumspezies. Für die C16-modifizierten Materialien findet man nun jedoch im Zeitbereich 782 μ s $\leq t \leq 4$ ms weitere Veränderungen des Emissionsspektrums. Dieses wird noch einmal breiter und auch die Maxima verschieben sich von 588.5 nm zu 588 nm bzw. von 597 nm zu 598 nm. Einen isoemissiven Punkt findet man in diesem Zeitbereich bei 587 nm. Dies ist wiederum ein deutlicher Hinweis auf eine dritte Europiumspezies. Die TRANES der Terbium-dotierten Materialien (beispielhaft für Tb-ZT1-150(-C16) in Abbildung A.33 gezeigt) liefern keinen Hinweis auf eine dritte Terbiumspezies.

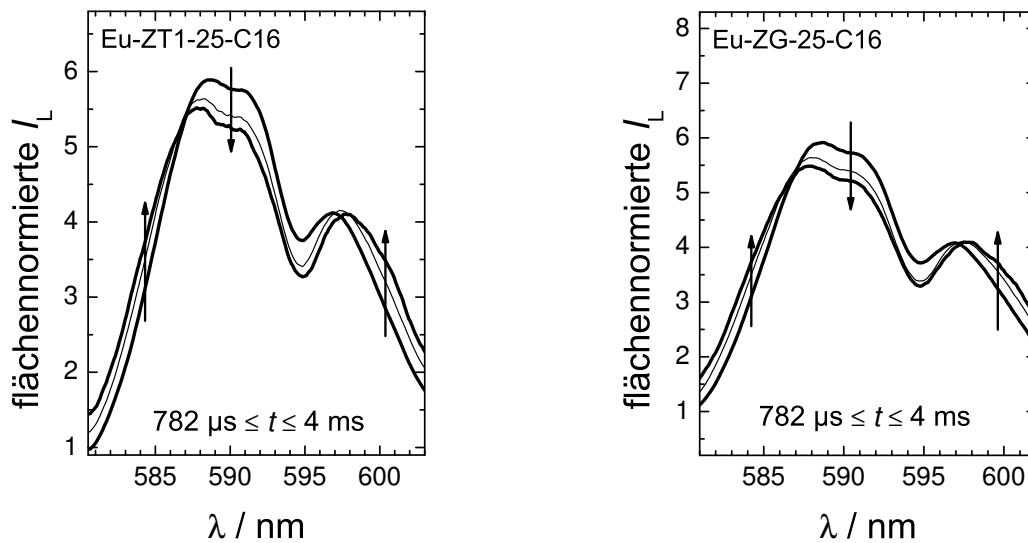


Abb. 4.19.: TRANES von [links] Eu-ZT1-25-C16 und [rechts] Eu-ZG-25-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Das Spektrum verbreitert sich und die Maxima verschieben sich von 588.5 nm zu 588 nm bzw. 597 nm zu 598 nm mit zunehmender Zeit t . Der isoemissive Punkt liegt bei 587 nm.

Für alle untersuchten Materialien wurden die DAS berechnet. Abbildung 4.20 und A.34 zeigen die DAS für Eu-ZT1-25(-C16) und Eu-ZG-25(-C16). Für die Europium-dotierten Materialien ohne C16-Oberflächenmodifikation lässt sich der kurzen Abklingkomponente ($\tau_1 \approx 110$ μ s) ein Spektrum zuordnen, das dem von Europium(III) in Wasser sehr ähnlich ist, was sich auch im Asymmetrieverhältnis von $R \approx 0.8$ äußert (zum Vergleich siehe Abbildung A.2). Das Spektrum der kurzen Komponente ($\tau_1 \approx 140$ μ s) für die C16-modifizierten Materialien zeigt ein etwas größeres Asymmetrieverhältnis von $R \approx 1.5$. Die Spektren der mittleren und langen Komponente sind sich ähnlich. Die Asymmetrieverhältnisse R sind größer als die der Spektren der kurzen Komponente ($R \geq 3.8$). Die Tatsache, dass dabei das Asymmetrieverhältnis der langen Abkling-

komponente kleiner ist als das der mittleren Abklingkomponente (z. B. für Eu-ZT1-25: $3.8 < 4.4$), erklärt den Abfall von R in Abbildung 4.17 bei Zeiten $t > 2$ ms.

Zudem bestätigen die DAS die Ergebnisse der TRANES-Analyse. Sie zeigen, dass die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Lumineszenzbande der langen Komponente breiter als die der mittleren Komponente ist und sich entsprechend die Maxima des Spektrums in diesem Bereich an anderen Positionen befinden.

Die DAS von Tb-ZT1-25(-C16) und Tb-ZG-25(-C16) sind in Abbildung A.35 gezeigt. Das Spektrum der kurzen Komponente zeigt hier einen relativ großen Anteil an Untergrundlumineszenz. Die DAS der mittleren und langen Komponenten gleichen denen, die auch für Tb-USY berechnet wurden.

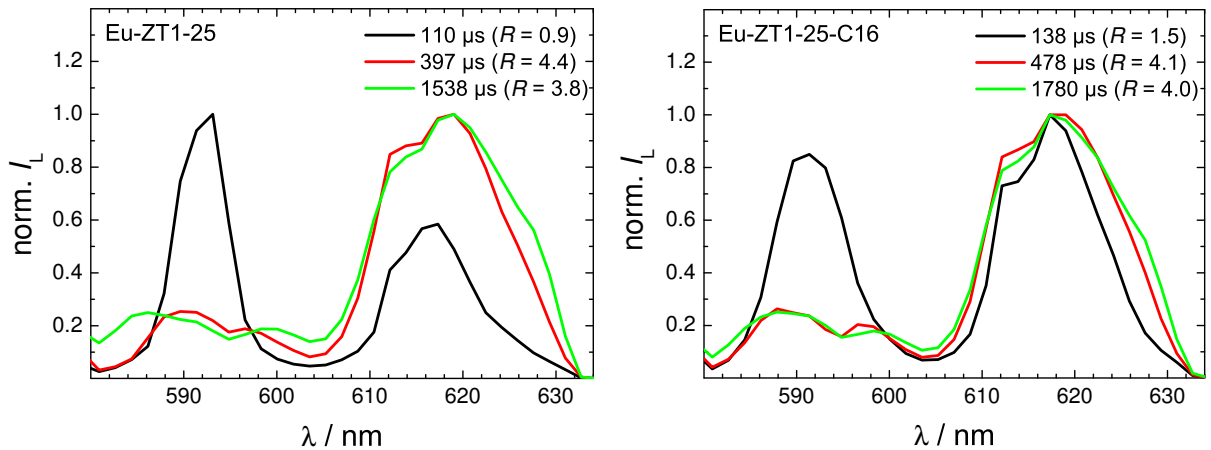


Abb. 4.20.: DAS von [links] Eu-ZT1-25 und [rechts] Eu-ZT1-25-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

Die aus der Berechnung der DAS erhaltenen Abklingzeiten wurden genutzt, um die Koordinationszahl von Wasser $N_{\text{H}_2\text{O}}$ zu berechnen. Abbildung 4.21 zeigt diese sowohl für unmodifiziertes als auch modifiziertes Eu-ZT1 und Eu-ZG. Für τ_1 wurden in den unmodifizierten Materialien Koordinationszahlen von $N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 9$ bestimmt, während in den modifizierten Materialien dieser Wert geringer war. $N_{\text{H}_2\text{O}}$ lag hier im Bereich zwischen 6 und 8. $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für τ_2 und τ_3 lagen unabhängig von Material und Oberflächenmodifikation im Bereich von 2 bis 2.5 bzw. 0 bis 1.

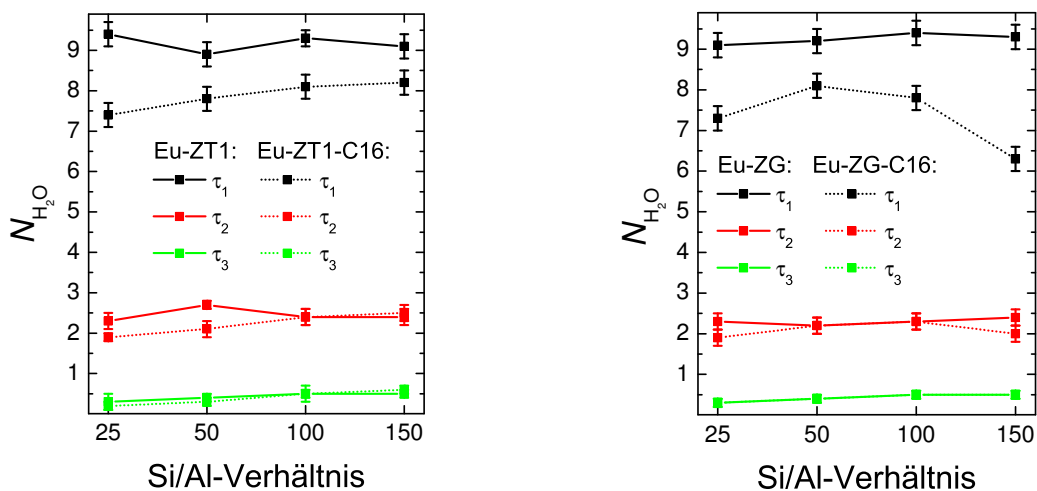


Abb. 4.21.: Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ von [links] Eu-ZT1(-C16) und [rechts] Eu-ZG(-C16); $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

Messungen bei 77 K Von allen untersuchten Materialien wurden zusätzlich TRES bei $T = 77$ K aufgenommen. Die Lumineszenzspektren, in Abbildung 4.22 [links] am Beispiel von Eu-ZT1-50 dargestellt, weisen eine etwas ausgeprägtere Struktur als die Spektren bei RT auf, sind allerdings immer noch sehr breit und es sind keine völlig getrennten Lumineszenz-Banden zu beobachten. Für den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang konnte keine Separation einzelner Banden beobachtet werden. Auch in den Lumineszenzabklingzeiten sind die Einflüsse der Temperatur eher gering ausgeprägt (Abbildung 4.22 [rechts]).

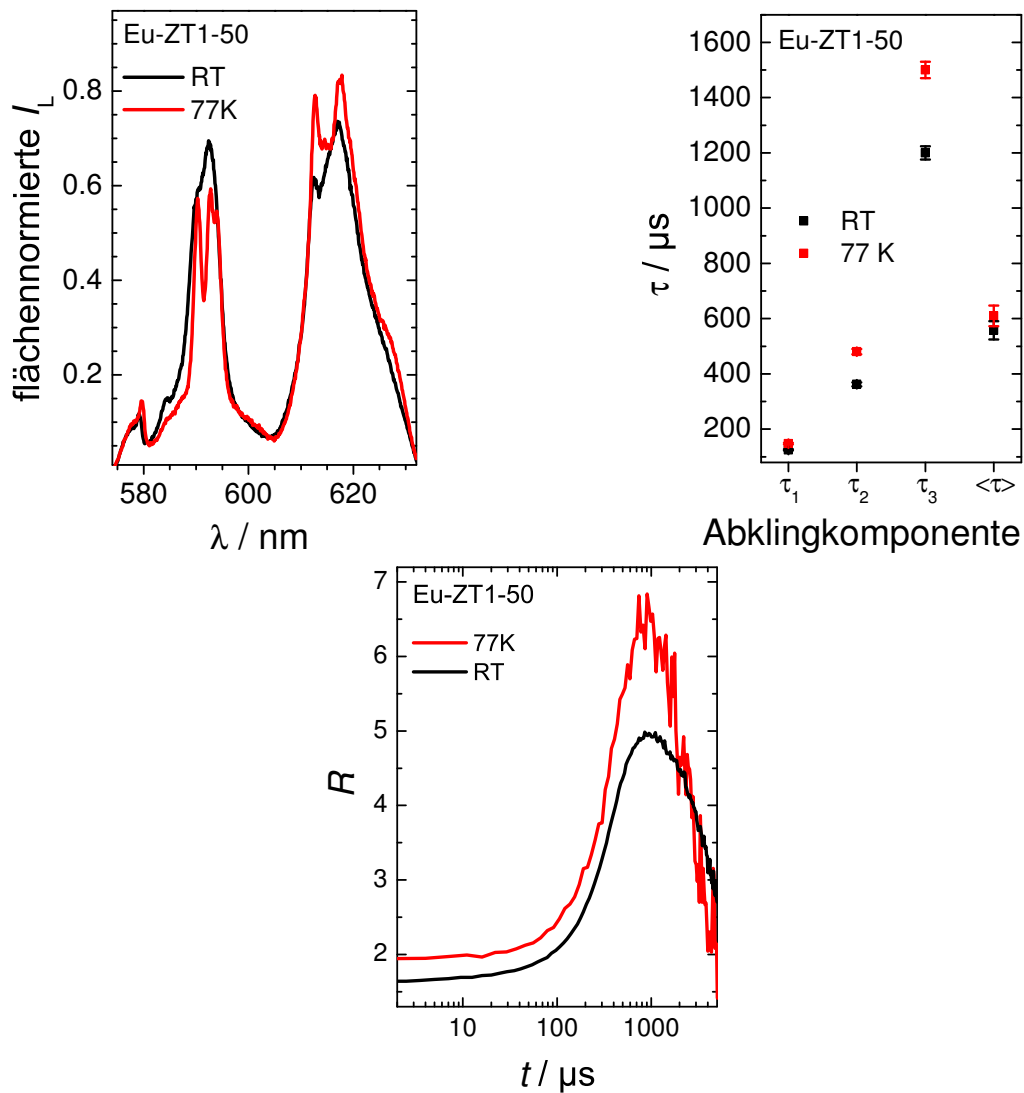


Abb. 4.22.: [links] Lumineszenzspektren, [rechts] Abklingzeiten und [unten] das Asymmetrieverhältnis R von Eu-ZT1-50 bei RT und 77 K.

Die angepassten Abklingzeiten τ_1 , τ_2 und τ_3 sind etwas länger, doch die Änderung der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ ist relativ klein ($\langle \tau \rangle_{RT} = 558 \mu\text{s} \pm 33 \mu\text{s} \rightarrow \langle \tau \rangle_{77\text{K}} = 610 \mu\text{s} \pm 37 \mu\text{s}$). Das Asymmetrieverhältnis R zeigt mit einem steilen Anstieg ab $t \approx 500 \mu\text{s}$ und einem Abfall bei $t > 1000 \mu\text{s}$ den gleichen Verlauf, wie bei Raumtemperatur (Abbildung 4.22 [unten]). Die R -Werte bei Zeiten $t < 10 \mu\text{s}$ sind etwas höher ($R_{RT} \approx 1.6$; $R_{77\text{K}} \approx 1.9$), bei Zeiten t um $1000 \mu\text{s}$ sogar

deutlich höher ($R_{RT} \approx 5.0$; $R_{77K} \approx 6.5$). Dies könnte daran liegen, dass die Koordinationsumgebung der Europiumionen weitestgehend eingefroren ist und sich das Europium dadurch in einer starren, unsymmetrischen Umgebung befindet. Im Gegensatz dazu kann die Beweglichkeit der Koordinationssphäre bei Raumtemperatur dafür sorgen, dass im Mittel die Koordinationsumgebung weniger verzerrt ist. Die TRANES der bei 77 K aufgenommenen TRES sind mit denen bei Raumtemperatur vergleichbar und zeigen Hinweise auf mindestens zwei Europium-Spezies. Insgesamt bestätigen die Messungen bei 77 K die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur.

4.2.2. Einfluss des Si/Al-Verhältnisses und der Oberflächenmodifikation auf die Lumineszenzeigenschaften

Den Einfluss der C16-Oberflächenmodifikation auf das Lumineszenzabklingverhalten von Eu-ZT1 und Eu-ZG zeigt Abbildung 4.23 anhand der Si/Al-Verhältnisse 25 und 150. In allen Fällen führt das Aufbringen der Oberflächenmodifikation zu einer Verlängerung des Abklingverhaltens.

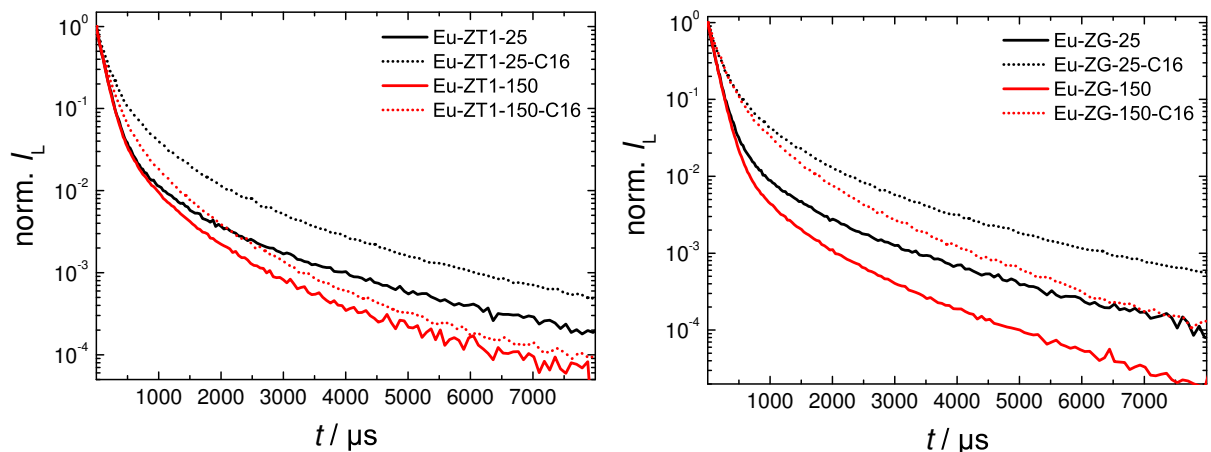


Abb. 4.23.: Abklingkurven von [links] Eu-ZT1(-C16) und [rechts] Eu-ZG(-C16) exemplarisch für Si/Al-Verhältnisse von 25 und 150; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $\lambda_{ex} = 394$ nm. Das Aufbringen der C16-Oberflächenmodifikation bewirkt eine Verlängerung des Abklingverhaltens.

Quantifiziert werden kann diese Verlängerung des Abklingverhaltens durch die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ (Abbildung 4.24). Sowohl für Eu-ZT1 als auch Eu-ZG wurde durch die Oberflächenmodifikation eine Erhöhung der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ beobachtet. Es zeigt sich dabei sowohl im unmodifizierten als auch im modifizierten Zustand eine Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis. Tendenziell nimmt die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis zu.

Eine Korrelation der, durch das Aufbringen der Oberflächenmodifikation induzierten, Verlängerung der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ mit dem Si/Al-Verhältnis wurde nicht beobachtet, auch wenn die Erhöhung der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ für verschiedene Si/Al-Verhältnisse unterschiedlich groß ist. Tabelle 4.9 zeigt für Eu-ZT1 und Eu-ZG den Anstieg der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ durch die Oberflächenmodifikation. Die Oberflächenmodifikation hatte bei Eu-ZG (Erhöhung von $\langle \tau \rangle$ um 71 % – 120 %) einen größeren Einfluss auf die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ als bei Eu-ZT1 (Erhöhung von $\langle \tau \rangle$ um 17 % – 77 %).

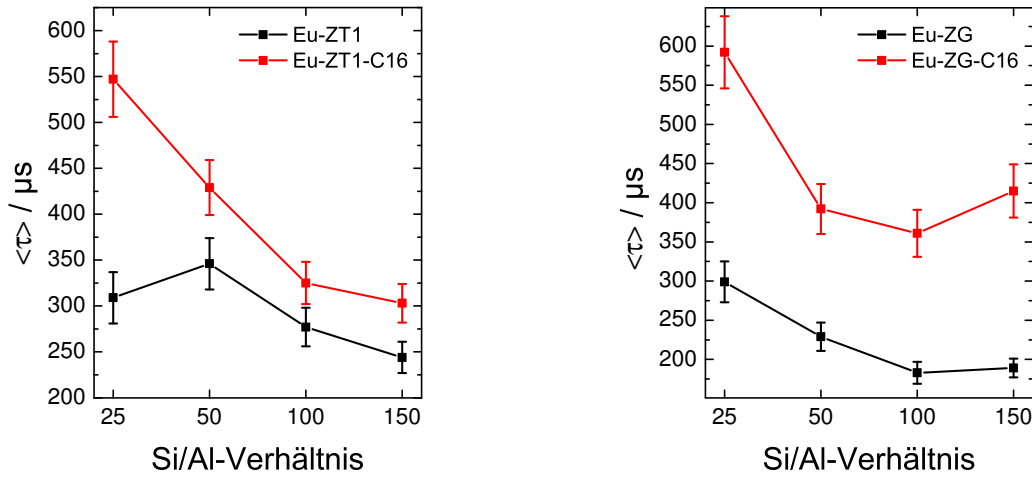


Abb. 4.24.: Mittlere Abklingzeiten von [links] Eu-ZT1(-C16) und [rechts] Eu-ZG(-C16); ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Durch die Oberflächenmodifikation konnte sowohl für Eu-ZT1 als auch für Eu-ZG eine Erhöhung der mittleren Abklingzeit erreicht werden.

Tab. 4.9.: Erhöhung der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ durch die C16-Oberflächenmodifikation in Eu-ZT1 und Eu-ZG

Si/Al	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$				Erhöhung $\langle \tau \rangle / \%$	
	ZT1	ZT1-C16	ZG	ZG-C16	ZT1	ZG
25	309	547	299	592	77	98
50	346	429	229	392	24	71
100	277	325	183	361	17	97
150	244	303	189	415	24	120

Die Abhängigkeit der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ vom Si/Al-Verhältnis und der C16-Oberflächenmodifikation spiegelt sich auch in den angepassten Abklingzeiten wider. Abbildung 4.25 zeigt die in den DAS angepassten Abklingzeiten für Eu-ZT1 und Eu-ZG. Für die Abklingzeiten τ_i der unmodifizierten Materialien zeigte sich eine geringe Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis. Am deutlichsten war der Einfluss bei der langen Abklingkomponente τ_3 erkennbar. Hier nahm τ_3 mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis ab, während für τ_1 keine signifikante Änderung beobachtet werden konnte. τ_2 variierte zwar in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis, allerdings war kein eindeutiger Trend zu erkennen. Im Fall der C16-modifizierten Materialien ist der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses stärker ausgeprägt. Im Fall von Eu-ZT1-C16 war sowohl für τ_3 als auch τ_2 ein Trend zur Abnahme mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis erkennbar. Die für Eu-ZG-C16 gefundenen Abklingzeiten τ_i zeigen einen ähnlichen Trend, allerdings nur bis zu einem Si/Al-Verhältnis von 100. Bei einem Si/Al-Verhältnis von 150 steigen die gefundenen Abklingzeiten wieder an. Wie bereits bei den mittleren Abklingzeiten $\langle \tau \rangle$ konnte kein eindeutiger Trend für die Zunahme der Abklingzeiten τ_i durch die Oberflächenmodifikation in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses gefunden werden. Die Zunahme der Abklingzeiten τ_i bei Eu-ZT1 durch die Oberflächenmodifikation nahm zwar mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis ab, bei Eu-ZG wurden jedoch die größten Effekte bei Si/Al-Verhältnissen von 25 und 150 beobachtet.

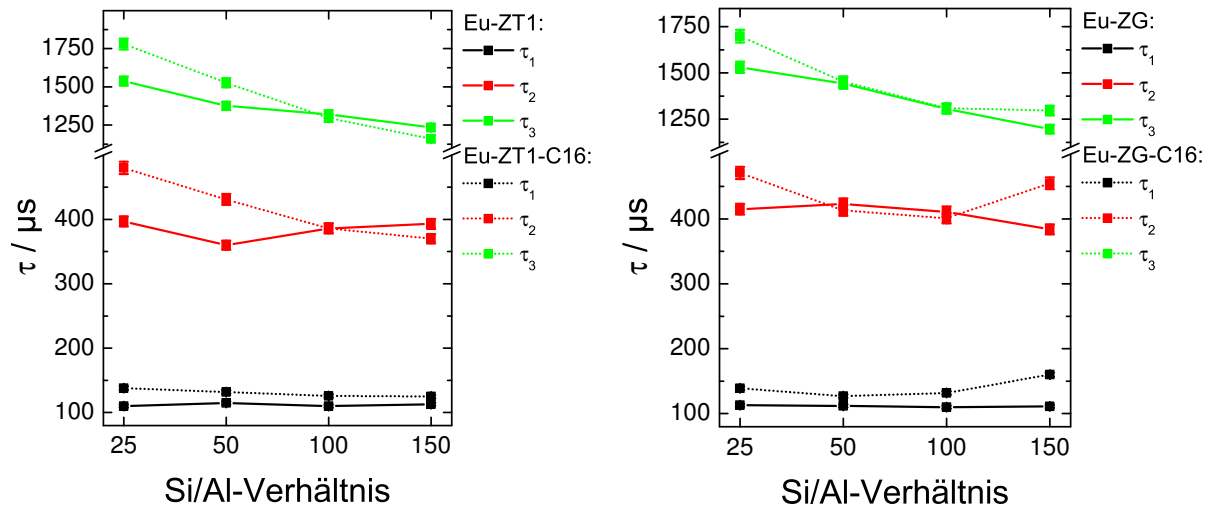


Abb. 4.25.: Abklingzeiten der einzelnen Anpassungskomponenten für [links] Eu-ZT1 und [rechts] Eu-ZG; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

Da nicht nur die absoluten Abklingzeiten τ_i , sondern auch ihr relativer Beitrag zur Gesamtlumineszenz eine Rolle bei der Analyse der Lumineszenzeigenschaften spielen, wurde das Abklingverhalten zusätzlich durch globale Anpassungen analysiert. Abbildung 4.26 zeigt die relativen Anteile X der verschiedenen Abklingzeiten der angegebenen Abklingzeiten für Eu-ZT1 und Eu-ZG im modifizierten sowie unmodifizierten Zustand.

Sowohl für Eu-ZT1 als auch für Eu-ZG findet man für die C16-oberflächenmodifizierten Materialien einen verringerten Anteil der kurzen Abklingkomponente ($\tau_1 \approx 130$ μs) im Vergleich zu den unmodifizierten Materialien ($\tau_1 \approx 110$ μs). Im Gegenzug steigen die Anteile der mittleren Komponente ($\tau_2 \approx 430$ μs) in den C16-modifizierten Eu-ZT1 und Eu-ZG. Eine Zunahme der Anteile der langen Komponente ($\tau_3 \approx 1500$ μs) konnte nur für Eu-ZG und Eu-ZT1-25, jedoch nicht für Eu-ZT1-50/100/150 beobachtet werden. Diese Verschiebung der Anteile von den kurzen hin zu den langen Abklingkomponenten wird auch durch die entsprechenden Abklingzeitverteilungen wiedergegeben (Abbildung A.36).

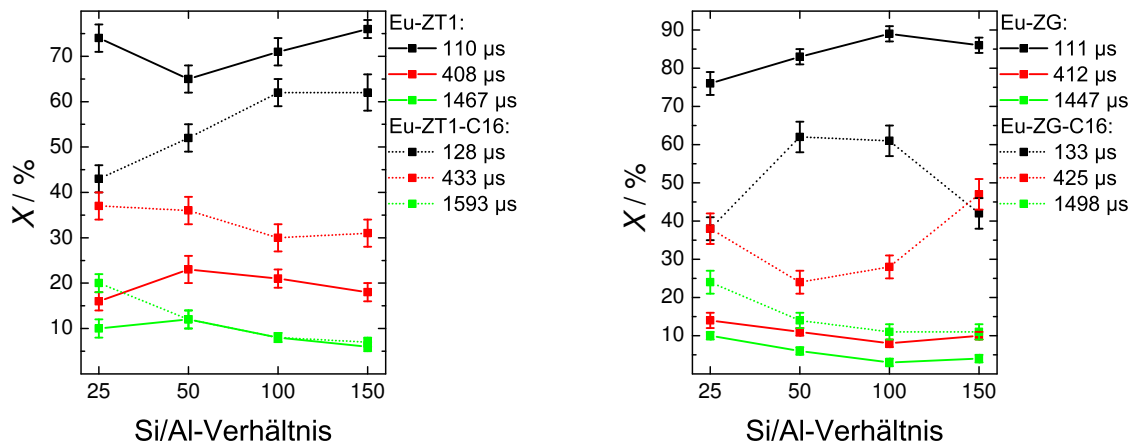


Abb. 4.26.: Parameter der globalen Anpassung für [links] Eu-ZT1(-C16) und [rechts] Eu-ZG(-C16); ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

Auch das Asymmetrieverhältnis R wird durch das Aufbringen der Oberflächenmodifikation beeinflusst. Abbildung 4.27 und A.37 [links] zeigen die Unterschiede im zeitlichen Verlauf von R für Eu-ZT1 und Eu-ZG am Beispiel der Si/Al-Verhältnisse 25 und 150. Während in Zeitbereichen $t < 500 \mu\text{s}$ die R -Werte der C16-modifizierten Materialien höher sind als in den unmodifizierten Materialien, ist dies bei Zeiten $t > 500 \mu\text{s}$ nicht der Fall.

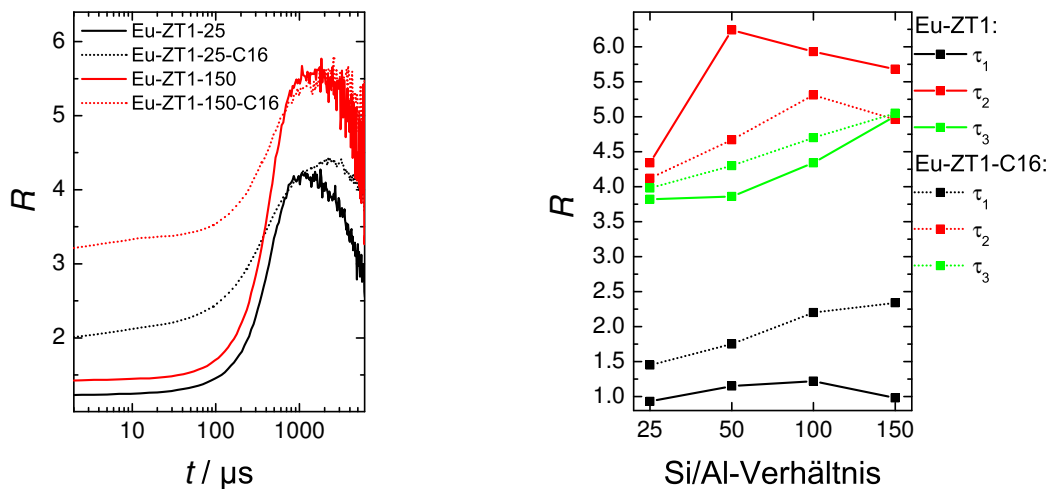


Abb. 4.27.: Asymmetrieverhältnisse von Eu-ZT1(-C16); $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Abbildung 4.27 und A.37 [rechts] zeigen die aus den DAS berechneten Asymmetrieverhältnisse. Das Asymmetrieverhältnis R der kurzen Abklingkomponente τ_1 von Eu-ZT1 wird durch die C16-Modifikation von Werten um 1 auf Werte zwischen 1.5 (Si/Al=25) und 2.5 (Si/Al=150) erhöht. Ein ähnlicher Trend findet sich für Eu-ZG. Für die mittlere Abklingkomponente τ_2 von Eu-ZT1 und Eu-ZG nahmen die R -Werte ab. Die R -Werte der langen Abklingkomponente τ_3 nahmen durch die Oberflächenmodifikation etwas zu (Eu-ZT1) bzw. blieben gleich (Eu-ZG).

4.2.3. Interpretation

Zeotile-1 und Zeogrid weisen im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.1 diskutierten Zeolithen zusätzlich zur Mikroporosität noch Mesoporosität auf. Die Mesoporen in Zeotile-1 und Zeogrid sind mit Durchmessern von ca. 2.0–2.5 nm und ca. 1.5 nm größer als die Mikroporen ($\varnothing \approx 0.5 \text{ nm}$), die durch die *nanoslabs*-Bausteine bereitgestellt werden [58, 74, 137, 163]. Dadurch ergeben sich zusätzlich zu den durch die MFI-Struktur der *nanoslabs* zur Verfügung gestellten Aufenthaltsorten, neue potentielle Bindungsstellen für die eingebrachten Ionen. Die Untersuchung der MFI-artigen ZSM-5-Zeolithe zeigte, dass sich Terbium(III)-Ionen in diesem Material an zwei verschiedenen Positionen befinden: Zum einen tief in den Zeolithkanälen, wo das Ion schlecht für Wasser zugänglich ist, zum anderen in Kanälen an Positionen nahe der Kanaleingänge oder auf der äußeren Oberfläche, wo das Ion gut für Wasser zugänglich ist [60, 164].

Bei der Interpretation der Lumineszenzdaten muss beachtet werden, dass alle Materialien nach der Ionenaustauschprozedur kalziniert und erst anschließend oberflächenmodifiziert wurden.

Die Analyse der zeitlichen Evolution der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Lumineszenzbande und der zeitlichen Abhängigkeit des Asymmetrieverhältnisses R lieferten erste Hinweise auf das Vorhandensein von drei Europiumspezies in ZT1 und ZG, die sowohl durch die TRANES-Analyse als auch die DAS

gestützt wurden. Somit können nun die Ergebnisse der Anpassung der Lumineszenzabklingkurven in Hinblick auf diese drei Europiumspezies interpretiert werden.

Für die unmodifizierten Eu-ZT1 und Eu-ZG kann die kurze Abklingkomponente ($\tau_1 \approx 110 \mu\text{s}$) einem vollständig hydratisierten Europiumion ($N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 9$) zugeordnet werden. Die mittlere Abklingkomponente ($374 \mu\text{s} \leq \tau_2 \leq 416 \mu\text{s}$) entspricht einem Europiumion mit einer Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ von $2 \leq N_{\text{H}_2\text{O}} \leq 3$, während die lange Abklingkomponente ($1304 \mu\text{s} \leq \tau_3 \leq 1612 \mu\text{s}$) auf eine Europiumspezies hindeutet, die praktisch nicht mehr von Wasser, sondern ausschließlich von Sauerstoffatomen der Gerüststruktur koordiniert ist ($N_{\text{H}_2\text{O}} < 1$).

Für die vollständig hydratisierten Europiumionen müssen grundsätzlich zwei Aufenthaltsorte in ZT1 und ZG berücksichtigt werden. Zum einen ist davon auszugehen, dass Ionen, die sich in den Mesoporen befinden, leicht zugänglich für Wasser sind und somit vollkommen hydratisiert ($N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 9$) vorliegen (Spezies I). Zum anderen sind auch die Ionen, die sich in den Mikroporen nahe der Porenöffnungen befinden, leicht zugänglich für Wasser (Spezies Ia). Dies spiegelt sich auch im Asymmetrieverhältnis $0.75 \leq R \leq 1.25$ wider. Die Werte für R liegen im Bereich derer, die für Europium(III)-Ionen in wässriger Lösung oder auch EuCl_3 in Silikaten gefunden werden [165]. Um Koordinationszahlen $N_{\text{H}_2\text{O}} < 3$ zu erreichen, müssen sich die Ionen an für Wasser relativ unzugänglichen Positionen befinden. Dies sind sehr wahrscheinlich Positionen innerhalb der Mikroporen, die sich tiefer innerhalb des Kanalsystems befinden. Dabei kann anhand der Lumineszenzdaten zwischen Ionen, die sich etwas dichter an den Porenöffnungen befinden (Spezies II, $2 \leq N_{\text{H}_2\text{O}} \leq 3$, $4 < R < 6.5$) und Ionen, die sich noch tiefer im Material befinden und für Wasser sehr schwer zugänglich sind (Spezies III, $N_{\text{H}_2\text{O}} < 1$, $3.5 < R < 5$), unterschieden werden. Warum das Asymmetrieverhältnis R von Spezies III kleiner ist als das von Spezies II, ist unklar. Allgemein nimmt das Asymmetrieverhältnis mit dem Grad der Kovalenz der Eu–O-Bindung und der Asymmetrie der Koordinationsumgebung zu [29, 166–168]. Mit abnehmender Zahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre und somit zunehmender Koordination durch Sauerstoffatome der Gerüststruktur ist eine Zunahme der Asymmetrie in der Koordinationsumgebung zu erwarten, zumal der kovalente Charakter der Bindung zwischen Europium und Gerüstsauerstoff im Vergleich zur Bindung zwischen Europium und dem Sauerstoff von Wasser höher ist [169, 170]. Vergleichbar sind die für Spezies II und III gefundenen Asymmetrieverhältnisse mit denen von Europium-dotierten Gläsern [165, 171, 172].

Das Aufbringen der C16-Oberflächenmodifikation beeinflusst die Koordinationsumgebungen dieser einzelnen Europiumspezies unterschiedlich stark. Die Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ der Europiumionen mit einer kurzlebigen Lumineszenz ($\tau \approx 130 \mu\text{s}$) sinkt auf Werte zwischen 7 und 8. Dem entsprechend steigt das Asymmetrieverhältnis R auf Werte zwischen 1.5 und 3 an. Vermutlich kann die C16-Oberflächenmodifikation die Europiumionen in den Mesoporen (Spezies I) etwas vor dem im Zuge der Rehydratisierungsprozesse eindringendem Wasser abschirmen. Die Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ der längerlebigen Europiumionen ändert sich nicht, da die Oberflächenmodifikation aufgrund der Position dieser Ionen in den Mikroporen keinen oder nur einen geringen Einfluss ausüben kann. Eine direkte Wechselwirkung der Oberflächenmodifikation wird also nur mit den Ionen in den sehr gut zugänglichen Mesoporen (Spezies I) oder den sich in der Nähe der Porenöffnungen befindlichen Ionen (Spezies Ia) möglich sein. Die Wechselwirkung mit Spezies II und III erfolgt wenn, dann nur indirekt durch eine Abschirmung der Poren vor eindringendem Wasser.

Wie kann jedoch die Zunahme des Anteils der mittleren und der langen Abklingkomponente

(Abbildung 4.21) durch die Oberflächenmodifikation erklärt werden? Zum einen ist es möglich, dass Ionen aus den Mesoporen in die Mikroporen migrieren und somit die Anzahl von Ionen der Spezies II und III steigt. Vermutlich reicht das alleinige Aufbringen einer Oberflächenmodifikation als Auslöser für eine derartig massive Migration der Ionen jedoch nicht aus. Wahrscheinlich ist der wesentliche Teil der Migrationsprozesse durch den Ionenaustausch- und Kalzinierungsprozess bereits abgeschlossen. Die Oberflächenmodifikation ist demzufolge eher dafür verantwortlich, Ionen der Spezies Ia derartig vor eindringendem Wasser zu schützen, dass diese nun ähnliche Lumineszenzeigenschaften wie Ionen der Spezies II aufweisen. Analog kann die Zunahme des Anteils langen Abklingkomponente erklärt werden.

In Bezug auf den Einfluss der Parameter Gerüststruktur, Oberflächenmodifikation und Si/Al-Verhältnis zeichnet sich folgendes Bild. Die Lumineszenzeigenschaften von Eu-ZG und Eu-ZT1 im unmodifizierten Zustand sind sich ähnlich. Eine Differenzierung erfolgt erst durch die Oberflächenmodifikation, was sich insbesondere in der Zunahme der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ niederschlägt. Bei beiden Materialien gelang es durch die C16-Oberflächenmodifikation den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Lumineszenzeigenschaften zu verkleinern. Die unterschiedliche Effektivität der C16-Oberflächenmodifikation in Eu-ZT1 und Eu-ZG kann auf die unterschiedliche Größe der Mesoporen zurückgeführt werden. Die mit ca. 1.5 nm kleinere Mesopore von Eu-ZG kann durch die C16-Oberflächenmodifikation deutlich besser gegen Wasser abgeschirmt werden als die Mesopore von Eu-ZT1 mit einem Durchmesser von ca. 2.5 nm.

Auch das Si/Al-Verhältnis beeinflusst die Lumineszenzeigenschaften. Dabei nimmt tendenziell die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis ab, wobei der Abfall hin zu größeren Si/Al-Verhältnissen geringer wird. Dies ist wahrscheinlich auf eine Art „Verdünnungseffekt“ zurückzuführen. Je weniger Al-Atome im Material vorhanden sind, desto geringer ist der Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften, wenn diese Al-Atome entfernt werden. Beim Wechsel des Si/Al-Verhältnisses von 25 auf 50 zeigen sich jedoch sehr deutliche Effekte (Abbildung 4.24).

4.3. Silikamonolithe

In den folgenden Abschnitten werden die Silikamonolithe F und Pi bezüglich ihrer Lumineszenzeigenschaften analysiert, um Rückschlüsse auf die Wechselwirkung der Ln(III)-Ionen mit den Silikamonolithen ziehen zu können. Dabei wurden die Silikamonolithe sowohl im feuchten Zustand, in dem sie sich direkt nach der Ionenaustauschprozedur mit Tb(III) oder Eu(III) befanden als auch im getrockneten Zustand untersucht. Kapitel 4.3.1 wird sich mit unmodifizierten Silikamonolithen befassen, während Kapitel 4.3.2 auf die Einflüsse von Oberflächenmodifikationen auf die Lumineszenzeigenschaften und die Wechselwirkungen der Ionen mit diesen Oberflächenmodifikationen eingehen wird.

4.3.1. Unmodifizierte Silikamonolithe

4.3.1.1. Feuchte Silikamonolithe

Lumineszenzspektren Abbildung 4.28 zeigt die Lumineszenzspektren von Eu-F und Eu-Pi dotiert mit verschiedenen Europiumkonzentrationen. Deutlich zu erkennen ist die typische Lumineszenz mit den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ -Übergängen bei 579 nm, 592 nm, 616 nm, 650 nm und 700 nm. Zusätzlich wird in Abhängigkeit von der Konzentration eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Lumineszenz aus dem 5D_1 -Niveau beobachtet. Die entsprechenden ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,5}$ -Übergänge finden sich bei 525 nm, 536 nm, 556 nm, 584 nm und 665 nm. Die eventuell vorhandene Lumineszenz der ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{4,6}$ -Übergänge wird von den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ -Übergängen überlagert.

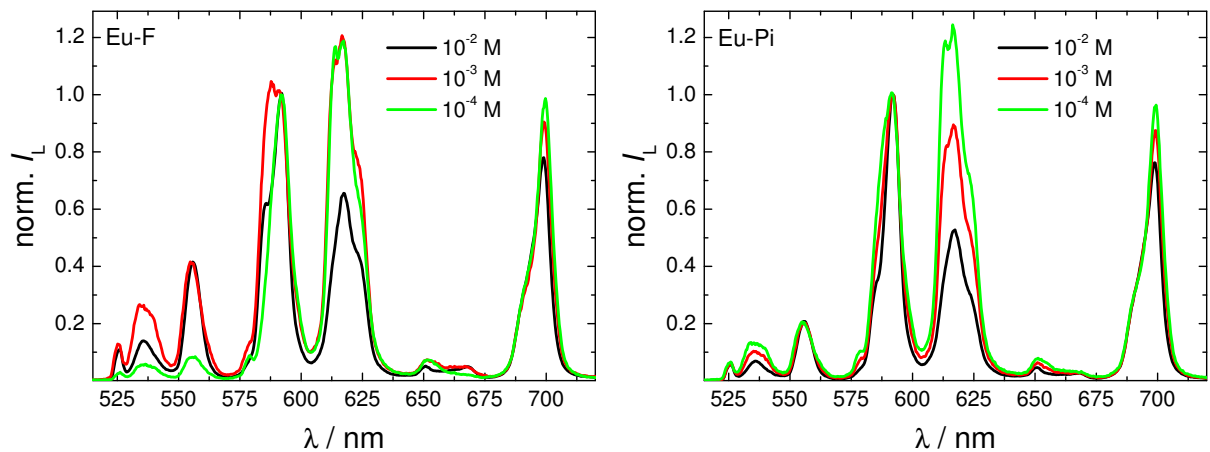


Abb. 4.28.: Lumineszenzspektren von **[links]** Eu-F und **[rechts]** Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Die Lumineszenzbanden können den typischen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ - (579 nm, 592 nm, 616 nm, 650 nm und 700 nm) und ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,5}$ -Übergängen (525 nm, 536 nm, 556 nm, 587 nm und 665 nm) zugeordnet werden, während die ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{4,6}$ -Übergänge von den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ -Übergängen überlagert werden. Sowohl die Stärke der 5D_1 -Lumineszenz als auch die allgemeine Form (z. B. das Asymmetrieverhältnis R) der Spektren sind abhängig von der Europiumkonzentration.

Die Spektren zeigen sowohl in der Stärke der 5D_1 -Lumineszenz als auch bezüglich der Form einzelner Lumineszenzbanden eine Abhängigkeit von der dotierten Europiumkonzentration. Auch das Intensitätsverhältnis der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge ändert sich in Abhängigkeit von der Konzentration. Dies wird deutlicher in Abbildung 4.29, welche die Lumineszenzspektren in einer höheren Auflösung für den Wellenlängenbereich der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Übergänge zeigt.

Neben diesen Übergängen wird die je nach Europiumkonzentration mehr oder weniger stark ausgeprägte Lumineszenz des ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ -Überganges bei 584 nm beobachtet. Ungewöhnlich ist auch die bereits bei Raumtemperatur ausgeprägte Feinstruktur des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Überganges. *Chen et al.* fanden für kovalent an Silikamonolithe gebundene Lanthanoidkomplexe (*Schiff*'sche Base eines Salicylaldehyds) eine ähnlich ausgeprägte Struktur dieses Übergangs und interpretierten diese als *Stark*-Aufspaltung, welche durch die vom Liganden verursachte Störung der Symmetrie der Koordinationsumgebung verursacht wird [173]. Da sich in den in dieser Arbeit untersuchten Materialien jedoch keine zusätzlichen Liganden befanden, muss in diesem Fall die Wechselwirkung der Ionen mit der Porenwand zur Ausbildung der Feinstruktur geführt haben.

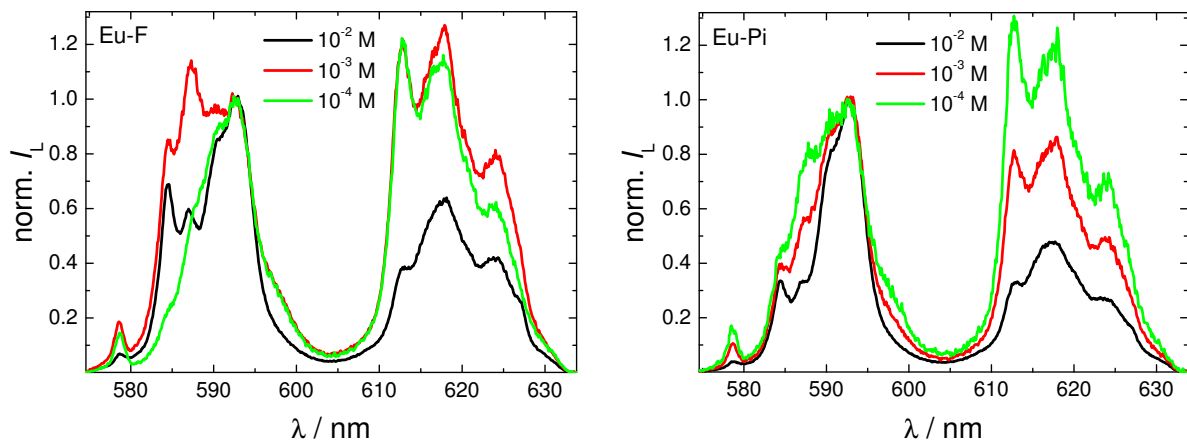


Abb. 4.29.: Lumineszenzspektren von [links] Eu-F und [rechts] Eu-Pi in hoher Auflösung; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Deutlich zu erkennen ist sowohl die Änderung der Spektrenstruktur je nach Europiumkonzentration als auch die Feinstruktur der einzelnen Übergänge.

Lumineszenzabklingverhalten Der Einfluss der Europiumkonzentration zeigt sich jedoch nicht nur in der Spektrenform sondern auch im Abklingverhalten der untersuchten Monolithe. Für beide Monolithe verschiebt sich die Abklingkurve mit abnehmender Europiumkonzentration zu längeren Zeiten (siehe Abbildung 4.30).

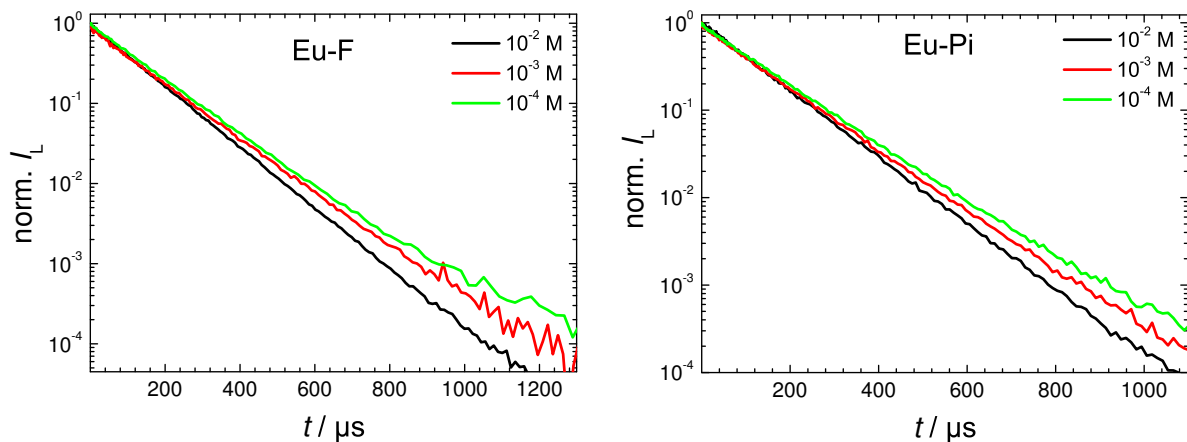


Abb. 4.30.: Abklingkurven der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Lumineszenz von [links] Eu-F und [rechts] Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Bei beiden Materialien verschiebt sich die Abklingkurve mit abnehmender Europiumkonzentration zu längeren Zeiten.

Dieser Umstand wird auch in den Europium-Abklingzeiten sichtbar. Die Abklingkurven konnten grundsätzlich biexponentiell, wenn die ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz berücksichtigt werden musste, bzw. in allen anderen Fällen monoexponentiell angepasst werden. Die Ergebnisse der Anpassung zeigt Abbildung 4.31.

Dabei wurde in allen Materialien für die ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz eine Abklingzeit von ca. $4\ \mu\text{s}$ gefunden. Die Abklingzeit der ${}^5\text{D}_0$ -Lumineszenz wurde bei den Konzentrationen $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-4}\ \text{M}$ bzw. $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3}\ \text{M}$ für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang mit einem anderen Wert angepasst als für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang. Die Abklingzeiten der ${}^5\text{D}_0$ -Lumineszenz verringerten sich sowohl für Eu-F als auch für Eu-Pi mit zunehmender Europiumkonzentration von $135\ \mu\text{s}$ auf $115\ \mu\text{s}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) bzw. $128\ \mu\text{s}$ auf $113\ \mu\text{s}$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$). In allen Fällen liegt die Abklingzeit des Materials mit der höchsten Europiumkonzentration ($10^{-2}\ \text{M}$) sehr nahe an der für Europium(III) in reinem Wasser bestimmten Abklingzeit ($111\ \mu\text{s} \pm 3\ \mu\text{s}$).

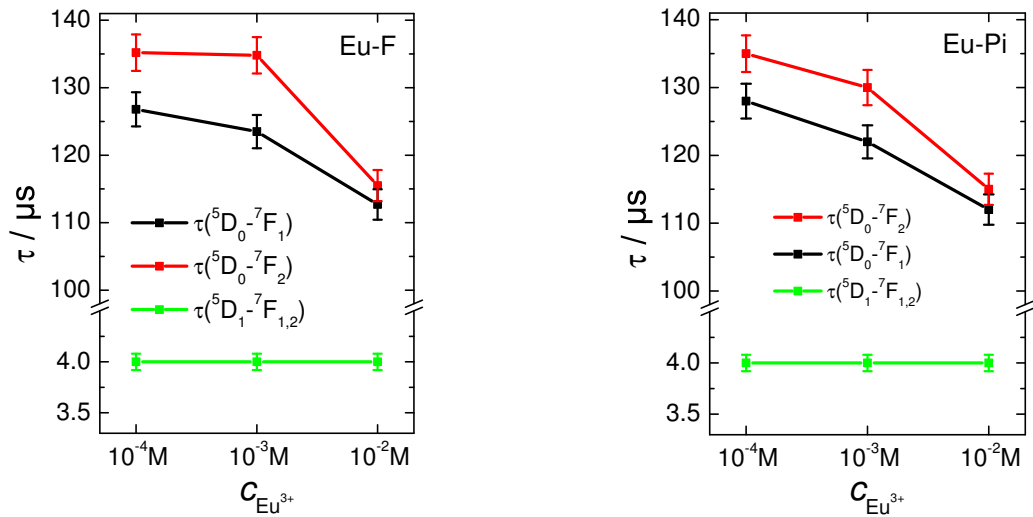


Abb. 4.31.: Abklingzeiten von [links] Eu-F und [rechts] Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394\ \text{nm}$. Für alle Materialien wurde für die ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz eine Abklingzeit von ca. $4\ \mu\text{s}$ gefunden. Die Abklingzeiten der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Lumineszenz wurden mit unterschiedlichen Werten angepasst. Die Abklingzeiten nehmen mit zunehmender Europiumkonzentration ab.

Gleichung 2.1 ermöglicht es, die Zahl der Wassermoleküle abzuschätzen, die im Mittel ein Europium(III)-Ion koordinieren. Da $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ nicht experimentell bestimmt werden konnte, wurde auf Literaturdaten zurückgegriffen. Dort werden für Silika-Gläser und nichtporöse Silikamonolithe $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ -Werte von ca. $3\ \text{ms}$ angegeben [174, 175]. Da selbst ein Fehler von ca. 33% für $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ nur sehr geringe Auswirkungen auf die Zahl der bestimmten Wassermoleküle hat, wurde mit $\tau_{\text{D}_2\text{O}} = 3\ \text{ms} \pm 1\ \text{ms}$ die Zahl der Wassermoleküle abgeschätzt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass auch die in den Silikamonolithen vorhandenen SiOH-Gruppen ($3300\ \text{cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 3680\ \text{cm}^{-1}$ [176]) ebenso effektiv wie Wassermoleküle zur strahlungslosen Desaktivierung beitragen können. Der Austausch eines Wassermoleküls durch eine SiOH-Gruppe hätte demzufolge keinen merklichen Einfluss auf die Abklingzeit bzw. die daraus bestimmte Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$. Da keine Unterscheidung zwischen koordinierenden SiOH und HOH-Gruppen möglich ist, wird die bis jetzt genutzte Nomenklatur $N_{\text{H}_2\text{O}}$ beibehalten. Der Verlust von Wassermolekülen in der Koordinationssphäre ist demzufolge sehr wahrscheinlich auf die Koordination durch ein Sauerstoffatom

einer Si–O–Si-Gruppe der Porenwand zurückzuführen. So beträgt die Zahl der das Europium koordinierenden Wassermoleküle für eine 10^{-4} M Europiumkonzentration in den untersuchten Monolithen 7.6 ± 0.3 . Im Mittel sind also ca. 1.4 Wassermoleküle aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt worden. Bei höheren Konzentrationen ($c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3}$ M) ist bei Abklingzeiten von $125 \mu\text{s}$ im Mittel von 8.0 ± 0.3 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre und bei noch niedrigeren Abklingzeiten ($c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-2}$ M, $\tau \approx 113 \mu\text{s}$) von einer vollständigen Hydratisierung auszugehen ($N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 9$).

Asymmetrieverhältnis R In Abbildung 4.32 ist die zeitliche Abhängigkeit des Asymmetrieverhältnisses R von der Zeit t gezeigt. Die Änderung des Asymmetrieverhältnisses mit der Zeit stützt die mit unterschiedlichen Werten angepassten Abklingzeiten der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$ -Übergänge. Bei allen Materialien wird bei Zeiten $t < 50 \mu\text{s}$ ein steiler Anstieg des Asymmetrieverhältnisses beobachtet. Dieser ist auf das schnelle Abklingen der ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Lumineszenz zurückzuführen, welche mit der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Lumineszenz überlappt. Der Anstieg und Wert des Asymmetrieverhältnisses bei Zeiten $t > 50 \mu\text{s}$ ist sowohl vom Monolithen als auch von der Europiumkonzentration abhängig.

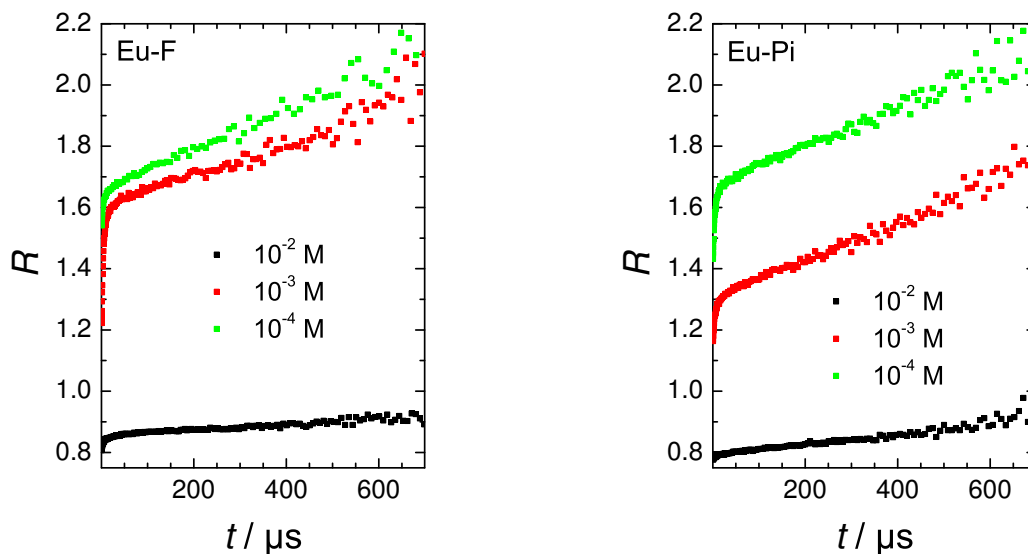


Abb. 4.32.: Zeitliche Entwicklung des Asymmetrieverhältnisses R von [links] Eu-F und [rechts] Eu-Pi bei unterschiedlichen Europiumkonzentrationen; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Die geringsten Änderungen und Werte für R wurden bei einer 10^{-2} M Europiumkonzentration beobachtet. Für die niedrigeren Konzentrationen (10^{-3} M und 10^{-4} M) sind sowohl die zeitlichen Änderungen als auch die absoluten Werte im Asymmetrieverhältnis deutlich größer.

Der Wert von R gibt Auskunft darüber, wie verzerrt die Koordinationsumgebung des Europium(III)-Ions ist: Je verzerrter die Koordinationsumgebung, desto größer ist R . Für Europium(III) in Wasser werden typischerweise Werte im Bereich von $R = 0.33$ gefunden [29, 102]. Eigene Messungen zeigen allerdings, dass unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen dieser Wert eher im Bereich um $R = 0.7$ anzusiedeln ist (s. Abb. A.2).

Sowohl in Eu-F als auch in Eu-Pi ändert sich das Asymmetrieverhältnis R bei hohen Europiumkonzentrationen (10^{-2} M) mit der Zeit nur sehr leicht, während für die niedrigeren Konzentra-

tionen (10^{-3} M und 10^{-4} M) die Änderungen deutlich größer sind. So wurden für die Materialien mit einer Europiumkonzentration von 10^{-2} M R -Werte im Bereich von 0.8 bis 1.0 gefunden, welche somit etwas größer als für Europium(III) in Wasser sind. Die R -Werte für Europiumkonzentrationen von 10^{-3} M und 10^{-4} M sind deutlich größer. Für Eu-F liegen die R -Werte für beide Konzentrationen (10^{-3} M und 10^{-4} M) relativ dicht beieinander und im Bereich von 1.6 bis 2.2. Im Fall von Eu-Pi betragen die R -Werte für eine Europiumkonzentration von 10^{-3} M im zeitlichen Verlauf zwischen 1.3 und 1.8 und sind somit etwas niedriger als in Eu-F. Die R -Werte bei einer 10^{-4} M Europiumkonzentration in Eu-Pi sind mit Werten zwischen 1.6 und 2.2 fast identisch mit denen in Eu-F. Hier liegen die R -Werte zwar deutlich über denen für Europium(III) in Wasser, aber unter denen, die für Europium in Gläsern und Zeolithen ($3 \leq R \leq 6$) publiziert sind [165, 171, 172].

Die Asymmetrieverhältnisse liefern im Wesentlichen zwei Informationen: Zum einen zeigt die zeitliche Änderung des Asymmetrieverhältnisses, dass eine heterogene Verteilung der Europium(III)-Ionen im Monolithen vorliegt und trotz des monoexponentiellen Abklingverhaltens nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich alle Europium(III)-Ionen in der gleichen Koordinationsumgebung befinden. Im Gegensatz dazu wird für Europium(III) in Wasser (homogene Verteilung) ein konstantes Asymmetrieverhältnis gefunden (s. Abb. A.2). Zum anderen zeigen die Absolutwerte von R , dass sich die Europium(III)-Ionen zumindest zum Teil in einer unsymmetrischeren Koordinationsumgebung befinden, als es in reinem Wasser der Fall ist. Aufgrund des monoexponentiellen Abklingverhaltens ist es leider nicht möglich, die Asymmetrieverhältnisse oder DAS für die eventuell verschiedenen Abklingzeiten der unterschiedlichen Europiumspezies zu berechnen. Anscheinend liegen diese relativ nah beieinander und können in der Anpassung nicht unterschieden werden. So gibt das Asymmetrieverhältnis nur einen mittleren Wert an, der von allen vorhandenen Europium(III)-Ionen mit ihren individuellen Umgebungen beeinflusst wird.

TRANES-Analyse Die TRANES-Analyse hilft dabei, zu überprüfen, ob es sich tatsächlich um mehrere oder nur eine einzelne Europiumspezies in den untersuchten Monolithen handelt. Exemplarisch zeigt Abbildung 4.33 die TRANES für den Wellenlängenbereich von 580 nm bis 600 nm der 10^{-4} M und 10^{-2} M Europiumkonzentrationen für Eu-F und Eu-Pi.

Im Bereich um 584 nm ist bei Zeiten $t < 12 \mu\text{s}$ die Abnahme der ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Lumineszenz zu erkennen. Diese führt zu einem isoemissiven Punkt zwischen 588 nm und 589 nm, der auch nur in diesem Zeitbereich auftritt. Bei späteren Zeiten sind die Änderungen der Spektren eher gering, es lassen sich keine eindeutig ausgeprägten isoemissiven Punkte identifizieren. Es fällt jedoch auf, dass sich die Spektrenform bei einer 10^{-4} M Europiumkonzentration anscheinend etwas stärker mit der Zeit ändert als bei der 10^{-2} M Europiumkonzentration. Die hier nicht gezeigten TRANES von Eu-F mit einer 10^{-3} M Europiumkonzentration fügen sich in dieses Bild ein (Abbildung A.38).

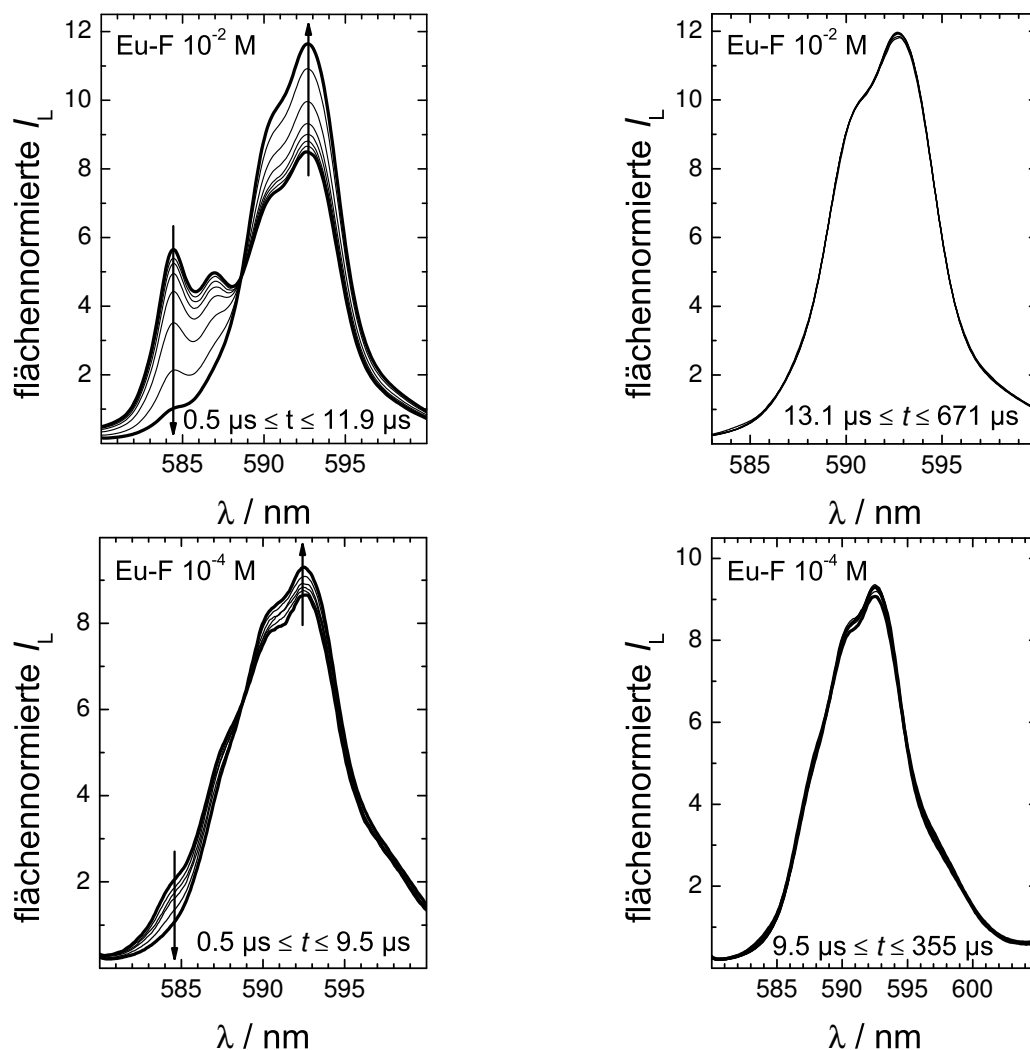


Abb. 4.33.: TRAFES von Eu-F bei verschiedenen Konzentrationen im Bereich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Lumineszenz, welche **[links]** den Zeitbereich der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz und **[rechts]** den späteren Zeitbereich zeigen; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Deutlich zu erkennen ist das Abklingen der ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ -Lumineszenz im Zeitbereich $t < 12 \mu\text{s}$ bei ca. 584 nm für beide gezeigten Konzentrationen, welches zu einem isoemissiven Punkt zwischen 588 nm und 589 nm führt. Bei späteren Zeiten t sind die Änderungen der Spektren sehr gering. Die Richtung der Pfeile gibt die Änderung des Spektrums mit der Zeit t an.

In den TRAFES für den Wellenlängenbereich von 606 nm bis 632 nm (Abbildung 4.34) wird die Konzentrationsabhängigkeit der Änderung der Spektren mit der Zeit deutlicher. Für 10^{-2} M und 10^{-3} M (Abbildung A.38) Eu-F findet man hier bei Zeiten $t < 12 \mu\text{s}$ die Abnahme der ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Lumineszenz bei ca. 623 nm. Die Spektren zeigen einen isoemissiven Punkt bei ca. 620 nm. Bei der geringsten Konzentration (10^{-4} M) ist die ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Lumineszenz in diesem Bereich offensichtlich zu schwach ausgeprägt, um für deutliche Änderungen in der Spektrenform zu sorgen. Nach Abklingen der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz sind im Bereich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Lumineszenz stärker ausgeprägte Änderungen der Spektrenform mit der Zeit t als im Bereich der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Lumineszenz zu finden. Die deutlichste Änderung ist bei der niedrigsten Europiumkonzentration (10^{-4} M) zu beobachten. Ein isoemissiver Punkt liegt bei ca. 616 nm.

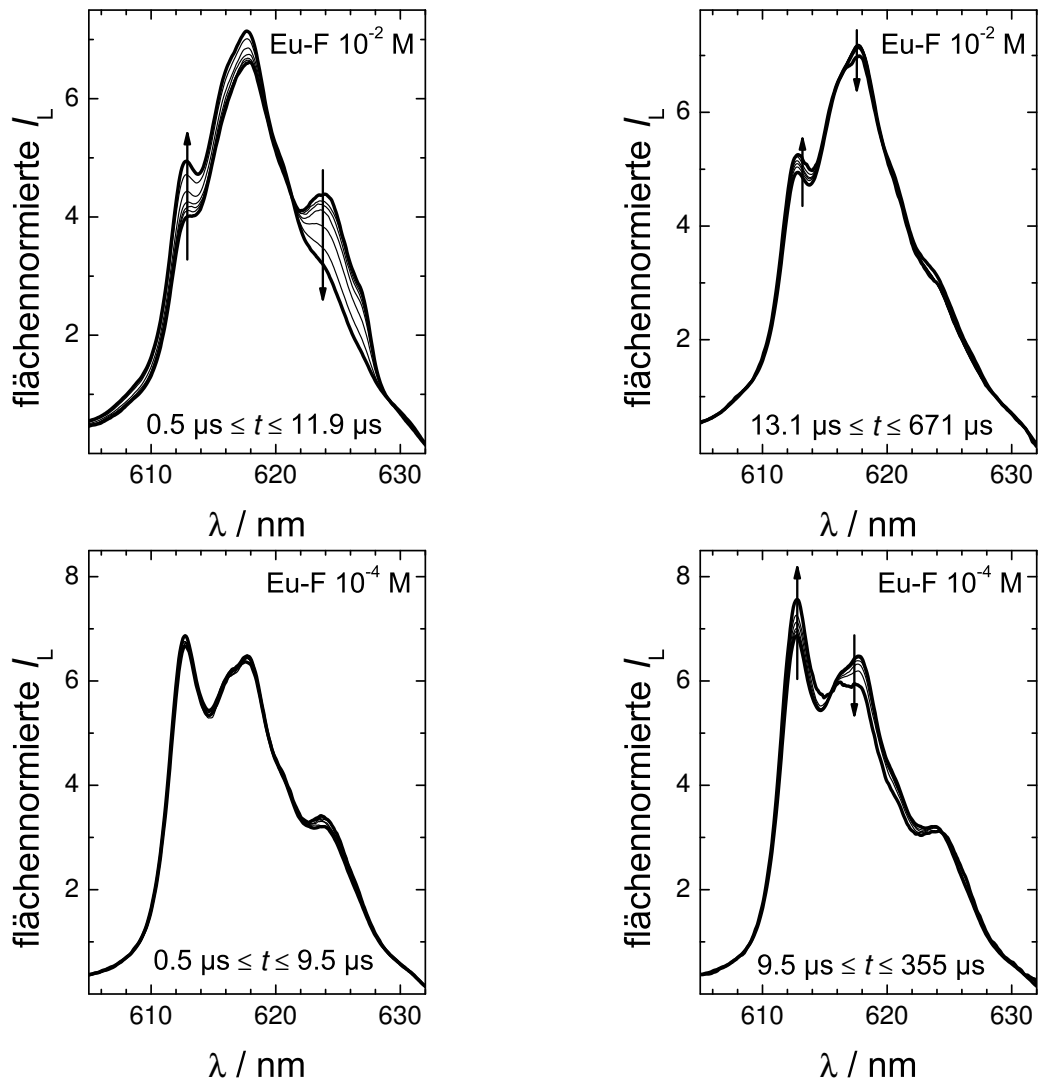


Abb. 4.34.: TRANES von Eu-F bei verschiedenen Konzentrationen im Bereich der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Lumineszenz, welche **[links]** den Zeitbereich der 5D_1 -Lumineszenz und **[rechts]** den späteren Zeitbereich zeigen; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Deutlich zu erkennen ist für Eu-F 10^{-2} M das Abklingen der ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ -Lumineszenz im Zeitbereich $t < 12 \mu\text{s}$ bei ca. 623 nm, welches zu einem isoemissiven Punkt bei ca. 620 nm führt. Bei späteren Zeiten t sind die Änderungen der Spektren bei niedrigeren Europiumkonzentrationen etwas stärker ausgeprägt und ein isoemissiver Punkt im Bereich von 616 nm wird beobachtet. Die Richtung der Pfeile gibt die Änderung des Spektrums mit der Zeit t an.

Um die beobachteten Änderungen in den TRANES der Europium-dotierten Monolithe zu stützen, wurden zusätzlich die TRANES der Terbium-dotierten Monolithe berechnet. Abbildung 4.35 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der TRANES-Analyse des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs für Tb-F bei verschiedenen Terbium(III)-Konzentrationen. Für Tb-F 10^{-2} M und 10^{-3} M sind die isoemissiven Punkte zwischen 546 nm und 547 nm zu finden. Im Fall von Tb-F 10^{-4} M konnte kein isoemissiver Punkt bestimmt werden, aber die analogen Änderungen in den TRANES mit der Zeit t würden einen isoemissiven Punkt im gleichen Bereich erwarten lassen. Die deutlichsten Änderungen des Lumineszenzspektrums von Tb-F mit der Zeit werden für die niedrigste Terbiumkonzentration von 10^{-4} M beobachtet. Die Stärke der Änderungen in den Spektren nehmen mit zunehmender

Konzentration ab, so dass für das 10^{-2} M Tb-F nur noch sehr geringe Änderungen im Spektrum zu finden sind. Somit stützen die TRANES der Tb-dotierten Monolithe die aus den TRANES der Europium-dotierten Monolithe und dem Asymmetrieverhältnis R gewonnenen Erkenntnisse: Je höher die Ln(III)-Konzentration im Material ist, desto weniger heterogen ist die Verteilung der Lanthanoidionen im Monolithen. Alle TRANES-Analysen deuten auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen Hauptlanthanoidspezies hin, die sich jedoch nicht anhand der Lumineszenz-abklingzeit unterscheiden lassen.

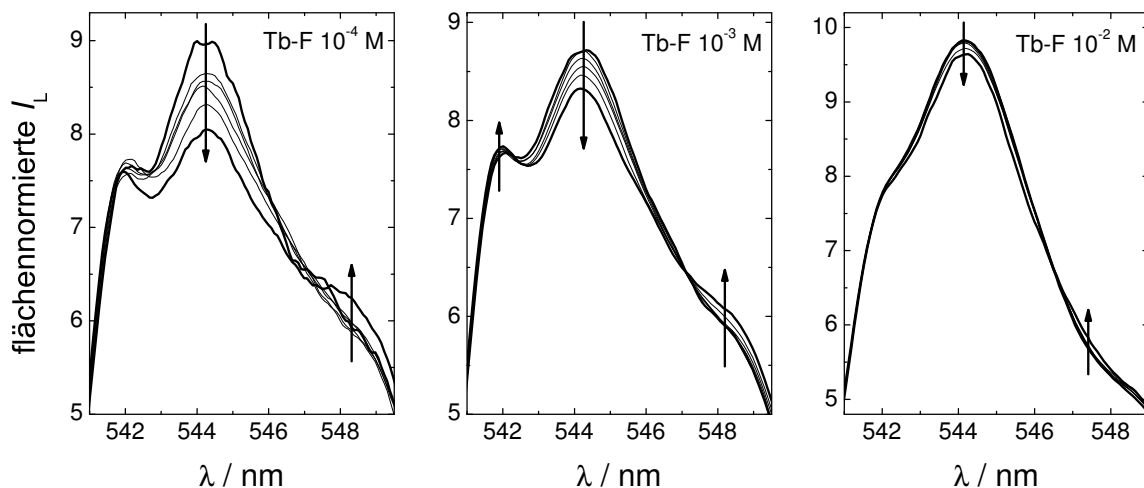


Abb. 4.35.: TRANES des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs bei verschiedenen Terbiumkonzentrationen; $\lambda_{\text{ex}} = 352$ nm. Deutlich zu erkennen ist, dass die Stärke der Änderung in den Spektren mit abnehmender Terbiumkonzentration zunimmt. Für Terbiumkonzentrationen von 10^{-2} M und 10^{-3} M sind die isoemissiven Punkte zwischen 546 nm und 547 nm zu finden. Für die 10^{-4} M Terbiumkonzentration konnte kein isoemissiver Punkt bestimmt werden, die Änderungen im Spektrum verlaufen jedoch analog zu denen bei höheren Terbiumkonzentrationen mit einer höheren Signalintensität. Die Richtung der Pfeile gibt die Änderung des Spektrums mit der Zeit t an.

5D_1 -Lumineszenz Wie bereits am Anfang dieses Abschnitts beschrieben, wurde für die untersuchten Europium-dotierten Monolithe eine starke 5D_1 -Lumineszenz gefunden.

Eine 5D_1 -Lumineszenz wird immer dann beobachtet, wenn die strahlungslose Relaxation aus dem 5D_1 -Niveau zu langsam ist und deswegen von der strahlenden Relaxation aus dem 5D_1 -Niveau via Lumineszenz dominiert wird. Es gibt zwei grundlegende Mechanismen, die zur strahlungslosen Depopulation des 5D_1 -Niveaus führen können. Zum einen ist es möglich, dass der ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergang unter Beteiligung eines einzelnen Europium(III)-Ions multiphononengestützt abläuft. Zum anderen besteht die Möglichkeit einer Cross-Relaxation, bei der ein Europiumion mit einem anderen Europium(III)-Ion wechselwirkt und ein phononengestützter Energietransfer stattfindet (Gleichung 4.1) [100, 106, 177–183]:

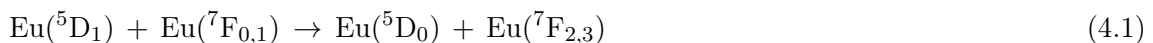


Abbildung 4.36 zeigt anhand eines Energieniveauschemas zweier Europiumionen, welche Energieniveaus an dieser Cross-Relaxation beteiligt sind. Voraussetzung für eine solche Cross-Rela-

xation ist allerdings die räumliche Nähe der beiden Ionen.

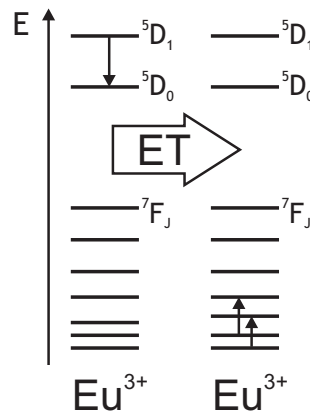


Abb. 4.36.: Cross-Relaxation zwischen zwei Europiumionen. Sind sich zwei Europiumionen nah genug, damit sie (phononengestützt) resonant wechselwirken können, so kann entsprechend Energie vom Europiumion im ${}^5\text{D}_1$ -Zustand auf ein sich im ${}^7\text{F}_{0,1}$ -Zustand befindliches zweites Europiumion übertragen werden: $\text{Eu}({}^5\text{D}_1) + \text{Eu}({}^7\text{F}_{0,1}) \rightarrow \text{Eu}({}^5\text{D}_0) + \text{Eu}({}^7\text{F}_{2,3})$. (ET = Energietransfer)

Ist die Relaxation aus dem ${}^5\text{D}_1$ - in das ${}^5\text{D}_0$ -Niveau hinreichend langsam, so spiegelt sich dies in einem Anstieg der Lumineszenzintensität der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ -Übergänge bei kurzen Zeiten t wider, das ${}^5\text{D}_0$ -Niveau wird dabei verzögert aufgefüllt. Für die ${}^5\text{D}_0$ -Lumineszenz wurde bei allen Konzentrationen ein Anstieg der Lumineszenzintensität in den ersten $10\ \mu\text{s}$ beobachtet, wie Abbildung 4.37 am Beispiel des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs zeigt.

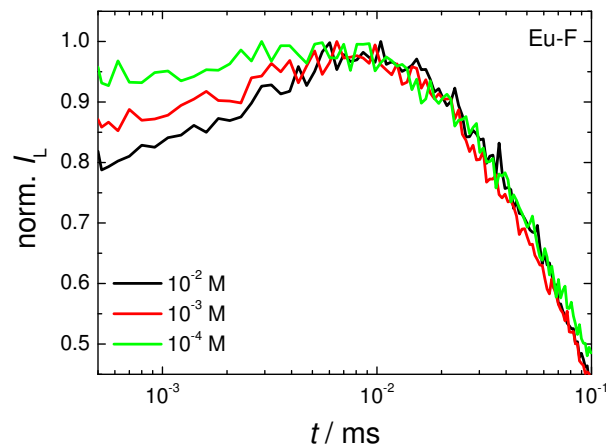


Abb. 4.37.: Anstieg der ${}^5\text{D}_0$ -Lumineszenz bei kurzen Zeiten am Beispiel des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs; $\lambda_{\text{ex}} = 394\ \text{nm}$. Die Amplitude des Anstiegs ist nicht aussagekräftig, da in diesem Fall nicht die gesamte Abklingkurve aufgenommen wurde. Die Anklingzeit war unabhängig von der Europiumkonzentration und identisch mit der Abklingzeit der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz.

Die Anklingzeit dieses Anstiegs war unabhängig von der Europiumkonzentration und identisch mit der Abklingzeit der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz. Es besteht kein direkter Zusammenhang zwischen Europiumkonzentration und der Amplitude des Anstiegs. Der Umstand, dass die Anklingzeit sich nicht mit der Europiumkonzentration ändert, weist darauf hin, dass die Effizienz der Cross-Relaxation anscheinend schon bei Europiumkonzentrationen von $10^{-4}\ \text{M}$ ihre maximale Effizienz erreicht hat [179–181, 184, 185].

Um zu überprüfen, ob überhaupt eine Wechselwirkung zwischen den Europium(III)-Ionen stattfindet, wurden F- und Pi-Monolithe mit Eu^{3+} , La^{3+} und Nd^{3+} dotiert, wobei sowohl die Europiumkonzentration ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) als auch die Gesamtkonzentration aller drei Ionen ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) konstant gehalten wurde. Im Falle einer vorhandenen Wechselwirkung zwischen den Ionen können die Europium(III)-Ionen nach Anregung Energie auf Neodymionen übertragen, was sich in einer Verkürzung der Europiumabklingzeit äußert. Aus den bestimmten Abklingzeiten kann mittels Gleichung 2.8, 2.13 und 2.14 der Abstand r_{DA} zwischen den Europium- und Neodymionen bestimmt werden:

$$r_{\text{DA}}^6 = \frac{R_0^6}{\tau_{\text{D}}\tau_{\text{DA}}^{-1} - 1} \quad (4.2)$$

Abbildung 4.38 zeigt die Abklingzeiten und daraus berechneten Europium-Neodym-Abstände r_{DA} der entsprechenden Nd/Eu-Verhältnisse. Der Förster-Radius wurde dabei mit Literaturdaten auf einen Wert von $8.8 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$ abgeschätzt [94, 97, 98, 108].

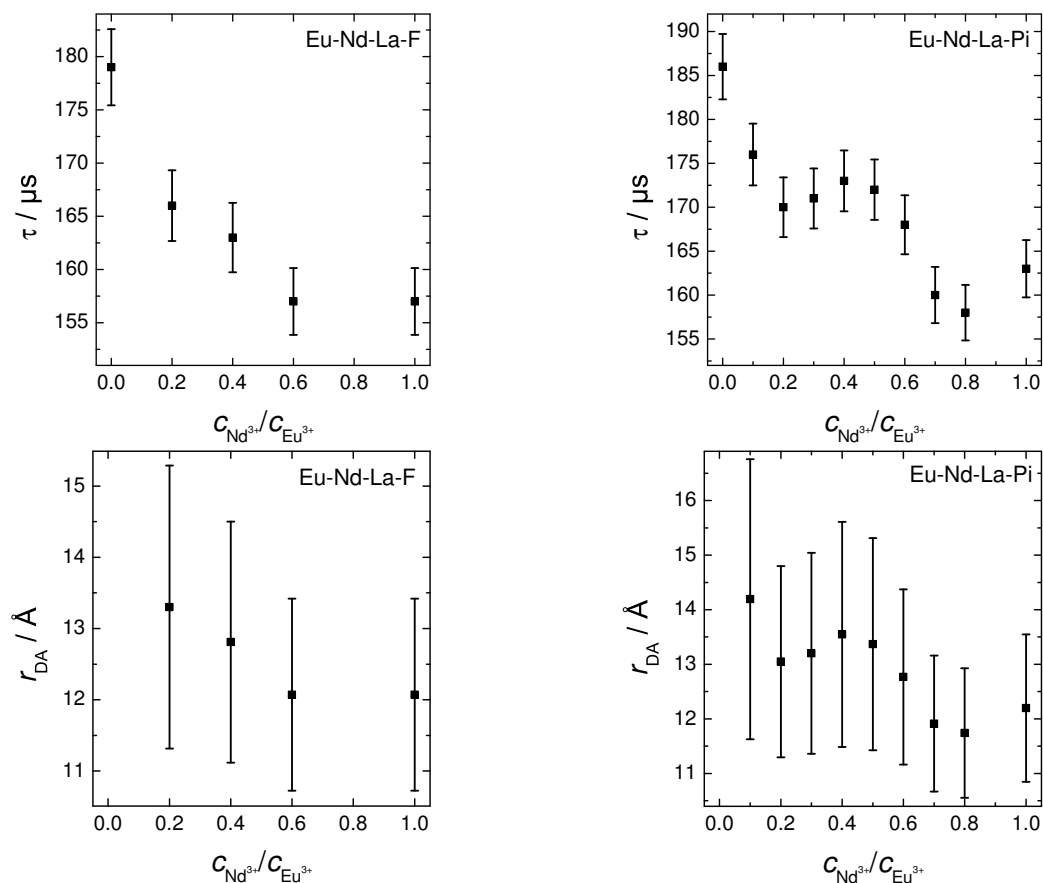


Abb. 4.38.: [oben] Abklingzeit τ und [unten] r_{DA} in Abhängigkeit des Nd/Eu-Verhältnisses für Eu-La-Nd-F und -Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. In beiden Monolithen nehmen die Europiumabklingzeit und der Abstand r_{DA} mit zunehmendem Nd/Eu-Verhältnis ab, was ein eindeutiges Zeichen für einen Energietransfer vom Europium auf das Neodym und somit eine Wechselwirkung zwischen den Ionen ist.

Für Eu-La-Nd-F wird eine Abnahme der Europiumabklingzeit von ca. $180 \mu\text{s}$ auf $157 \mu\text{s}$ mit

zunehmendem Nd/Eu-Verhältnis gefunden. Die Abnahme der Abklingzeit für Eu-La-Nd-Pi bewegt sich im gleichen Bereich (von ca. 185 μs auf 162 μs). Die Abstände r_{DA} nahmen tendenziell mit zunehmendem Nd/Eu-Verhältnis ab. Dies ist ein eindeutiges Zeichen für einen Energietransfer vom Europium auf das Neodym und somit für eine Wechselwirkung der Ionen bereits bei einer Konzentration von 1×10^{-3} M. Die entsprechenden Energietransfereffizienzen (Gleichung 2.14) bei einem Konzentrationsverhältnis von $c_{\text{Nd}^{3+}}/c_{\text{Eu}^{3+}} = 1$ betragen $\Phi_{\text{ET}} = 12.3\% \pm 3.5\%$ (Eu-La-Nd-F) bzw. $\Phi_{\text{ET}} = 12.4\% \pm 3.5\%$ (Eu-La-Nd-Pi). Anscheinend sind diese Wechselwirkungen aber nicht stark genug, um für eine effiziente Depopulation des $^5\text{D}_1$ -Zustandes via Cross-Relaxation zu sorgen.

Interpretation Die bis hierhin vorgestellten Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu: Sowohl das sich mit der Zeit ändernde Asymmetrieverhältnis R als auch die TRANES deuten darauf hin, dass es sich um eine heterogene Verteilung der Europium(III)-Ionen im Monolithen mit zwei Hauptlanthanoidspezies handelt. Die Werte der Asymmetrieverhältnisse zeigen, dass sich die Europium(III)-Ionen im Mittel in verzerrteren Umgebungen befinden als es in reinem Wasser der Fall ist. Sowohl die Heterogenität der Ionenverteilung als auch das Asymmetrieverhältnis sind dabei wesentlich von der Konzentration der Europium(III)-Ionen im Monolithen abhängig, beide steigen mit sinkender Ionenkonzentration. Dieser Trend findet sich auch im Abklingverhalten wieder. Es ist also davon auszugehen, dass ein Teil der Ionen an der Porenwand koordiniert ist und ein anderer Teil sich innerhalb der Poren in der wässrigen Phase befindet.

Abbildung 4.39 zeigt schematisch, wie sich diese Verteilung der Europiumionen in einem Monolithen mit steigender Ionenkonzentration in der Reihenfolge $A \rightarrow B \rightarrow C$ entwickeln könnte.

Befindet sich nur eine geringe Zahl an Europiumionen im Monolithen (Abb. 4.39 **A**), gibt es für diese genug Koordinationsplätze an den Porenwänden. Die Koordination erfolgt über Si–O–Si-Sauerstoffatome, SiOH-Gruppen und Wasser aus der wässrigen Phase in der Pore. Somit wird die Koordinationsumgebung des Europiums etwas verzerrt, was zu höheren Asymmetrieverhältnissen führt, allerdings nicht so stark, wie es in Gläsern oder kalzinierten Zeolithen beobachtet wird. Der Einfluss auf die Abklingzeit ist eher gering, da die Koordination immer noch bevorzugt durch Wassermoleküle erfolgt, wie die Bestimmung der Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ zeigt. Die Lumineszenzeigenschaften werden in diesem Fall stärker von den an der Porenwand koordinierten Europiumionen beeinflusst als es bei höheren Konzentrationen der Fall ist.

Wird nun die Ionenkonzentration erhöht (Abb. 4.39 **B**), werden die noch freien Koordinationsplätze an den Porenwänden besetzt. Überschüssige Europiumionen halten sich dann in der wässrigen Phase innerhalb der Pore auf. Da nun ein größerer Teil an sich in der wässrigen Phase befindenden Europiumionen zu den Lumineszenzeigenschaften beiträgt, sinkt sowohl die Abklingzeit als auch das Asymmetrieverhältnis R .

Bei weiterer Erhöhung der Ionenkonzentration (Abb. 4.39 **C**) nimmt der Anteil der Europiumionen in der wässrigen Phase zu. Dies führt zu einem weiter steigenden Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften: Sowohl das Asymmetrieverhältnis als auch die Abklingzeit nähern sich den Werten, die für Europium in Wasser gefunden werden.

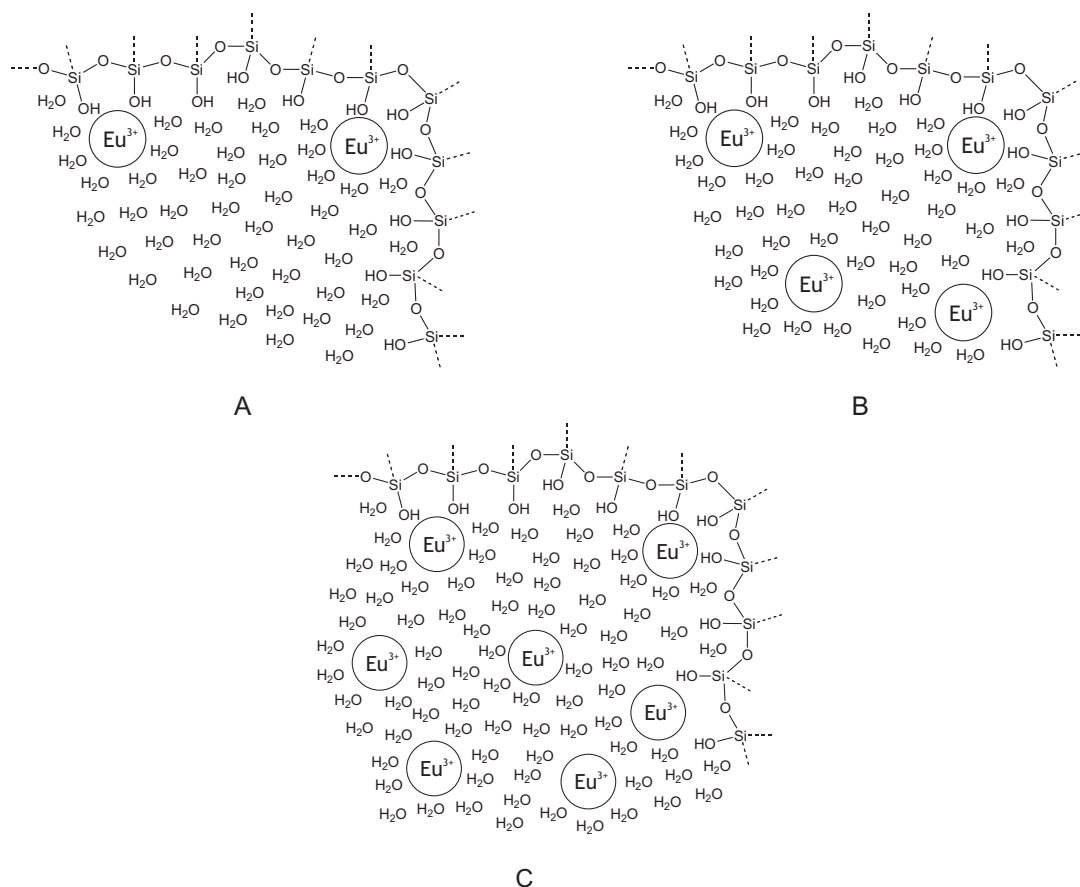


Abb. 4.39.: Gezeigt sind schematische Ausschnitte einer Monolith-Pore bei unterschiedlichen Europiumkonzentrationen. **(A)** Bei niedrigen Konzentrationen befinden sich die Europiumionen bevorzugt an der Porenwand und werden dort von Si–O–Si-Sauerstoffatomen, SiOH-Gruppen und Wasser koordiniert, die Lumineszenzeigenschaften werden von den an der Porenwand koordinierten Europiumionen dominiert. **(B)** Steigt die Ionenkonzentration, sind irgendwann alle Koordinationsplätze an den Porenwänden besetzt und überschüssige Europiumionen halten sich in der wässrigen Phase innerhalb der Poren auf. **(C)** Bei hohen Ionenkonzentrationen steigt der Anteil der Europiumionen in der wässrigen Phase und die Lumineszenzeigenschaften werden durch diese Ionen dominiert.

Bemerkenswert ist, dass die ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz bei höheren Europiumkonzentrationen stärker ausgeprägt ist. Eigentlich ist zu erwarten, dass die Wahrscheinlichkeit einer Cross-Relaxation mit steigender Konzentration und somit sinkendem mittleren Eu–Eu-Abstand zunehmen würde. Es konnte durch Energietransfer-Experimente gezeigt werden, dass auch bei einer Europiumkonzentration von 10^{-3} M interionische Wechselwirkungen vorhanden sind. Dennoch scheinen diese Wechselwirkungen nicht auszureichen, um eine effiziente Cross-Relaxation zu ermöglichen. Dass bei sehr niedrigen Konzentrationen (10^{-4} M) nur eine geringe ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz beobachtet wird, könnte auf die bei dieser Konzentration für einen Großteil der Europiumionen mögliche Wechselwirkung mit dem Monolithgerüst zurückzuführen sein. Eventuell kann das Monolithgerüst über die Kopplung von Gerüstschwingungen zur strahlungslosen Desaktivierung des ${}^5\text{D}_1$ -Zustandes beitragen.

4.3.1.2. Getrocknete Silikamonolithe

Um die Wechselwirkung der Lanthanoidionen mit dem Silikamonolithen besser untersuchen zu können, muss die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (in diesem Fall Wasser) ausgeschaltet oder zumindest stark verringert werden. Zu diesem Zweck wurden die F- und Pi-Silikamonolithe getrocknet (siehe Abschnitt 3.3.4.5). Die Ergebnisse werden hauptsächlich am Beispiel der F-Monolithe diskutiert, die Daten für die Pi-Monolithe befinden sich im Anhang A.6.1.2.

Lumineszenzspektren In Abbildung 4.40 sind die Lumineszenzspektren für Eu-F in getrocknetem Zustand bei unterschiedlichen Konzentrationen gezeigt.

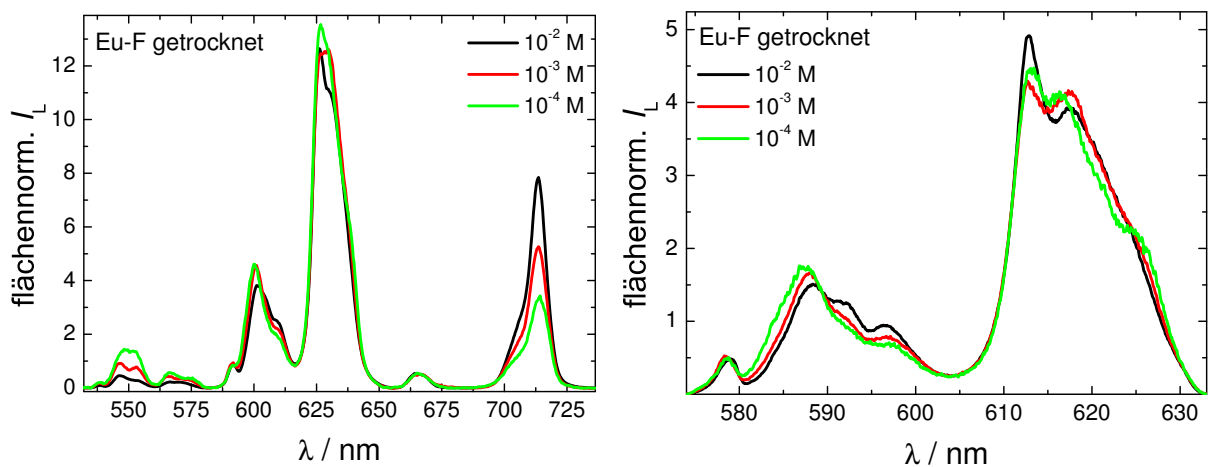


Abb. 4.40.: Lumineszenzspektren in **[links]** niedriger und **[rechts]** hoher Auflösung von getrockneten Eu-F-Monolithen; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Die ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz ist im Vergleich zu den nicht getrockneten Eu-F-Monolithen deutlich weniger stark ausgeprägt, auch das Asymmetrieverhältnis unterscheidet sich deutlich.

Auffällig ist die im Vergleich zu den Lumineszenzspektren der feuchten Monolithe (Abbildung 4.28) weniger stark ausgeprägte ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz. Des Weiteren ist im Vergleich auch das veränderte Intensitätsverhältnis der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ - und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergänge zu erkennen ($0.8 < R_{\text{feucht}} < 2.2$; $3.75 < R_{\text{trocken}} < 5.5$).

Lumineszenzabklingverhalten Auch im Abklingverhalten zeigt sich eine deutliche Änderung im Vergleich zu den feuchten Monolithen. Abbildung 4.41 **[links]** zeigt die Lumineszenzabklingkurven der feuchten und getrockneten Monolithe im Vergleich. Durch das Trocknen der Monolithe wurde eine deutliche Verlängerung des Abklingverhaltens erreicht. Wie schon bei feuchten Monolithen verschiebt sich auch hier die Abklingkurve mit abnehmender Europiumkonzentration zu längeren Zeiten. Dies spiegelt sich auch in den Lumineszenzabklingzeiten wider. Für eine gute Anpassung der Lumineszenzabklingkurven wurden nun (bei Berücksichtigung der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz) drei Exponentialfunktionen benötigt. Abbildung 4.41 **[rechts]** und Tabelle 4.10 zeigen die entsprechenden Anpassungsparameter. Wie erwartet wurde eine Komponente im Bereich von $4 \mu\text{s} - 7 \mu\text{s}$ für die ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz gefunden. Für die ${}^5\text{D}_0$ -Lumineszenz wurde eine Komponente zwischen $132 \mu\text{s}$ und $153 \mu\text{s}$ und eine Komponente zwischen $255 \mu\text{s}$ und $307 \mu\text{s}$ gefunden. Die mittleren Abklingzeiten ($\langle \tau \rangle$) unterscheiden sich geringfügig, die längste wurde für

eine Europiumkonzentration von 10^{-4} M bestimmt.

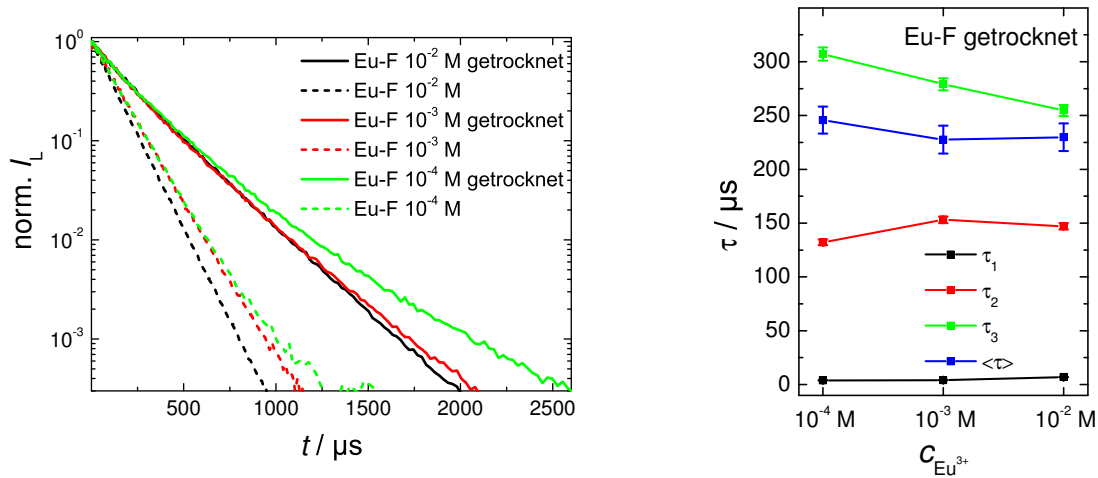


Abb. 4.41.: Lumineszenzabklingkurven [links] und Abklingzeiten [rechts] von getrocknetem Eu-F; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Die Lumineszenzabklingkurven verschieben sich, wie auch für die nicht getrockneten Monolithe, mit sinkender Europiumkonzentration zu längeren Zeiten.

Tab. 4.10.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-F; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm

$c_{\text{Eu}^{3+}}$	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\tau_3 / \mu\text{s}$ ($X_3 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
10^{-4} M	4 (1 ± 1)	132 (31 ± 5)	307 (68 ± 5)	246 ± 13
10^{-3} M	4 (1 ± 1)	153 (39 ± 7)	279 (60 ± 7)	228 ± 13
10^{-2} M	7 (2 ± 1)	147 (22 ± 8)	255 (77 ± 8)	229 ± 13

Da bei einer diskreten Anpassung ein direkter Vergleich von Anteilen und Abklingzeit nicht möglich ist, wurden die Lumineszenzabklingkurven zusätzlich mit den Abklingzeiten als globalem Parameter für alle Konzentrationen angepasst (siehe Abbildung 4.42).

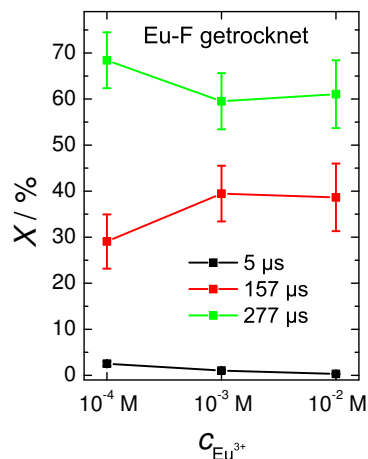


Abb. 4.42.: Parameter der globalen Anpassung für getrocknetes Eu-F; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

Die so angepassten Abklingzeiten liegen mit 157 μs und 277 μs im Bereich derer der diskreten Anpassung für die 10^{-3} M Europiumkonzentration. Im Fall der niedrigsten Konzentration wurde ein deutlich höherer Anteil für die lange Komponente bestimmt als für die anderen beiden Konzentrationen, bei denen die Anteile der langen Komponente sehr ähnlich sind.

Mit Gleichung 2.1 kann auch hier wieder die Zahl der ein Europium(III)-Ion koordinierenden Wassermoleküle abgeschätzt werden (siehe Tabelle 4.11). Nutzt man die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ als Parameter, so findet man für alle Konzentrationen im Mittel ca. 4 Wassermoleküle pro Europium(III)-Ion. Dies entspricht dem Wert, den auch *Blasse et al.* für Europium in porösem Vycor-Glas [174] und *Takahashi et al.* für Europium auf nichtporösem amorphen Silika (*Aerosil* 200) fanden [175]. Wird $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für jede einzelne Abklingkomponente berechnet, so werden für die lange Komponente (τ_3) Werte erhalten, die unter 4 Wassermolekülen pro Europium(III)-Ion liegen. Diese Zahl für die kurze Komponente ist mit Werten zwischen 6.8 und 7.8 deutlich höher.

Tab. 4.11.: Zahl der Europium-koordinierenden Wassermoleküle $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für getrocknetes Eu-F. Die Werte für $\langle\tau\rangle$, τ_2 und τ_3 können aus Tabelle 4.10 entnommen werden.

$N_{\text{H}_2\text{O}}$ für	$c_{\text{Eu}^{3+}}$		
	10^{-4} M	10^{-3} M	10^{-2} M
$\langle\tau\rangle$	4.0 ± 0.2	4.3 ± 0.2	4.3 ± 0.2
τ_2	7.8 ± 0.3	6.8 ± 0.3	6.9 ± 0.3
τ_3	3.1 ± 0.2	3.5 ± 0.2	3.8 ± 0.2

Asymmetrieverhältnis R Auch im Asymmetrieverhältnis R spiegelt sich der Einfluss des Trocknens der Materialien wider. Abbildung 4.43 zeigt für alle Konzentrationen den Vergleich untereinander und mit den feuchten Monolithen. Beim Vergleich der verschiedenen Konzentrationen zeigt sich, dass die Asymmetrieverhältnisse R , wie schon bei den feuchten Monolithen, mit abnehmender Konzentration steigen. So wurde für eine 10^{-2} M Europiumkonzentration ein Asymmetrieverhältnis R von ca. 3.75 gefunden, während für die 10^{-3} M und 10^{-4} M Europiumkonzentrationen Werte von 4.25 und 5.25 bestimmt wurden. Damit liegen die Asymmetrieverhältnisse in dem für Europium in Gläsern und Zeolithen gefundenen Bereich ($R = 3-6$) [165, 171, 172].

Der Vergleich der Asymmetrieverhältnisse mit denen der feuchten Monolithe zeigt erwartungsgemäß eine deutliche Erhöhung durch den Vorgang des Trocknens, da durch das Entfernen von Wasser aus den Monolithen die Koordinationsumgebung deutlich unsymmetrischer wird. Auffällig ist, dass sich das Asymmetrieverhältnis nicht mehr so deutlich (wenn überhaupt) mit der Zeit ändert. Für die niedrigen Konzentrationen ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Somit gibt das Asymmetrieverhältnis keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Europiumspezies, welches aufgrund der nicht-monoexponentiellen Form der Lumineszenzabklingkurven vermutet wurde.

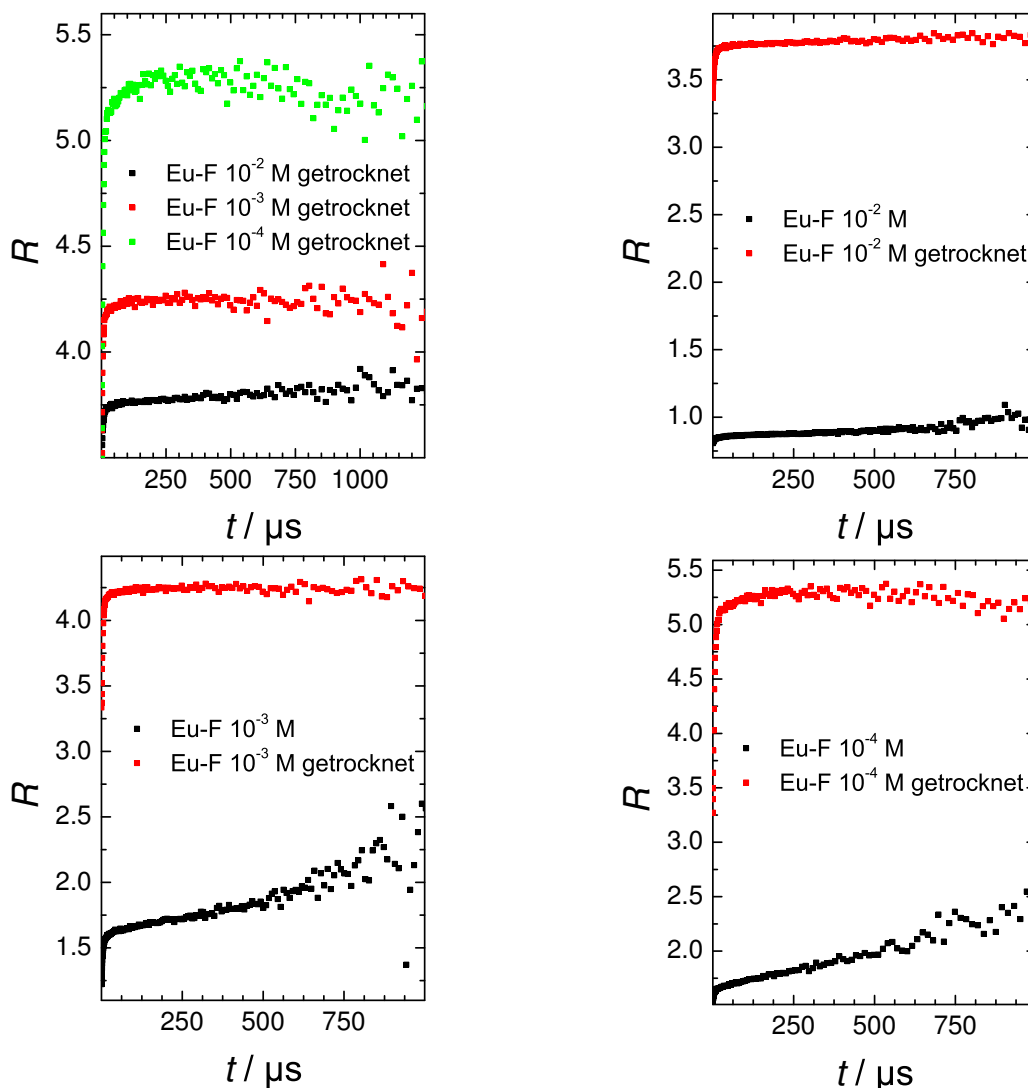


Abb. 4.43.: Asymmetrieverhältnis R von getrocknetem Eu-F bei verschiedenen Konzentrationen und im Vergleich mit den feuchten Monolithen; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Der Vergleich mit den feuchten Silikamonolithen zeigt eine signifikante Zunahme des Asymmetrieverhältnisses durch den Trockenvorgang. Eine Änderung des Asymmetrieverhältnisses mit der Zeit t ist, wenn vorhanden, nur sehr schwach ausgeprägt.

TRANES und DAS Um die Vermutung bezüglich des Vorhandenseins verschiedener Europiumspezies in den getrockneten Silikamonolithen stützen bzw. widerlegen zu können, wurden für die TRES der getrockneten Monolithe sowohl die TRANES als auch die DAS berechnet (Abbildung 4.44, 4.45 und A.39).

Die in Abbildung 4.44 und A.39 gezeigten TRANES der beiden höheren Konzentrationen (10^{-2} M und 10^{-3} M) weisen, wie bereits die TRANES der feuchten Monolithe, einen isoemissiven Punkt bei Zeiten $t \leq 29 \mu\text{s}$ bei 589 nm auf. Dieser isoemissive Punkt ist wie bei den feuchten Monolithen auf das Abklingen der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz zurückzuführen. Bei Zeiten $t \geq 29 \mu\text{s}$ wird jeweils ein isoemissiver Punkt bei ca. 593 nm ($c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-2} \text{ M}$) bzw. ca. 591 nm ($c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$) beobachtet, welcher einen eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein zweier verschiedener Euro-

piumspezies gibt. Für eine Europiumkonzentration von 10^{-4} M konnte über den gesamten Zeitbereich jedoch nur ein isoemissiver Punkt bei ca. 590 nm identifiziert werden. Da auch bei dieser Europiumkonzentration noch ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz in den Lumineszenzspektren zu finden ist, also auch von einem Auftreten dieser in den TRANES auszugehen ist, liegt die Vermutung nahe, dass die beiden isoemissiven Punkte der unterschiedlichen Zeitbereiche bei der gleichen Wellenlänge liegen. Die Ergebnisse der TRANES-Analyse des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs (nicht gezeigt) stützen die Ergebnisse der TRANES in Abbildung 4.44 und A.39.

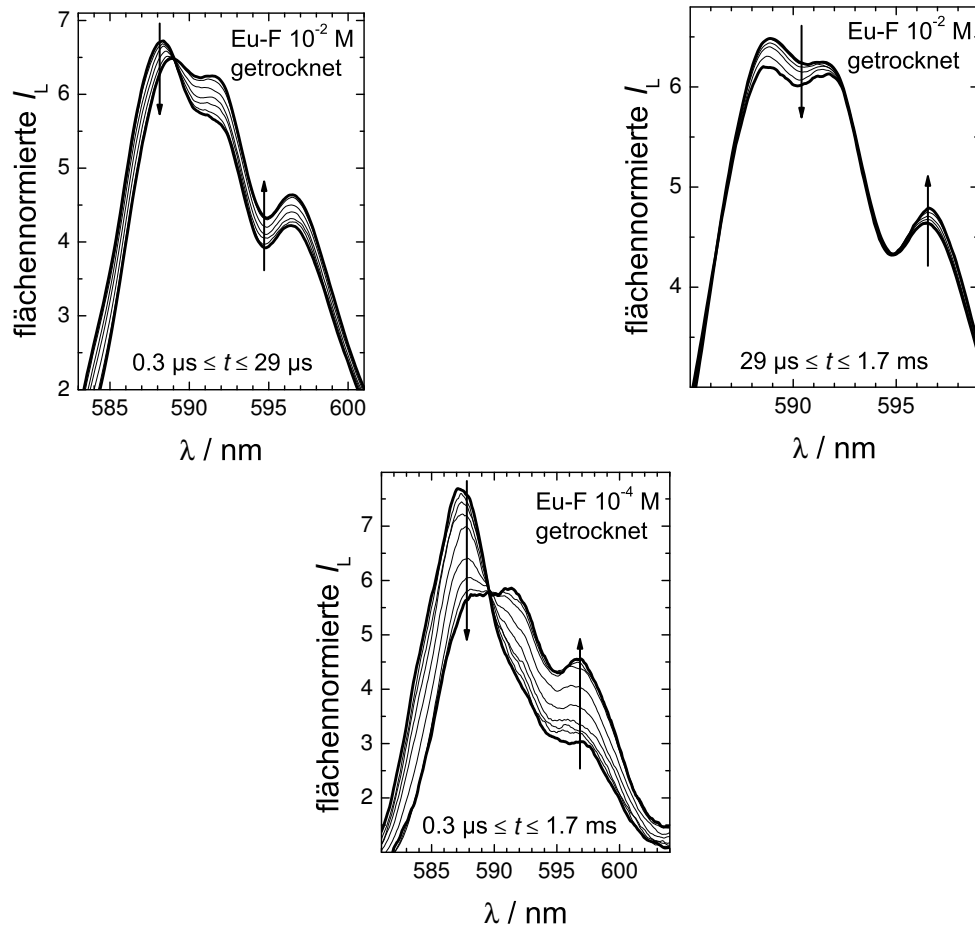


Abb. 4.44.: TRANES von getrocknetem Eu-F; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Für die beiden höheren Konzentrationen wurden zwei isoemissive Punkte identifiziert, einen bei Zeiten $t \leq 29$ μs und einen weiteren bei $t \geq 29$ μs . Für eine Europiumkonzentration von 10^{-4} M wurde über den gesamten Zeitbereich nur ein isoemissiver Punkt gefunden.

Aufgrund des nicht-monoexponentiellen Abklingverhaltens konnten für die getrockneten Silikamonolithe auch die entsprechenden DAS berechnet werden. Abbildung 4.45 zeigt die DAS und die entsprechenden Abklingzeiten sowie Asymmetrieverhältnisse R für alle untersuchten Europiumkonzentrationen.

Die Bande bei ca. 583 nm zeigt, dass die kurze Abklingkomponente von 4 μs der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz zuzuordnen ist. Die DAS bestätigen somit die Ergebnisse der TRANES-Analyse. Generell zeigen die DAS in der Spektrenfeinstruktur nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Abklingkomponenten. Jedoch ermöglichen sie einen direkten Vergleich der Asymmetrieverhält-

nisse der einzelnen Abklingkomponenten. Für jede verwendete Europiumkonzentration ist das Asymmetrieverhältnis der langen Komponente (254 μs , 273 μs und 364 μs ; $3.7 < R < 5.8$) größer als das der kurzen Komponente (154 μs , 153 μs und 188 μs ; $3.3 < R < 4.7$). Dies korreliert gut mit den entsprechenden Abklingzeiten, steigt doch die Abklingzeit mit abnehmender Zahl der Wassermoleküle und somit abnehmender Symmetrie in der ersten Koordinationssphäre.

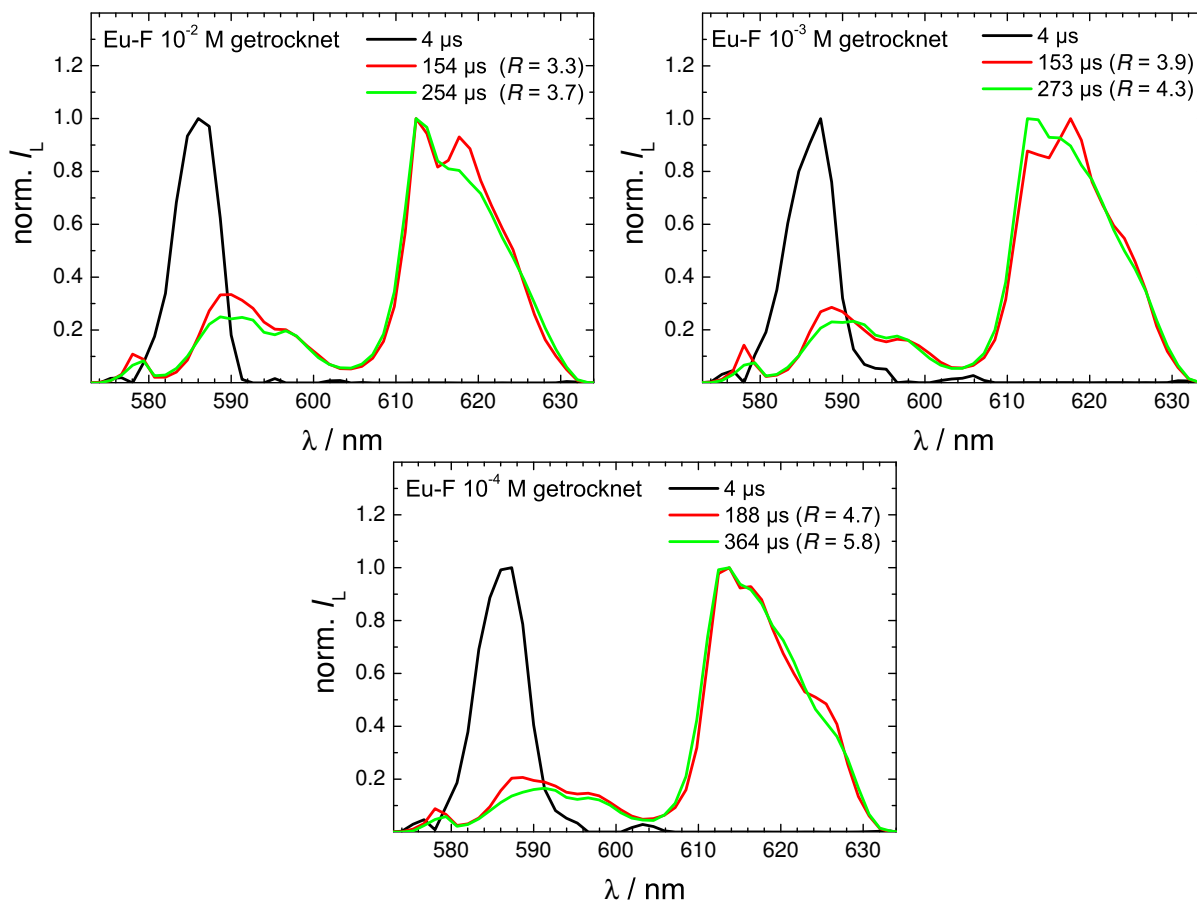


Abb. 4.45.: DAS von getrocknetem Eu-F; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Im Bereich um 583 nm findet man die $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz.

Die für die jeweilige Europiumkonzentration bestimmten zeitlich abhängigen Asymmetrieverhältnisse R (Abbildung 4.43) zeigen Werte, die zwischen denen der für die einzelnen Abklingkomponenten in den DAS bestimmten R -Werten liegen. Der aufgrund der aus den DAS bestimmten R -Werten zu erwartende Anstieg von R bei längeren Zeiten t ist allerdings, wie bereits erläutert, nicht eindeutig zu beobachten.

Zum Vergleich mit den aus der diskreten Anpassung der Abklingkurven erhaltenen Koordinationszahlen $N_{\text{H}_2\text{O}}$ wurde diese auch mittels der aus den DAS erhaltenen Abklingzeiten berechnet. Es zeigt sich bis auf die niedrigste Konzentration (10^{-4} M) eine sehr gute Übereinstimmung. Für die 10^{-4} M Europiumkonzentration wurden etwas niedrigere Zahlen für $N_{\text{H}_2\text{O}}$ gefunden als bei der diskreten Anpassung.

Tab. 4.12.: Aus den DAS berechnete Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für getrocknetes Eu-F. Die Werte für τ_2 (mittlere Abklingkomponente) und τ_3 (lange Abklingkomponente) können aus Abbildung 4.45 entnommen werden.

$N_{\text{H}_2\text{O}}$ für	$c_{\text{Eu}^{3+}}$		
	10^{-4} M	10^{-3} M	10^{-2} M
τ_2	5.3 ± 0.2	6.6 ± 0.3	6.6 ± 0.3
τ_3	2.6 ± 0.2	3.6 ± 0.2	3.9 ± 0.2

$^5\text{D}_1$ -Lumineszenz Die in den getrockneten Silikamonolithen beobachtete $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz hat einen deutlich geringeren Anteil an der Gesamtlumineszenz, als es noch in den feuchten Monolithen der Fall war (s. Abb. 4.40). Dies kann auf verschiedene Effekte zurückzuführen sein.

Zum einen könnte es sein, dass der Anteil der $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz im Verhältnis zur $^5\text{D}_0$ -Lumineszenz abnimmt, weil zweitens nicht mehr so stark durch Wassermoleküle gelöscht wird. In diesem Fall sollte sich das Spektrum der $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz nicht ändern, sondern nur einen geringeren Anteil an der Gesamtlumineszenz haben. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie leicht bei einem Vergleich der Intensität des $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergangs im Verhältnis zum $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Übergang in den Abbildungen 4.28 und 4.40 zu sehen ist. Zum anderen sorgt der Trockenvorgang dafür, dass sich die Ionen innerhalb der Poren durch das Entfernen des Wassers näher kommen und somit Cross-Relaxationseffekte und andere (z. B. die Porenwand involvierende) Relaxationseffekte, die den $^5\text{D}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ -Übergang beschleunigen, eine größere Rolle spielen können.

Das Trocknen der mit Eu/La/Nd-dotierten Monolithe führte, wie in Abbildung 4.46 zu sehen, auch hier zu deutlich längeren Europiumabklingzeiten. Auch die Änderung der Europiumabklingzeit mit steigendem Nd/Eu-Verhältnis von ca. 320 μs (Eu-La-Nd-F) bzw. 300 μs (Eu-La-Nd-Pi) auf ca. 245 μs bzw. 215 μs wird im Vergleich zum feuchten Silikamonolithen deutlich erhöht. Bei einem Konzentrationsverhältnis von $c_{\text{Nd}^{3+}}/c_{\text{Eu}^{3+}} = 1$ wird dabei eine Energietransfereffizienz (Gleichung 2.14) von $\Phi_{\text{ET}} = 23.9\% \pm 3.0\%$ (Eu-La-Nd-F) bzw. $\Phi_{\text{ET}} = 28.4\% \pm 2.9\%$ (Eu-La-Nd-Pi) statt $\Phi_{\text{ET}} \approx 12.3\% \pm 3.5\%$ wie in den entsprechenden feuchten Monolithen erreicht. Die berechneten Abstände r_{DA} zeigen, dass sich die Ionen im Mittel in den getrockneten Monolithen näher sind ($r_{\text{DA}} \approx 10 \text{ \AA}$) als in den feuchten Monolithen ($r_{\text{DA}} \approx 12 \text{ \AA}$).

Sollte allerdings wirklich die Cross-Relaxation zwischen zwei Europiumionen eine größere Rolle bei der Desaktivierung des $^5\text{D}_1$ -Zustandes spielen, so ist zu erwarten, dass die Abklingzeit dieses Zustandes sinkt. Dies konnte bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen jedoch nicht beobachtet werden, was unter anderem auch daran liegt, dass die $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz in den getrockneten Monolithen nur noch schwach ausgeprägt und somit eine entsprechend genaue Bestimmung der Abklingzeit schwierig ist. Vermutlich spielen in den getrockneten Monolithen sowohl Cross-Relaxationseffekte als auch andere Relaxationseffekte bei der Desaktivierung des $^5\text{D}_1$ -Zustandes eine größere Rolle als noch in den feuchten Monolithen.

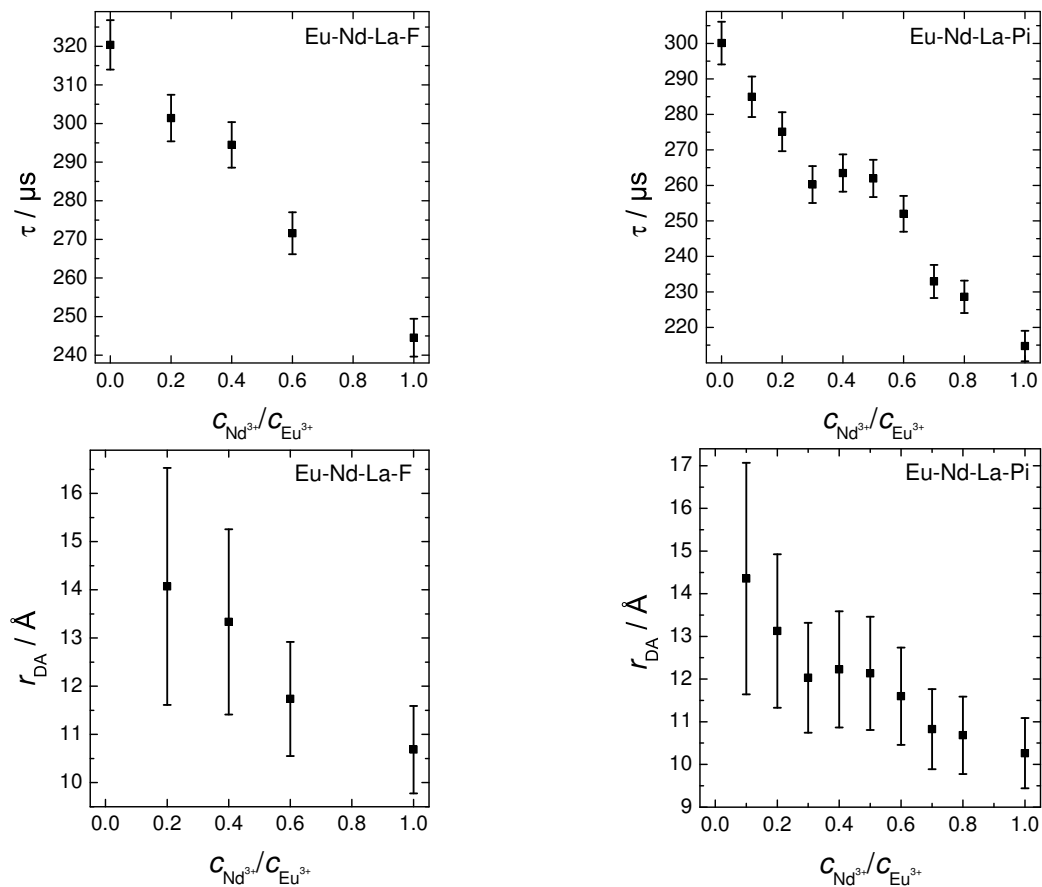


Abb. 4.46.: [oben] Abklingzeit τ und [unten] r_{DA} in Abhängigkeit des Nd/Eu-Verhältnisses für getrocknetes Eu-La-Nd-F und -Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. In beiden Monolithen nimmt die Europiumabklingzeit und der Abstand r_{DA} mit zunehmendem Nd/Eu-Verhältnis ab, was ein eindeutiges Zeichen für einen Energietransfer vom Europium auf das Neodym und somit eine Wechselwirkung zwischen den Ionen ist.

Interpretation Durch den Trockenvorgang verlängerten sich die Abklingzeiten im Vergleich zu den feuchten Monolithen, was ein eindeutiges Zeichen für das Entfernen von Wasser aus der Koordinationsumgebung des Europiums und somit aus dem Monolithen ist (Tabelle 4.13). Das nun multiexponentielle Abklingverhalten ist ein erster Hinweis auf das Vorhandensein mehrerer Europiumspezies im Material, was durch die TRANES bestätigt werden konnte. Wieder werden zwei Europiumspezies in den Monolithen gefunden, die nun anhand ihrer Abklingzeit unterschieden werden können. Der Anteil der langen Abklingkomponente an der Gesamtlumineszenz ist dabei für die niedrigste Konzentration am größten.

Im Mittel ist die aus den mittleren Abklingzeiten (τ) bestimmte Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ mit ca. 4 deutlich kleiner als in den feuchten Monolithen (≥ 7 Wassermoleküle). Die für die einzelnen Abklingkomponenten aus den diskreten Anpassungen und den DAS bestimmte Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ spiegeln die Abklingzeiten wider: Die Europiumspezies mit der kürzeren Abklingzeit ($150 \mu\text{s} < \tau < 190 \mu\text{s}$) wird von ca. 5 bis 7 Wassermolekülen koordiniert, während die Europiumspezies mit der längeren Abklingzeit ($254 \mu\text{s} < \tau < 364 \mu\text{s}$) nur noch von ca. 3 bis 4 Wassermolekülen koordiniert wird.

Tab. 4.13.: Abklingzeiten von Eu-F und Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Monolith	feucht	getrocknet
	$\tau / \mu\text{s}$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
Eu-F 10^{-2} M	113	229
Eu-F 10^{-3} M	124	228
Eu-F 10^{-4} M	127	246
Eu-Pi 10^{-2} M	112	–
Eu-Pi 10^{-3} M	122	179
Eu-Pi 10^{-4} M	128	181

Dies äußerte sich auch im Asymmetrieverhältnis R , welches deutlich größer als noch in den feuchten Monolithen ist (Tabelle 4.14). Auch nach dem Trocknen zeigt sich wieder der Trend von höheren Asymmetrieverhältnissen R mit abnehmender Konzentration, allerdings keine deutliche Änderung des Asymmetrieverhältnisses mit der Zeit t . Die DAS zeigen, dass nur geringe Unterschiede im Asymmetrieverhältnis zwischen den beiden Europiumspezies vorliegen. Beide Europiumspezies befinden sich durch den Trockenvorgang in relativ verzerrten Umgebungen.

Tab. 4.14.: Asymmetrieverhältnisse R von Eu-F und Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Monolith	R	
	feucht	getrocknet
Eu-F 10^{-2} M	0.8 – 0.9	3.3 – 3.7
Eu-F 10^{-3} M	1.6 – 2.0	3.9 – 4.3
Eu-F 10^{-4} M	1.7 – 2.2	4.7 – 5.8
Eu-Pi 10^{-2} M	0.8 – 0.9	–
Eu-Pi 10^{-3} M	1.3 – 1.7	3.5 – 4.0
Eu-Pi 10^{-4} M	1.7 – 2.2	4.0 – 4.5

Die Energietransferexperimente zeigen durch die höhere Energietransfereffizienz, dass sich die Europiumionen im Mittel näher sind, als es noch in den feuchten Monolithen der Fall war ($r_{\text{DA, feucht}} \approx 12 \text{ \AA}$; $r_{\text{DA, trocken}} \approx 10 \text{ \AA}$).

Abbildung 4.47 zeigt, wie sich die Europiumionen durch den Trockenvorgang anordnen könnten. Durch den Entzug von Wasser, verringert sich das mögliche Aufenthaltsvolumen und die Ionen bewegen sich näher zur Porenwand. Bei sehr niedrigen Konzentrationen (Abbildung 4.47 **A**) hätte das nur sehr geringe Auswirkungen auf die Positionen der Europiumionen. Allerdings werden Wassermoleküle aus der Koordinationssphäre des Europiums entfernt, was zu einer längeren Abklingzeit und einer Erhöhung des Asymmetrieverhältnisses R führt. Zusätzlich könnte es sein, dass die durch die Dotierung im Material vorhandenen Chloridionen auch an der Koordination beteiligt werden, da keine wässrige Phase innerhalb der Pore mehr vorhanden ist und die Chloridionen somit in die Nähe der Europiumionen gezwungen werden. Dies könnte auch zur Änderung von R beitragen. In diesem Fall würden die Lumineszenzeigenschaften von den Ionen

an der Porenwand dominiert werden.

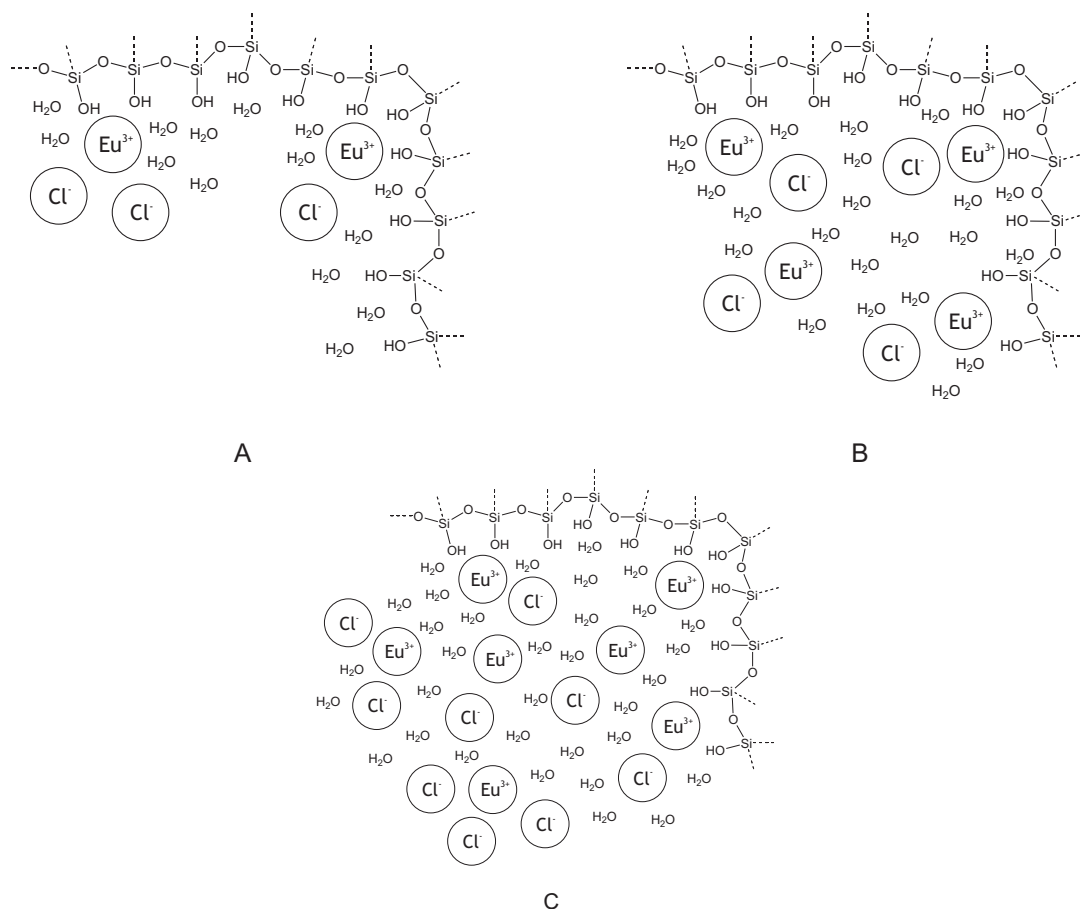


Abb. 4.47.: Gezeigt sind schematische Ausschnitte einer Monolith-Pore bei unterschiedlichen Europiumkonzentrationen nach dem Trockenvorgang. **(A)** Bei niedrigen Konzentrationen befinden sich die Europiumionen bevorzugt an der Porenwand und werden dort von SiOH-Gruppen, Si–O–Si-Sauerstoffatomen, Wasser und eventuell Chloridionen koordiniert. **(B)** Steigt die Ionenkonzentration, sind irgendwann alle Koordinationsplätze an den Porenwänden besetzt und überschüssige Europiumionen bilden eine zweite, durch Wasser und Chloridionen koordinierte Ionenschicht aus. **(C)** Bei hohen Ionenkonzentrationen steigt der Anteil der Europiumionen in den einzelnen Schichten.

Wird nun die Europiumkonzentration (Abbildung 4.47 **B**) erhöht, wird sich, sofern alle Koordinationsplätze an der Porenwand besetzt sind, wahrscheinlich eine zweite Schicht von Europiumionen ausbilden. Diese Europiumionen werden von mehr Wassermolekülen koordiniert und besitzen somit eine geringere Abklingzeit, da die Hydrathülle bei Temperaturen von $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht verloren geht. Auch hier könnten Chloridionen an der Koordination beteiligt sein und zu einem höheren Asymmetrieverhältnis R beitragen. Bei einer weiteren Erhöhung der Europiumkonzentration (Abbildung 4.47 **C**) würden weitere Schichten von Ionen gebildet werden, welche von Wasser (und evtl. Chloridionen) koordiniert sind und die Lumineszenzeigenschaften dominieren würden.

4.3.2. Modifizierte Silikamonolithe

4.3.2.1. Modifikation Py

In Abbildung 4.48 ist noch einmal die Oberflächenmodifikation Py gezeigt. Eine detailliertere Beschreibung des Monoliths ist in Abschnitt 3.3.4 zu finden.

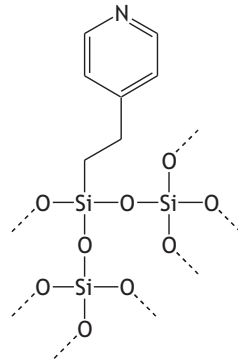


Abb. 4.48.: Oberflächenmodifikation Py

Lumineszenzspektren Die Lumineszenzspektren (ausgewählte Beispiele in Abbildung 4.49) zeigen die bereits beschriebenen typischen Lumineszenzbanden von Europium. Im Vergleich zum unmodifizierten Monolith ist das veränderte Intensitätsverhältnis der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergänge auffällig, welches von der Oberflächenbeladung abhängig ist. Die 5D_1 -Lumineszenz ist schwächer ausgeprägt als im unmodifizierten Monolith.

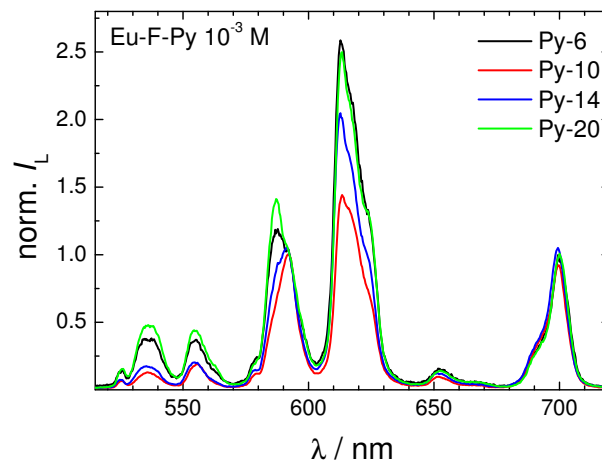


Abb. 4.49.: Lumineszenzspektren von Eu-F-Py; $c_{Eu^{3+}} = 10^{-3}$ M, $\lambda_{ex} = 394$ nm.

Lumineszenzabklingverhalten Auch das Abklingverhalten änderte sich durch die Oberflächenmodifikation deutlich. Abbildung 4.50 zeigt das Abklingverhalten der modifizierten im Vergleich zum unmodifizierten Monolith. Abgesehen davon, dass durch die Oberflächenmodifikation eine deutliche Verlängerung des Abklingverhaltens erreicht wird, sind die Abklingkurven nicht mehr monoexponentiell. Die Oberflächenbeladung hat einen deutlichen Einfluss auf das Abklingverhalten. Die Abklingkurven wurden mit drei Exponentialfunktionen angepasst. Die Ergebnisse

dieser Anpassung zeigt Tabelle A.9.

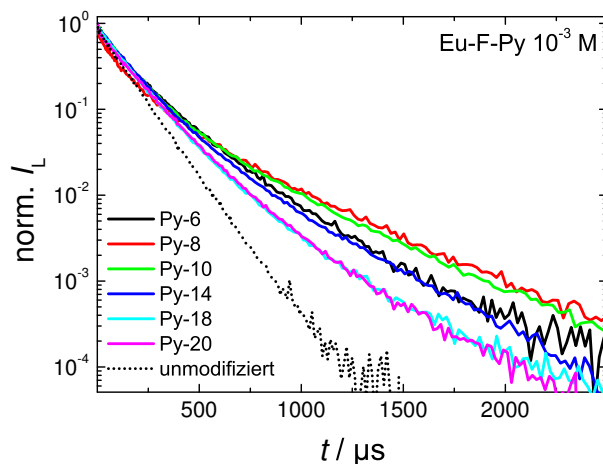


Abb. 4.50.: Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Aus den Anpassungsparametern wurde die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ bestimmt und gegen die Oberflächenbeladung aufgetragen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.51. Im Bereich von $\text{TMOS/Py} = 20$ bis $\text{TMOS/Py} = 8$ steigt die mittlere Abklingzeit mit der Oberflächenbeladung an. Für die höchste Oberflächenbeladung ($\text{TMOS/Py} = 6$) nimmt die mittlere Abklingzeit jedoch wieder ab.

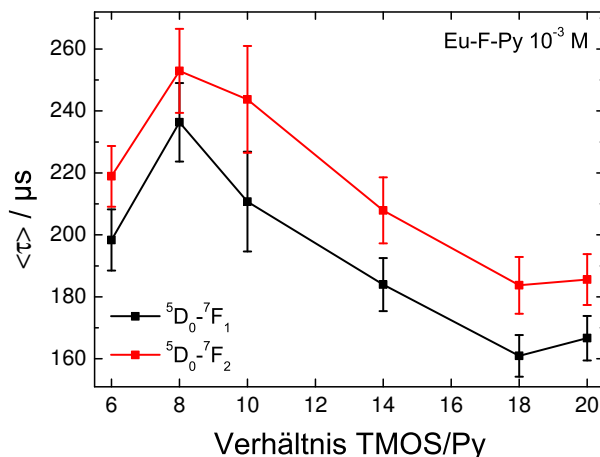


Abb. 4.51.: Mittlere Abklingzeiten $\langle \tau \rangle$ von Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Im Bereich von $\text{TMOS/Py} = 20$ bis $\text{TMOS/Py} = 8$ steigt die mittlere Abklingzeit mit der Oberflächenbeladung, fällt dann für die höchste Oberflächenbeladung ($\text{TMOS/Py} = 6$) jedoch wieder ab.

Asymmetrieverhältnis R Auch auf das Asymmetrieverhältnis R hatte die Oberflächenmodifikation einen signifikanten Einfluss, wie in Abbildung 4.52 [links] zu sehen ist. Für alle Oberflächenbeladungen wurden deutlich höhere R -Werte gefunden als für den unmodifizierten Monolith. Zudem änderte sich bei allen modifizierten Monolithen das Asymmetrieverhältnis mit der Zeit. Allerdings konnte, wie schon bei den mittleren Abklingzeiten, kein eindeutiger Trend für die Abhängigkeit von R von der Oberflächenbeladung gefunden werden, wie Abbildung 4.52 [rechts] verdeutlicht. Dort ist R zu verschiedenen Zeiten t nach dem Laserpuls für alle Oberflächenbeladungen gezeigt. In allen Fällen nimmt R ausgehend von $\text{TMOS/Py} = 6$ hin zu niedrigeren

Oberflächenbeladungen ab, um dann spätestens ab $\text{TMOS/Py} = 10$ bis hin zu $\text{TMOS/Py} = 20$ wieder anzusteigen. Ausnahme ist hier $\text{TMOS/Py} = 18$, bei dem R nochmals ein wenig abfällt.

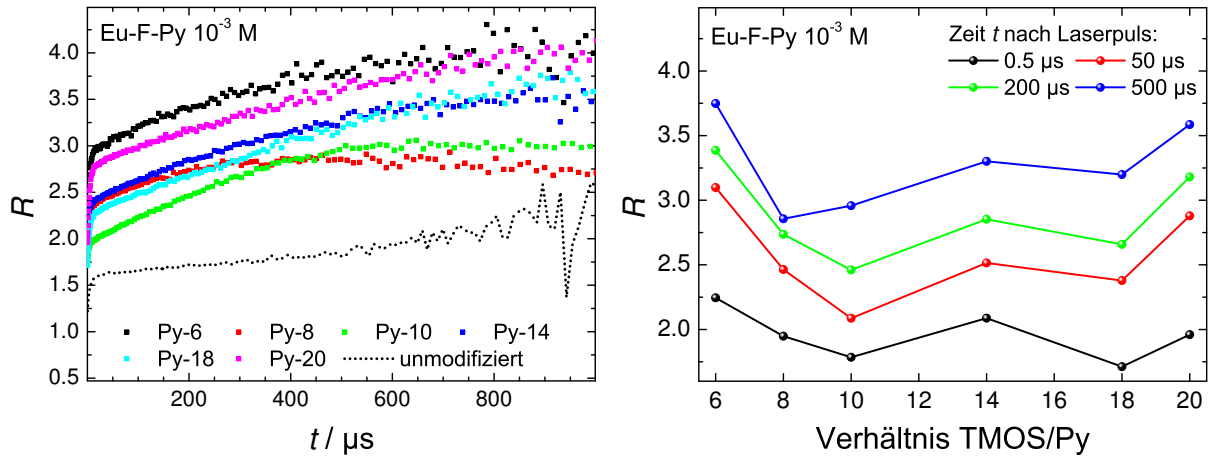


Abb. 4.52.: Asymmetrieverhältnis R für Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

TRANES und DAS Da sowohl das Abklingverhalten als auch das Asymmetrieverhältnis Hinweise darauf lieferten, dass in den Monolithen eine heterogene Verteilung der Europiumionen vorliegt, wurden die TRANES (Abbildung A.47, exemplarisch sind Eu-F-Py6, 10 und 20 gezeigt) und DAS (Abbildung A.46, exemplarisch sind Eu-F-Py6, 10, 14, 20 gezeigt) berechnet. In den TRANES findet man wieder isoemissive Punkte in unterschiedlichen Zeiträumen. Der isoemissive Punkt bei Zeiten $t \leq 50 \mu\text{s}$ ist, wie bereits zuvor, auf das schnelle Abklingen der $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz zurückzuführen. Die isoemissiven Punkte bei späteren Zeiten sind dagegen ein eindeutiges Zeichen für das Vorhandensein zweier Europiumspezies.

Die DAS zeigen wieder bei ca. 583 nm die $^5\text{D}_1$ -Lumineszenz mit einer Abklingzeit von ca. 4 μs . In Abbildung 4.53 [links] ist zu sehen, dass die aus den Abklingkurven und DAS bestimmten Abklingzeiten dem gleichen Trend bezüglich der Oberflächenbeladung folgen. Die Korrelation der beiden Abklingkomponenten mit zwei Europiumspezies ermöglicht die Berechnung der Spektren der einzelnen Spezies mittels der DAS. Aus diesen können die Asymmetrieverhältnisse R berechnet werden.

In Abbildung 4.53 [rechts] sind die Asymmetrieverhältnisse der mittels der DAS bestimmten kurzen (τ_2) und langen (τ_3) Abklingkomponenten gezeigt. Für die kurze Komponente variieren die R -Werte nur leicht im Bereich zwischen 1.5 und 2.2. Dagegen variiert das Asymmetrieverhältnis der langen Komponente zwischen Werten von 2.9 und 6.3. Die höchsten R -Werte werden für Verhältnisse von $\text{TMOS/Py} = 20$ bzw. 18 ($R \approx 6$), also bei einer verhältnismäßig niedrigen Oberflächenbeladung, erreicht. Dann nehmen die Asymmetrieverhältnisse mit zunehmender Oberflächenbeladung bis hin zu $\text{TMOS/Py} = 8$ ($R = 2.9$) stark ab, um dann für $\text{TMOS/Py} = 6$ wieder auf $R = 4.7$ anzusteigen.

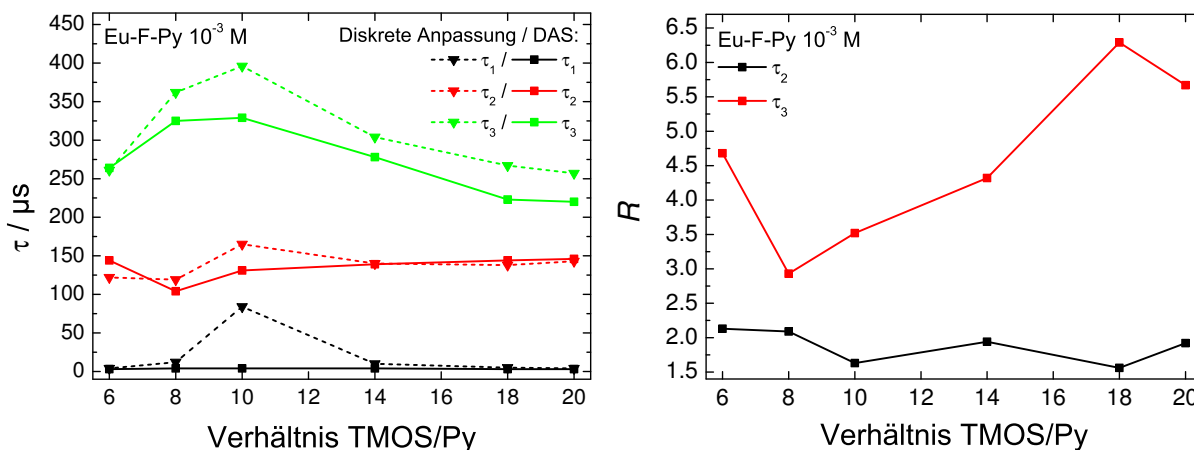


Abb. 4.53.: [links] Vergleich der Abklingzeiten aus der diskreten Anpassung und der Berechnung der DAS und [rechts] Asymmetrieverhältnisse R für die verschiedenen Abklingkomponenten von Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. [links] Die durch die Berechnung der DAS bestimmten Abklingzeiten zeigen den gleichen Trend wie die Daten aus der diskreten Anpassung. [rechts] Die Asymmetrieverhältnisse der kurzen Komponente sind relativ konstant, während die der langen Komponente sich deutlich in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung ändern.

Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ Abbildung 4.54 zeigt die aus den Abklingzeiten der diskreten Anpassung und aus den DAS berechneten Wert für $N_{\text{H}_2\text{O}}$ im Vergleich. Für die kurze Komponente wurden Werte von 7 bis 9 für $N_{\text{H}_2\text{O}}$ gefunden, während dieser Wert für die lange Komponente zwischen 2 und 5 je nach Oberflächenbeladung variiert. Dies korrespondiert gut mit den in Abbildung 4.53 gezeigten Asymmetrieverhältnissen R , wenn berücksichtigt wird, dass durch das Entfernen eines Wassermoleküls aus der ersten Koordinationssphäre durch Wechselwirkung mit anderen Koordinationspartnern die Koordinationsumgebung an Symmetrie verliert.

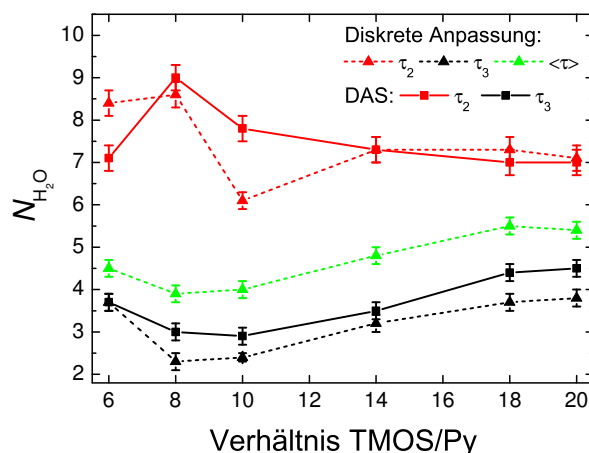


Abb. 4.54.: Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ von Europium in Eu-F-Py in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Interpretation Die beschriebenen Änderungen der Lumineszenzeigenschaften von Europium(III) in den mit Py modifizierten Silikamonolithen im Vergleich zu den unmodifizierten Silikamonolithen zeigen eindeutig, dass eine Wechselwirkung zwischen Europiumionen und der Oberflächen-

modifikation vorliegt. Die Abklingzeiten der mittleren Abklingkomponente ($115 \mu\text{s} < \tau_2 < 150 \mu\text{s}$) als auch TRANES und DAS sprechen dafür, dass es bei allen Oberflächenbeladungen Europiumionen gibt, die sich in einer wässrigen Phase aufhalten und eine große Zahl von Wassermolekülen ($N_{\text{H}_2\text{O}} \geq 7$) in der ersten Koordinationssphäre besitzen. Die Spektren und Abklingzeiten dieser Europiumspezies ändern sich nur in einem geringen Maße mit der Oberflächenbeladung.

Die Wechselwirkung der Europiumionen mit der Oberflächenmodifikation zeigt sich vor allen Dingen in den Abklingzeiten und Spektren der langen Abklingkomponente ($255 \mu\text{s} < \tau_3 < 400 \mu\text{s}$), wobei sowohl Abklingzeiten als auch Spektren wesentlich von der Oberflächenbeladung Py beeinflusst werden. Entsprechend liegt die Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ zwischen 2 und 4. Dabei ist nicht davon auszugehen, dass Py durch Energietransferprozesse über seinen Triplett-Zustand Einfluss auf das Abklingverhalten nimmt. Für Pyridin liegt der Triplett-Zustand mit ca. $30'000 \text{ cm}^{-1}$ [186] energetisch deutlich über dem $^5\text{D}_0$ -Zustand von Europium (ca. $17'200 \text{ cm}^{-1}$).

Abbildung 4.55 zeigt, wie die Koordinationsumgebung für ein Europium(III)-Ion bei einer geringen Oberflächenbeladung aussehen könnte. Befindet sich das Europium(III)-Ion in der Nähe zu einem Py-Rest, so kann dieser das Europium(III)-Ion mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs koordinieren, wodurch Wasser aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt wird. Die Symmetrie der Koordinationsumgebung ist somit relativ gering. Dies äußert sich in deutlich verlängerten Abklingzeiten im Vergleich zum unmodifizierten Monolithen und einem deutlich erhöhten Asymmetrieverhältnis R .

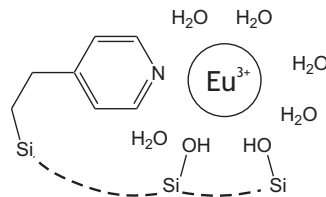


Abb. 4.55.: Koordinationsumgebung von Eu^{3+} in Eu-F-Py mit niedriger Oberflächenbeladung. Das Europiumion wechselwirkt sowohl mit dem Py-Rest als auch der Porenwand und Wassermolekülen.

Bei einer Erhöhung der Oberflächenbeladung ist es wahrscheinlich, dass ein Europium(III)-Ion nicht mehr vorzugsweise nur einen Py-Rest in seiner Umgebung vorfindet, sondern dass mehrere Py-Reste mit dem Europium(III)-Ion wechselwirken. In Abbildung 4.56 ist gezeigt, was dies für Folgen für die Koordinationsumgebung haben könnte. Es ist möglich, dass ein Europium(III)-Ion von z. B. zwei Py-Resten koordiniert wird und somit weiteres Wasser aus der Koordinationsumgebung des Europiums verdrängt wird, was sich in einem Ansteigen der Abklingzeit äußert. Gleichzeitig wird die Koordinationsumgebung jedoch wieder symmetrischer, was zu einem Absinken von R führt.

Wird die Oberflächenbeladung nun noch weiter erhöht, wird irgendwann der Punkt erreicht, bei dem sich Py-Reste derart nahe kommen, dass für einige Europiumionen zwischen diesen Resten nicht mehr genügend Platz ist. In einem solchen Fall ist es wahrscheinlich, dass sich sowohl der Py-Rest als auch das Europiumion von der Porenwand weg orientieren (Abbildung 4.57), was dazu führt, dass das Europiumion wieder zugänglicher für Wassermoleküle wird. Dadurch sinkt die Abklingzeit. Gleichzeitig wird die Symmetrie der Koordinationsumgebung wieder verringert, was zu einem Anstieg von R führt.

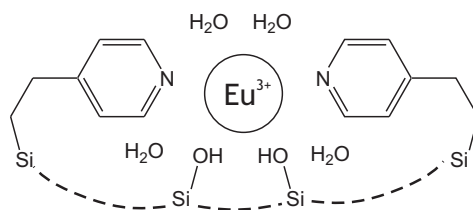


Abb. 4.56.: Koordinationsumgebung von Eu^{3+} in Eu-F-Py mit mittlerer Oberflächenbeladung. Das Europiumion ist von zwei Py-Resten, der Porenwand und Wasser koordiniert.

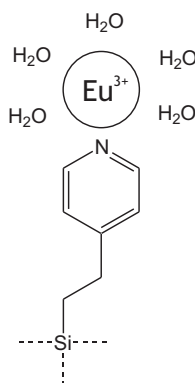


Abb. 4.57.: Koordinationsumgebung von Eu^{3+} in Eu-F-Py mit hoher Oberflächenbeladung. Das Europiumion kann aufgrund der hohen Oberflächenbeladung nicht mehr mit der Porenwand wechselwirken und wird nur noch vom Py-Rest und Wasser koordiniert.

4.3.2.2. Modifikation Am

Abbildung 4.58 zeigt die Oberflächenmodifikation Am. Eine detailliertere Beschreibung des Monoliths ist in Abschnitt 3.3.4 zu finden. Im Gegensatz zu Py besitzt Am eine positive Ladung.

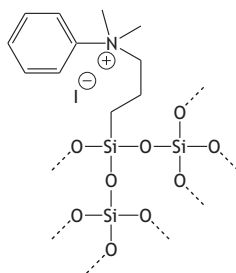


Abb. 4.58.: Oberflächenmodifikation Am

Lumineszenzspektren Wie schon bei den Py-modifizierten Silikamonolithen hat die Oberflächenmodifikation auch hier einen Einfluss auf das Lumineszenzspektrum in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung (dem Verhältnis TMOS/Am). Dieser äußert sich hauptsächlich in Form der veränderten relativen Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs und damit einem veränderten Asymmetrieverhältnis.

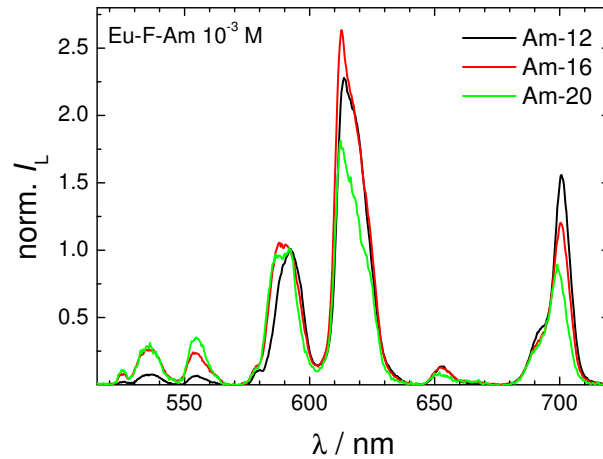


Abb. 4.59.: Lumineszenzspektren von Eu-F-Am; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Wie bereits bei den Py-modifizierten Silikamonolithen ist die auffälligste Änderung die Änderung des Asymmetrieverhältnisses mit der Oberflächenbeladung.

Lumineszenzabklingverhalten Der Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Abklingverhalten ist anhand der Lumineszenzabklingkurven in Abbildung 4.60 gezeigt. Das nicht-monoexponentielle Abklingverhalten scheint für Eu-F-Am-20 stärker ausgeprägt zu sein als für Eu-F-Am-16 und Eu-F-Am-12. Die entsprechenden Anpassungsparameter zeigt Tabelle 4.15.

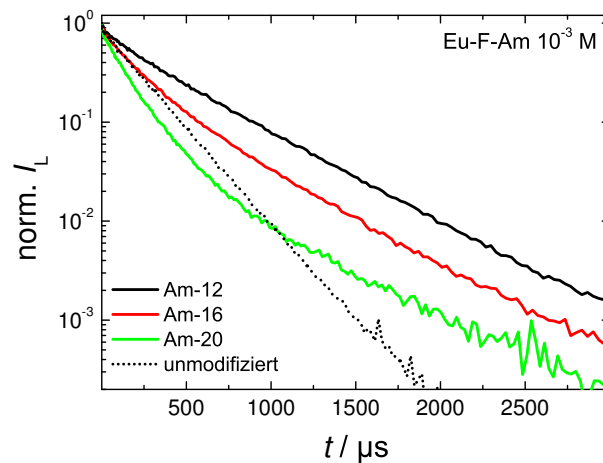


Abb. 4.60.: Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Tab. 4.15.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Am, $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$

	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\tau_3 / \mu\text{s}$ ($X_3 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
Py-20	4 (1 ± 1)	139 (51 ± 4)	363 (48 ± 4)	248 ± 12
Py-16	5 (1 ± 1)	175 (41 ± 4)	451 (58 ± 4)	337 ± 15
Py-12	13 (1 ± 1)	182 (12 ± 2)	477 (87 ± 2)	439 ± 14

Die mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ wird von der Modifikation deutlich stärker beeinflusst, als es bei

der Modifikation Py der Fall war und steigt mit zunehmender Oberflächenbeladung. Um die Anteile der unterschiedlichen Abklingkomponenten an der Gesamtlumineszenz besser einschätzen zu können, wurden die Lumineszenzabklingkurven wiederum global angepasst. Abbildung 4.61 [links] zeigt die Ergebnisse dieser Anpassung. Der Anteil der langen Abklingkomponente ($466 \mu\text{s}$) nimmt mit zunehmender Oberflächenbeladung zu, der Anteil der mittleren Abklingkomponente ($174 \mu\text{s}$) nimmt entsprechend ab. In den untersuchten Materialien mit einem bei der Synthese eingesetzten TMOS/Am-Verhältnis im Bereich von 20 bis 12 sank der Anteil der mittleren Abklingkomponente von 75 % auf 10 %, während der Anteil der langen Abklingkomponente von 25 % auf 90 % anstieg.

TRANES und DAS Die TRANES zeigen das gleiche, bisher bei allen Silikamonolithen beobachtete Verhalten und somit einen isoemissiven Punkt bei kurzen und einen bei längeren Zeiten (Abbildung A.48). Die Stärke der Änderung der Spektren im Zeitbereich des zweiten isoemissiven Punktes nimmt mit steigender Oberflächenbeladung ab, was darauf hindeutet, dass sich die Spektren der beiden Europiumspezies mit zunehmender Oberflächenbeladung immer weniger unterscheiden. Dies konnte anhand der DAS nachvollzogen werden (Abbildung A.49), was sich insbesondere im Asymmetrieverhältnis R widerspiegelt. Die aus den DAS bestimmten Abklingzeiten stimmen wieder gut mit denen der diskreten Anpassung überein (Abbildung 4.61).

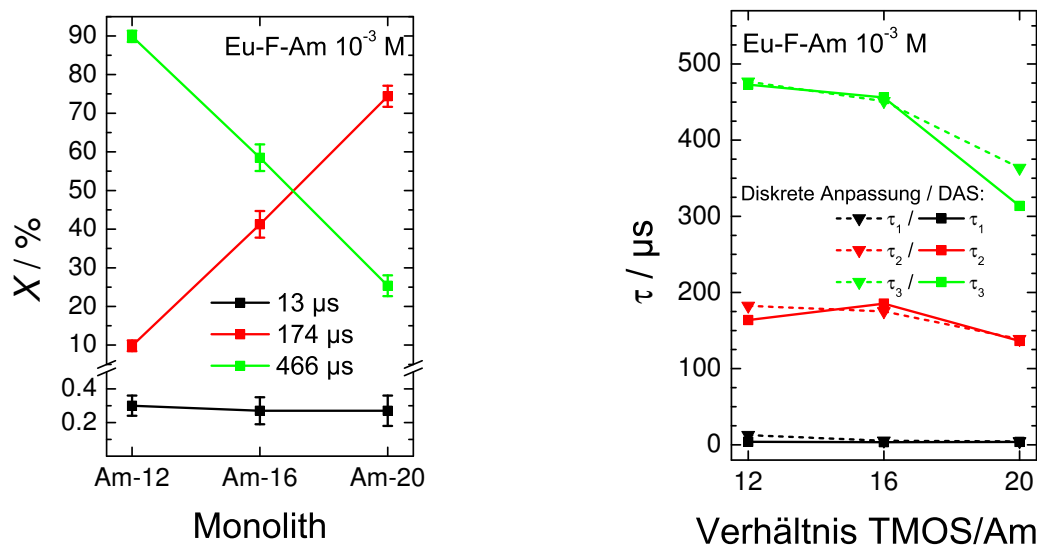


Abb. 4.61.: [links] Parameter der globalen Anpassung und [rechts] Vergleich der diskret und in den DAS angepassten Abklingzeiten von Eu-F-Am; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Asymmetrieverhältnis R Bei Betrachtung der zeitlichen Entwicklung des Asymmetrieverhältnisses R im Vergleich zur Modifikation Py zeichnet sich ein völlig anderes Bild ab (Abbildung 4.62 [links]). Während bei Eu-F-Py noch für alle Oberflächenbeladungen eine deutliche zeitliche Änderung von R auftritt, so ist dies bei Eu-F-Am nicht der Fall. Für die geringste Oberflächenbeladung (Eu-F-Am-20) wurde ein bei $t < 600 \mu\text{s}$ stark ansteigendes Asymmetrieverhältnis gefunden, welches sich anschließend einem Wert von $R \approx 4$ annähert. Bei Eu-F-Am-16 ist dieser Anstieg von R bei kurzen Zeiten weit weniger stark ausgeprägt und R nähert sich einem Wert von ca. 3. Im Fall von Eu-F-Am-12 nimmt R nach dem Abklingen der ${}^5\text{D}_1$ -Lumineszenz sogar

sofort einen konstanten Wert ($R \approx 2.6$) an.

Die so bestimmten Werte für R stimmen sehr gut mit denen der aus den DAS für die lange Abklingkomponente bestimmten überein. Abbildung 4.62 [rechts] zeigt die aus den DAS berechneten Asymmetrieverhältnisse in Abhängigkeit von der Oberflächenbeladung. Unterscheiden sich die Asymmetrieverhältnisse der beiden Europiumspezies für Eu-F-Am-20 noch sehr stark, so nimmt dieser Unterschied für Eu-F-Am-16 ab und für Eu-F-Am-12 sind die beiden R -Werte praktisch identisch.

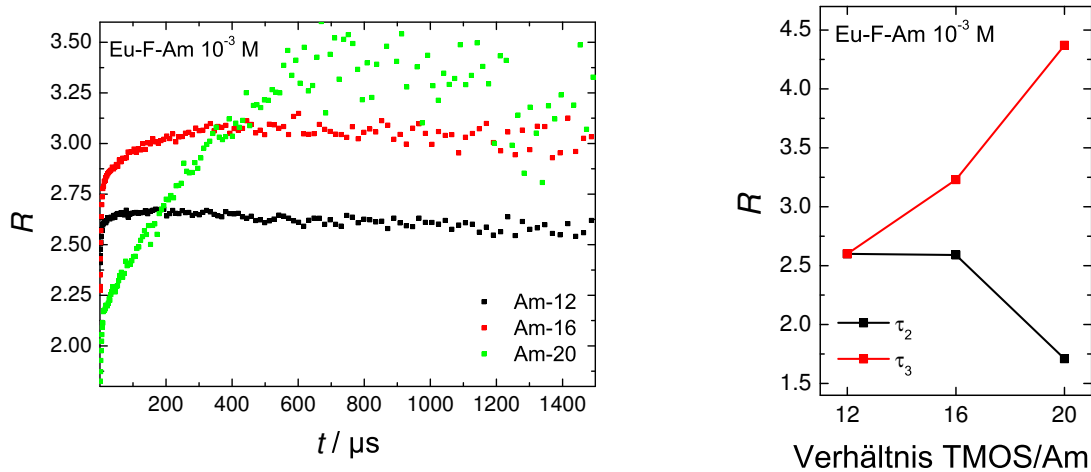


Abb. 4.62.: Asymmetrieverhältnis R von Eu-F-Am [links] in Abhängigkeit von der Zeit t und [rechts] aus den DAS bestimmt; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ Auch für Eu-F-Am wurde $N_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet. Im Vergleich zu Eu-F-Py ist die Zahl der Europium-koordinierenden Wassermoleküle geringer. Dies äußert sich sowohl in den aus der mittleren Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ als auch in den aus den Abklingzeiten der einzelnen Komponenten gewonnenen Werte für $N_{\text{H}_2\text{O}}$ (Abbildung 4.63).

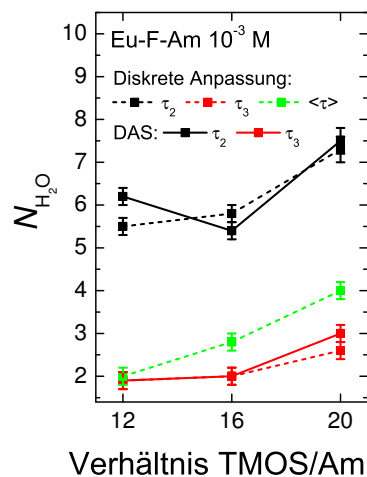


Abb. 4.63.: $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für Eu-F-Am; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Interpretation Wie bereits für die Py-modifizierten Silikamonolithe beobachtet, sind auch für die Am-modifizierten Silikamonolithe die Lumineszenzeigenschaften durch ihre Abhängigkeit von

der Oberflächenbeladung ein Zeichen dafür, dass eine Wechselwirkung der Europium(III)-Ionen mit der Oberflächenmodifikation stattfindet. Diese Wechselwirkungen scheinen stärker ausgeprägt zu sein als in den Py-modifizierten Monolithen, wie die Änderung der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ und der Anteile X_i der einzelnen Abklingzeiten τ_i zeigen. Während für Eu-F-Py die mittlere Abklingzeit maximal auf $\langle\tau\rangle \approx 230 \mu\text{s}$ bei einer Oberflächenbeladung von $\text{TMOS/Py} = 8$ anstieg, wurden für Eu-F-Am bereits für eine Oberflächenbeladung von $\text{TMOS/Am} = 12$ mit $\langle\tau\rangle \approx 440 \mu\text{s}$ deutlich höhere mittlere Abklingzeiten gefunden. Dies äußerte sich auch in den in Abbildung 4.61 gezeigten Daten der globalen Anpassung. Wie bereits beschrieben, änderten sich die Anteile X_i der einzelnen Abklingzeiten drastisch ($X_2: 75\% \rightarrow 25\%$ bzw. $X_3: 10\% \rightarrow 90\%$) mit zunehmender Oberflächenbeladung ($\text{TMOS/Am}: 20 \rightarrow 16 \rightarrow 12$). Auch bei Am ist nicht davon auszugehen, dass Am durch Energietransferprozesse über seinen Triplett-Zustand Einfluss auf das Abklingverhalten nimmt. Zwar ist die Triplett-Energie für Am nicht bekannt, für Benzol (die Endgruppe von Am) liegt der Triplett-Zustand jedoch mit ca. $29'000 \text{ cm}^{-1}$ [187, 188] energetisch deutlich über dem $^5\text{D}_0$ -Zustand von Europium (ca. $17'000 \text{ cm}^{-1}$).

Es konnte für Eu-F-Am durch TRANES und DAS gezeigt werden, dass im Material zwei Europiumspezies vorhanden sind. Die Wechselwirkung der Europium(III)-Ionen bewirkt zum einen, dass die Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ mit steigender Oberflächenbeladung im Mittel für alle Europium(III)-Ionen von ca. 4 auf ca. 2 Wassermoleküle sinkt. Die Aufschlüsselung für die zwei Europiumspezies zeigt, dass die Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ der Spezies mit der kürzeren Abklingzeit (Spezies I) ($139 \mu\text{s} \leq \tau \leq 182 \mu\text{s}$) mit steigender Oberflächenbeladung von ca. 8 auf ca. 5 abnimmt. Für die zweite Europiumspezies (Spezies II) ($363 \mu\text{s} \leq \tau \leq 439 \mu\text{s}$) wird der gleiche Trend beobachtet ($N_{\text{H}_2\text{O}}$ sinkt von 3 auf 2). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Spezies I weit weniger stark mit der Oberflächenmodifikation wechselwirkt. Zudem nimmt ihr Anteil mit zunehmender Oberflächenbeladung stark ab. Im Fall von Spezies II deuten die Daten auf eine starke Wechselwirkung mit der Oberflächenmodifikation hin.

Die Asymmetrieverhältnisse R von Spezies I steigen mit zunehmender Oberflächenbeladung von ca. 1.7 auf ca. 2.6, während die R -Werte von Spezies II von ca. 4.4 auf 2.6 absinken. Die Umgebung von Spezies I scheint also mit zunehmender Oberflächenbeladung unsymmetrischer zu werden, während die von Spezies II an Symmetrie gewinnt.

Über die Art der Wechselwirkung der Europium(III)-Ionen mit der positiv geladenen Oberflächenmodifikation kann momentan nur gemutmaßt werden. Es ist bekannt, dass Übergangsmetallionen (z. B. V, Ti, Cr, Fe) mit der Elektronenwolke von aromatischen Verbindungen wechselwirken und somit sogenannte „Sandwich“- oder auch „Halb-Sandwich“-Strukturen ausbilden können [189, 190]. Für Europium ist die Ausbildung von „Sandwich“-Strukturen für gemischte Phthalocyanin-Porphyrin-Komplexe oder (Alkyl-)Cyanophenylpyridine bekannt [191–194]. Es ist also denkbar, dass Europium in Am-modifizierten Silikamonolithen eine Wechselwirkung mit den π -Elektronen des Benzolrings der Am-Modifikation eingeht. Somit könnte bei niedrigen Oberflächenbeladungen die Wechselwirkung von Europium mit einem Benzolring vorherrschen, während für das Europium bei höheren Oberflächenbeladungen die Möglichkeit besteht, mit zwei Benzolringen wechselzuwirken. Dieses Verhalten wäre analog zu den für Eu-F-Py gezogenen Schlussfolgerungen. Allerdings ist unklar, welche Rolle, wenn überhaupt, die positive Ladung des Stickstoffatoms in Am spielt.

„Alles Wissen und alles Vermehren unseres Wissens endet nicht mit einem Schlußpunkt, sondern mit einem Fragezeichen.“

Hermann Hesse (* 1877, † 1962), dt. Dichter,
1946 Nobelpr. f. Lit.

5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Lumineszenzeigenschaften eines breiten Spektrums an Lanthanoid-dotierten porösen Materialien mittels zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie und verschiedener Auswertemethoden erstmalig detailliert analysiert. Das Spektrum reicht von mikroporösen Materialien (Zeolithe) über mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien bis hin zu mesoporösen Silikaten. Entsprechend groß ist auch der abgedeckte Porengrößenbereich (0.54 nm → 17 nm) dieser Materialien. Als Vertreter der mikroporösen Materialien wurden Terbium-dotierte USY-, BEA-, MOR- und ZSM-5-Zeolithe mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen untersucht (Phenyl-, Vinyl-, Hexadecylrest). Die Europium- und Terbium-dotierten mikroporös-mesoporösen Hybridmaterialien Zeotile-1 und Zeogrid mit und ohne Hexadecyl-Oberflächenmodifikation bieten eine hierarchische Struktur und sind in dieser Arbeit erstmals Gegenstand von Untersuchungen. Aus dem Bereich der mesoporösen Silikate wurden mesoporöse Silikamonolithe mit den Oberflächenmodifikationen Py (2-(4-Pyridylethyl)triethoxysilan) und Am (*N,N*-dimethylpyridin-4-yl-(3-triethoxysilyl-propyl)-ammoniumiodid) charakterisiert, welche sowohl mit Europium(III) als auch mit Terbium(III) dotiert waren.

Bei der Analyse der Lumineszenzdaten konnte gezeigt werden, dass das Modell eines multiexponentiellen Abklingverhaltens zwar zur Beschreibung der gefundenen Lumineszenzeigenschaften hinreichend geeignet ist, jedoch keine tiefere Interpretation bezüglich emittierender Spezies zulässt. Erst durch die Kombination mit weiteren Analysemethoden konnte eine Interpretation des multiexponentiellen Abklingverhaltens bezüglich emittierender Spezies und des Einflusses von Strukturparametern entsprechend gestützt werden. Zu diesen Methoden gehörten die globale Analyse des Abklingverhaltens, die Abklingzeitverteilungsanalyse, die TRANES-Analyse (*time resolved area normalized emission spectra* – zeitaufgelöste flächennormierte Emissionsspektren) und die Berechnung von DAS (*decay-associated spectra* – Abklingkurven-assoziierte Spektren). TRANES konnten in dieser Arbeit als ein hervorragendes Instrument zur Identifikation verschiedener emittierender Spezies in heterogenen Systemen etabliert werden. Erstmals überhaupt wurden sie nicht auf die TRES (*time-resolved emission spectra* – zeitaufgelöste Emissionsspektren)

organischer Fluorophore, sondern auf die lumineszierender Ionen angewendet. Das Bindeglied zwischen TRANES und der multiexponentiellen Anpassung sind die DAS. Mit ihnen ist es möglich, einzelnen Abklingkomponenten bzw. Spezies konkrete Spektren zuzuordnen. Die globale Anpassung und Abklingzeitverteilungsanalyse sind gute Werkzeuge, um Informationen über die Verteilung von Ionen zu gewinnen. Durch die sorgfältige Analyse der Lumineszenzdaten mittels dieser Methoden konnte die Interpretation selbst geringfügiger Änderungen in Spektrenform und Abklingverhalten realisiert werden.

Dabei wurden verschiedene Lumineszenzparameter der genutzten Lanthanoid-Ionen instrumentalisiert. Neben der Abklingzeit und der zeitlich abhängigen Spektrenform, wurde im Falle des Europiums auch das Asymmetrieverhältnis R als Parameter zur Interpretation der erhaltenen Lumineszenzdaten genutzt, um die Koordinationsumgebung der Europiumionen hinsichtlich ihrer Asymmetrie zu charakterisieren. Zusätzlich wurde in den Fällen, in denen es möglich war, die zeitliche Entwicklung der Spektrenform des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs des Europium(III) analysiert.

Alle Materialien wurden erstmals bezüglich der Verteilung der Ionen (Speziesanalyse) und ihrer Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter sowie ihrer Lumineszenzeigenschaften unter dem Einfluss der Strukturparameter Gerüststruktur, Si/Al-Verhältnis und Oberflächenmodifikation charakterisiert.

Im Zuge der Speziesanalyse wurde für alle untersuchten Materialien eine heterogene Verteilung der Ionen gefunden, d. h. nicht alle Ionen befinden sich in der gleichen chemischen Umgebung. Diese heterogene Verteilung liegt in der heterogenen Struktur der porösen Materialien begründet, die eine Vielzahl an verschiedenen Koordinationsumgebungen bereitstellen. In den Zeolithen wurden, unabhängig von deren Struktur, grundsätzlich zwei Hauptlanthanoidspezies identifiziert, die aufgrund ihrer Position im Material in Relation zur äußeren Oberfläche unterschieden werden. Der Begriff Hauptspezies wird deswegen verwendet, weil es sehr wahrscheinlich ist, dass sich selbst die Ionen einer Spezies nicht in völlig identischen Koordinationsumgebungen befinden, sondern auch dort noch eine Art Verteilung der Ionen in leicht verschiedenen Koordinationsumgebungen vorliegt. Eine Hauptspezies befindet sich auf der äußeren Oberfläche oder in Kanälen (Poren) nahe der äußeren Oberfläche. Diese ist dadurch charakterisiert, dass sie leicht für Wasser zugänglich ist und entsprechend in ihrer Koordinationssphäre eine hohe Anzahl von Wassermolekülen besitzt bzw. vollständig hydratisiert vorliegt, was sich entsprechend in den Lumineszenzabklingzeiten und Lumineszenzspektren niederschlägt. Diese sind denen des entsprechenden Lanthanoidions in wässriger Lösung sehr ähnlich. Die andere Spezies befindet sich in den Kanälen des Zeoliths, allerdings an Positionen, die weiter von der äußeren Oberfläche entfernt sind. Somit sind sie nicht so leicht für Wasser zugänglich, was sich in deutlich längeren Abklingzeiten und entsprechenden Änderungen im Spektrum äußert. Im Fall von USY konnte anhand der Lumineszenzeigenschaften sogar die Migration der Lanthanoidionen durch die Kalzinierungsprozesse nachvollzogen und gezeigt werden, dass sich auch nach Kalzinierung bei 400 °C Lanthanoidionen in den Superkäfigen aufhalten. Ein Teil der Ionen konnte durch den Verlust der Hydrathülle in die Sodalithkäfige migrieren. Dort sind die Ionen sehr viel schwerer für Wasser zugänglich. Einzige Ausnahme bildete das unmodifizierte ZSM-5. In diesem konnte nur eine Lanthanoidspezies identifiziert werden, was auf gleichmäßige Rehydratisierungsprozesse aller Lanthanoidionen im Material zurückgeführt werden kann.

Die in den Zeolithen gefundenen Hauptspezies konnten ebenso in den Hybridmaterialien Zeotile-1 und Zeogrid identifiziert werden. Die Lumineszenzcharakteristika sind dabei denen der

in den Zeolithen gefundenen sehr ähnlich. Dies ist auf die Zeolith-Substruktur zurückzuführen, aus der die Hybridmaterialien aufgebaut sind. Zusätzlich wird aufgrund der Lumineszenzdaten vermutet, dass sich ein Teil der Lanthanoidionen in den Mesoporen aufhält und dort, zumindest in den unmodifizierten Materialien, als vollständig hydratisiertes Ion vorliegt.

Aufgrund des hohen Wassergehalts der feuchten Silikamonolithe, fiel die Identifizierung verschiedener Europiumspezies in diesem Fall nicht leicht. Das monoexponentielle Abklingverhalten deutete nicht auf eine heterogene Verteilung der Europiumionen hin. Allerdings fanden sich im zeitlich abhängigen Asymmetrieverhältnis R und in den TRANES Hinweise auf eine heterogene Verteilung der Ionen. Aufgrund der Lumineszenzdaten ist anzunehmen, dass ein Teil der Ionen an der Porenwand von SiOH-Gruppen und Si–O–Si-Sauerstoffen koordiniert wird, während sich der andere Teil in der wässrigen Phase innerhalb der Pore befindet. Diese beiden Spezies können nicht anhand der Abklingzeit unterschieden werden. Durch das Trocknen der Monolithe wechselte das Abklingverhalten von mono- zu multiexponentiell und die verschiedenen Europiumspezies konnten nun anhand der Abklingzeit unterschieden werden. Die Lumineszenzeigenschaften deuteten auf eine durch den Trockenvorgang induzierte Migration der Lanthanoidionen zur Porenwand hin, wo sich, je nach Beladung des Monolithen, mehrere Schichten von teilweise bis vollständig hydratisierten Europiumionen ausbilden. Durch Energietransfer-Experimente mit Europium(III) und Neodym(III) konnte gezeigt werden, dass der mittlere Abstand zwischen den Ionen durch den Trockenvorgang von ca. 12 Å auf ca. 10 Å sinkt.

Die Wechselwirkung der Lanthanoidionen mit den unterschiedlichen Gerüststrukturen ist wesentlich vom Grad der Hydratisierung abhängig. Bei nicht vollständiger Hydratisierung des Lanthanoidions wird dieses zusätzlich von Sauerstoffatomen der Gerüststruktur koordiniert. Dies führt insbesondere bei kleinen Koordinationszahlen $N_{\text{H}_2\text{O}}$ zu sehr verzerrten Koordinationsumgebungen, wie das Asymmetrieverhältnis R mit Werten von bis zu 6 zeigt. In den Silikamonolithen sind neben den Sauerstoffatomen der Gerüststruktur die reichlich vorhandenen SiOH-Gruppen der Porenwand als potentielle Koordinationspartner zu berücksichtigen.

Neben der Wechselwirkung der Lanthanoidionen mit den Gerüststrukturen, muss eine Wechselwirkung der Ionen mit den Oberflächenmodifikationen in Betracht gezogen werden. Allerdings deuten die Lumineszenzdaten der Zeolithe und Hybridmaterialien nicht auf eine aktive Wechselwirkung der Ionen mit den Oberflächenmodifikationen hin, sondern diese Wechselwirkung scheint einen eher passiven Charakter zu haben. Die Oberflächenmodifikationen schützen den Zeolithen bzw. die mikroporös-mesoporösen Hybridmaterialien und somit auch die Ionen vor eindringender Feuchtigkeit. Dies äußert sich vor allen Dingen in den Abklingzeiten und Asymmetrieverhältnissen R . Als geeigneter Parameter zur Charakterisierung des Einflusses der Oberflächenmodifikation auf das Lumineszenzabklingverhalten konnte die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ genutzt werden. Für die Zeolithe BEA, MOR und ZSM-5 konnte eine deutliche Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften durch den Einfluss der Oberflächenmodifikationen auf das Rehydratationsverhalten des Zeoliths und somit auf das Abklingverhalten der Lanthanoidionen gefunden werden. Die allgemeine Effektivität der Oberflächenbeladungen in Abhängigkeit von der Gerüststruktur nahm in der Reihe BEA \rightarrow MOR \rightarrow ZSM-5, also mit abnehmender Porengröße, zu. Die Effektivität der verschiedenen Oberflächenbeladungen bezüglich einer einzelnen Zeolithstruktur variierte und ließ sich nicht als allgemeingültiger Trend festhalten. Im Fall von USY hatte die Oberflächenmodifikation allerdings keinen Einfluss auf das Abklingverhalten, was unter anderem auch auf die sehr geringe Oberflächenbeladung zurückgeführt werden konnte. Auch in den Hybridma-

terialien konnte durch die Hexadecyl-Oberflächenmodifikation eine deutliche Verbesserung des Lumineszenzabklingverhaltens erreicht werden. Dabei war die Oberflächenmodifikation in Zeo-grid mit dem kleineren Porendurchmesser von 1.5 nm effektiver als in Zeotile-1, welches einen Porendurchmesser von 2.0 nm – 2.5 nm aufweist.

Im Fall der oberflächenmodifizierten Silikamonolithe gibt es jedoch eindeutige Hinweise auf eine aktive Wechselwirkung der Lanthanoidionen mit den Oberflächenmodifikationen Py und Am. Das Asymmetrieverhältnis R und die Abklingzeiten lassen indirekt Schlüsse auf die Koordinationsumgebung zu. In beiden Fällen wird vermutet, dass die Oberflächenmodifikation eine koordinative Bindung zum Lanthanoidion eingeht. Im Fall von Py kann dies über das Stickstoffatom des aromatischen Ringes geschehen. Diese Möglichkeit besteht bei Am nicht. Es ist möglich, dass das Lanthanoidion zusätzlich zur Porenwand mit dem Phenylrest über sein π -Elektronensystem wechselwirkt. Ebenso konnte bei den mesoporösen Silikamonolithen die Lumineszenzabklingzeit durch die Oberflächenmodifikation beeinflusst werden. Tendenziell nimmt dabei die mittlere Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ mit zunehmender Oberflächenbeladung zu, was auf das Verdrängen von Wassermolekülen aus der Koordinationssphäre zurückgeführt werden kann. Für die Modifikation Py wurde außerdem gefunden, dass bei sehr hohen Oberflächenbeladungen die mittlere Abklingzeit wieder abnimmt. Dies könnte auf eine Überladung der Porenwände mit Py zurückzuführen sein, so dass weniger Lanthanoidionen Zugang zur Porenwand haben. Die Modifikation Am zeigte dabei einen signifikant größeren Einfluss auf die Abklingzeit als die Modifikation Py. Diese Erkenntnisse eröffnen vielfältige Möglichkeiten zur Steuerung der Lumineszenzeigenschaften in solchen Systemen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten grundlegenden Charakterisierungsschritte können nun in weiterführenden Arbeiten erweitert werden. Im Fall der mikroporösen Tb-dotierten Zeolithe könnte der nächste Schritt eine Verbesserung der Absorptionseigenschaften durch Co-Dotierung mit Cer sein. Auch in Hinblick auf die Effektivität der Oberflächenmodifikation kann durch die Verwendung von anderen Systemen, z. B. durch das Aufbringen eines Polymers, eventuell ein besserer Schutz vor Feuchtigkeit erreicht werden. Die mikroporös-mesoporösen Hybridmaterialien bieten aufgrund ihrer mesoporösen Eigenschaften die Möglichkeit, Lanthanoid-Komplexe zu inkorporieren. Auch hier scheint die Wechselwirkung mit den bereits untersuchten Oberflächenmodifikationen interessant, können sie doch eventuell verhindern, dass konventionelle Lanthanoidkomplexe zu leicht hydrolysieren, indem sie vor eindringender Feuchtigkeit geschützt werden. Für die mesoporösen Silikamonolithe könnte die Erweiterung zum Ionogel durch das Einbringen einer ionischen Flüssigkeit und die anschließende Untersuchung der Wechselwirkung der Lanthanoidionen mit diesem Ionogel ein interessantes Betätigungsfeld bieten. Das Aufbringen von anderen, stärker koordinierenden Oberflächenmodifikationen ist eine Möglichkeit, um die Lumineszenzeigenschaften dieser Materialien weiterzuentwickeln.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Jüstel, D. U. Wiechert, C. Lau, D. Sendor, U. Kynast, „Optically Functional Zeolites: Evaluation of UV and VUV Stimulated Photoluminescence Properties of Ce³⁺- and Tb³⁺-doped Zeolite X“, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 105 (2001).
- [2] M. E. Davis, „Ordered porous materials for emerging applications“, *Nature* **417**, 813 (2002).
- [3] A. Corma, „From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.“, *Chem. Rev.* **97**, 2373-2420 (1997).
- [4] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, „Advanced zeolite materials science“, *Adv. Mater.* **1**, 69 (1989).
- [5] B. Feng, H. An, E. Tan, „Screening of CO₂ Adsorbing Materials for Zero Emission Power Generation Systems“, *Energy & Fuels* **21**, 426 (2007).
- [6] S. H. Jhung, J. W. Yoon, J. S. Lee, J.-S. Chang, „Low-temperature adsorption/storage of hydrogen on FAU, MFI and MOR zeolites with various Si/Al ratios: effect of electrostatic fields and pore structures“, *Chem. Eur. J.* **13**, 6502-6507 (2007).
- [7] E. J. Nassar, O. A. Serra, „Solid state reaction between europium III chloride and Y-zeolites“, *Mat. Chem. Phys.* **74**, 19 (2002).
- [8] W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, „Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen“, *Angew. Chem.* **100**, 232 (1988).
- [9] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, J. C. Groen, „Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design“, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2530 (2008).
- [10] C. M. Lew, R. Cai, Y. Yan, „Zeolite thin films: From computer chips to space stations“, *Acc. Chem. Res.* **43**, 210 (2010).
- [11] F. Schüth, W. Schmidt, „Microporous and Mesoporous Materials“, *Adv. Mater.* **14**, 629 (2002).
- [12] M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, „Mesoporous Materials for Drug Delivery“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7548 (2007).
- [13] M. Hartmann, „Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis“, *Chem. Mater.* **17**, 4577 (2005).

- [14] K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, „Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace“, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2562 (2007).
- [15] T. Echelmeyer, H. W. Meyer, L. van Wüllen, „Novel Ternary Composite Electrolytes: Li Ion Conducting ionic Liquids in Silica Glasses“, *Chem. Mater.* **21**, 2280 (2009).
- [16] R. Göbel, A. Friedrich, A. Taubert, „Tuning the phase behavior of ionic liquids in organically functionalized silica ionogels“, *Dalton Trans.* **39**, 603 (2010).
- [17] R. Göbel, P. Hesemann, J. Weber, E. Möller, A. Friedrich, S. Beuermann, A. Taubert, „Surprisingly high, bulk liquid-like mobility of silica-confined ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3653 (2009).
- [18] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. L. Bideau, A. Vioux, „Luminescent Ionogels Based on Europium-Doped Ionic Liquids Confined within Silica-Derived Networks“, *Chem. Mater.* **18**, 5711 (2006).
- [19] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, K. van Hecke, L. van Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, L. Viau, J. le Bideau, A. Vioux, „Lanthanide doped ionogels“, *Dalton Trans.* , 298 (2009).
- [20] U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, „Zeolite-dye microlasers“, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4628 (1998).
- [21] G. Ihlein, F. Schüth, O. K. und U. Vietze, F. Laeri, „Alignment of a laser dye in the channels of the AlPO₄-5 molecular sieve“, *Adv. Mater.* **10**, 1117 (1998).
- [22] Z. Popovic, M. Otter, G. Calzaferri, L. D. Cola, „Selbstorganisation lebender Systeme mit funktionalen Nanomaterialien“, *Angew. Chem.* **119**, 6301 (2007).
- [23] J. Rocha, L. D. Carlos, „Microporous materials containing lanthanide metals“, *Curr. Opin. Solid State Mater.* **7**, 199 (2003).
- [24] J. Rocha, P. Ferreira, L. D. Carlos, A. Ferreira, „The First Microporous Framework Cerium Silicate“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3276 (2000).
- [25] M. Bredol, U. Kynast, C. Ronda, „Designing Luminescent Materials“, *Adv. Mater.* **3**, 361 (1991).
- [26] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, „Encapsulated Lanthanides as Luminescent Materials“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2495 (2002).
- [27] K. Binnemans, „Lanthanide Based Luminescent Hybrid Materials“, *Chem. Rev.* **109**, 4283 (2009).
- [28] W. T. Carnall, „Optical Spectroscopy of f-Element Compounds“, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **24**, 171 (1979).
- [29] I. Billard, „Lanthanide and Actinide Solution Chemistry as studied by Time-Resolved Emission Spektroskopie“, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **33**, 465 (2003).

- [30] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, „Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences“, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189 (2009).
- [31] J.-C. G. Bünzli, „Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging“, *Chem. Rev.* **110**, 2729 (2010).
- [32] K. E. Sapsford, L. Berti, I. L. Medintz, „Materials for fluorescence resonance energy transfer analysis: beyond traditional donor-acceptor combinations.“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4562 (2006).
- [33] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, „New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3084 (1998).
- [34] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot, „Optical Properties of Functional Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites“, *Adv. Mater.* **15**, 1969 (2003).
- [35] G. Blasse, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994.
- [36] F. Vögtle, M. Gorka, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, „A Dendritic Antenna for Near-Infrared Emission of Nd³⁺ Ions“, *ChemPhysChem* **2**, 769 (2001).
- [37] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, C. Thieuleux, A. Frenkel, A. Gibaud, „Preparation of ordered SBA-15 mesoporous silica containing chelating groups. Study of the complexation of Eu^{III} inside the pore channels of the materials“, *New J. Chem.* **28**, 156 (2004).
- [38] C. Peng, H. Zhang, J. Yu, Q. Meng, L. Fu, H. Li, L. Sun, X. Guo, „Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Covalently Bonded to Mesoporous SBA-15“, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15278 (2005).
- [39] L.-N. Sun, J.-B. Yu, H.-J. Zhang, Q.-G. Meng, E. Ma, C.-Y. Peng, K.-Y. Yang, „Near-infrared luminescent mesoporous materials covalently bonded with ternary lanthanide [Er(III), Nd(III), Yb(III), Sm(III), Pr(III)] complexes“, *Microporous Mesoporous Mater.* **98**, 156 (2007).
- [40] Y. Zhou, R. Bao, B. Yue, M. Gu, S. Pei, H. He, „Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates“, *J. Mol. Cat. A: Chemical* **270**, 50 (2007).
- [41] X. Zhang, C. Zhang, H. Guo, W. Huang, T. Polenova, L. C. Francesconi, L. D. Akins, „Optical Spectra of a Novel Polyoxometalate Occluded within Modified MCM-41“, *J. Phys. Chem. B* **109**, 19156 (2005).
- [42] M.-S. Zhang, W. Yin, Q. Su, H.-J. Zhang, „Encapsulation and luminescence of the nano-structured supramolecular material [Eu(Phen)₄](NO₃)₃/(CH₃)₃Si-MCM-41“, *Mater. Lett.* **57**, 940 (2002).
- [43] W. Xu, Q. Luo, H. Wang, L. C. Francesconi, R. E. Stark, D. L. Akins, „Polyoxoanion Occluded within Modified MCM-41: Spectroscopy and Structure“, *J. Phys. Chem. B* **107**, 497 (2003).

- [44] Q. Xu, L. Li, X. Liu, R. Xu, „Incorporation of Rare-Earth Complex $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}$ into Surface-Modified Si-MCM-41 and its Photophysical Properties“, *Chem. Mater.* **14**, 549 (2002).
- [45] Q. Xu, L. Li, J. Yu, R. Xu, „Encapsulation and luminescent property of tetrakis (1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoroacetate) europium *N*-hexadecyl pyridinium in modified Si-MCM-41“, *Microporous Mesoporous Mater.* **38**, 351 (2000).
- [46] C. Peng, H. Zhang, Q. Meng, H. Li, J. Yu, J. Guo, L. Sun, „Synthesis and luminescence properties of SBA-15 functionalized with covalently bonded ternary europium complex“, *Inorg. Chem. Commun.* **8**, 440 (2005).
- [47] Q. G. Meng, P. Boutinaud, A.-C. Franville, H. J. Zhang, R. Mahiou, „Preparation and characterization of luminescent cubic MCM-48 impregnated with an Eu^{3+} β -diketonate complex“, *Microporous Mesoporous Mater.* **65**, 127 (2003).
- [48] Q. Meng, P. Boutinaud, H. Zhang, R. Mahiou, „Luminescence properties of Eu^{3+} β -diketonates incorporated in cubic mesoporous silica“, *J. Lumin.* **124**, 15 (2007).
- [49] J. R. Matos, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, M. Kruk, Y. Sakamoto, O. Terasaki, „Synthesis and characterization of europium-doped ordered mesoporous silicas“, *J. Mater. Chem.* **11**, 2580 (2001).
- [50] K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görller-Warland, „A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetato)europium(III) complex covalently linked to a 1,10-phenanthroline-functionalised sol-gel glass“, *J. Mater. Chem.* **14**, 191 (2004).
- [51] H. R. Li, J. Lin, L. S. Fu, J. F. Guo, Q. G. Meng, F. Y. Liu, H. J. Zhang, „Phenanthroline-functionalized MCM-41 doped with Europium ions“, *Microporous Mesoporous Mater.* **55**, 103 (2002).
- [52] X. Guo, L. Fu, H. Zhang, L. D. Carlos, C. Peng, J. Guo, J. Yu, R. Deng, L. Sun, „Incorporation of luminescent lanthanide complex inside the channels of organically modified mesoporous silica via template-ion exchange method“, *New J. Chem.* **29**, 1351 (2005).
- [53] A. N. Gleizes, A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, „Grafting 4f and 3d metal complexes into mesoporous MCM-41 silica by wet impregnation and by chemical vapour“, *J. Alloys Comp.* **374**, 303 (2004).
- [54] S. Gago, J. A. Fernandes, J. P. Rainho, R. A. S. Ferreira, M. Pillinger, A. A. Valente, T. M. Santos, L. D. Carlos, P. J. A. Ribeiro-Claro, I. S. Goncalves, „Highly luminescent tris(β -diketonate)europium(III) complexes immobilized in a functionalized mesoporous silica“, *Chem. Mater.* **17**, 5077 (2005).
- [55] B. Yan, B. Zhou, „Two photoactive lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) hybrid materials of modified β -diketone bridge directly covalently bonded“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **195**, 314 (2008).

- [56] L. Fu, Q. Xu, H. Zhang, L. Li, Q. Meng, R. Xu, „Preparation and luminescence properties of the mesoporous MCM-41s intercalated with rare earth complex“, *Mater. Sci. Eng.* **B88**, 68 (2002).
- [57] A. Fernandes, J. Dexpert-Ghys, A. Gleizes, A. Galarneau, D. Brunel, „Grafting luminescent metal-organic species into mesoporous MCM-41 silica from europium(III)“, *Microporous Mesoporous Mater.* **83**, 35 (2005).
- [58] C. Tisceanu, V. A. Lorenz-Fonfria, V. I. Parvulescu, A. Gessner, M. U. Kumke, „Photoluminescence study of terbium-exchanged ultrastable Y zeolites: Number of species, photoluminescence decays, and decay-associated spectra“, *Journal of Applied Physics* **104**, 033530 (2008).
- [59] C. Tisceanu, A. Gessner, M. U. Kumke, „Dehydration and rehydration effects on the photoluminescence properties of terbium-exchanged MFI-type materials“, *J. Non-Crystalline Solids* **354**, 1969 (2008).
- [60] C. Tisceanu, M. U. Kumke, V. I. Parvulescu, A. Gessner, B. C. Gagea, J. A. Martens, „Photoluminescence response of Terbium-Exchanged MFI-type materials to Si/Al-ratio, texture and hydration state“, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25707-25715 (2006).
- [61] D. H. Olson, W. O. Haag, W. S. Borghard, „Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5“, *Microporous Mesoporous Mater.* **35-36**, 435 (2000).
- [62] G. Cruciani, „Zeolites upon heating. Factors governing their thermal stability and structural changes.“, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 1973 (2006).
- [63] R. Singh, P. K. Dutta, „Use of surface-modified zeolite Y for extraction of metal ions from aqueous to organic phase“, *Microporous Mesoporous Mater.* **32**, 29 (1999).
- [64] W. Song, G. Li, V. H. Grassian, S. C. Larsen, „Development of Improved Materials for Environmental Applications: Nanocrystalline NaY Zeolites“, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1214 (2005).
- [65] N. C. Jeong, H. S. Kim, K. B. Yoon, „Tight Confinement of Semiconductor Quantum Dots within Zeolite by Surface Silylation“, *Langmuir* **21**, 6038 (2005).
- [66] P. Behrens, „Mesoporous Inorganic Solids“, *Adv. Mater.* **5**, 127 (1993).
- [67] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [68] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier Science, 2007.
- [69] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, „A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates“, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834 (1992).

- [70] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, „Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism“, *Nature* **359**, 710 (1992).
- [71] J. S. Beck, „Method for synthesizing mesoporous crystalline material“, *US Patent 5057296* (1991).
- [72] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. roth, J. C. Vartuli, „Synthetic mesoporous crystalline material“, *US Patent 5098684* (1992).
- [73] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. roth, J. C. Vartuli, „Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis“, *US Patent 5102643* (1992).
- [74] C. E. A. Kirschhock, S. P. B. Kremer, J. Vermant, G. van Tendeloo, P. A. Jacobs, J. A. Martens, „Design and synthesis of hierarchical materials from ordered zeolitic building units“, *Chem. Eur. J.* **11**, 4306-4313 (2005).
- [75] I. Z. Association, <http://www.iza-structure.org/>.
- [76] H. Klein, H. Fuess, M. Hunger, „Cation Location and Migration in Lanthanum-exchanged Zeolite NaY studied by X-Ray Powder Diffraction and MAS NMR spectroscopy“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1813 (1995).
- [77] K. Gaare, D. Akporiaye, „Effects of La exchange on NaY and NaX Zeolites as characterized by ^{29}Si NMR“, *J. Phys. Chem. B* **101**, 48 (1997).
- [78] D. Berthomieu, G. Delahay, „Recent Advances in Cu(I/II)Y: Experiments and Modeling“, *Cat. Rev.* **48**, 269 (2006).
- [79] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. D. Gruyter, „Structural Characterization of Zeolite Beta“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **420**, 375 (1988).
- [80] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, 1999.
- [81] G. R. Choppin, D. R. Peterman, „Applications of Lanthanide Luminescence Spectroscopy to Solution studies of Coordination Chemistry“, *Coord. Chem. Rev.* **174**, 283-299 (1998).
- [82] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, VCH, 1985.
- [83] F. S. Richardson, „Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems“, *Chem. Rev.* **82**, 541 (1982).
- [84] K. B. Yatsimirskii, N. K. Davidenko, „ABSORPTION SPECTRA AND STRUCTURE OF LANTHANIDE COORDINATION COMPOUNDS IN SOLUTION“, *Coord. Chem. Rev.* **27**, 223 (1979).
- [85] S. T. Frey, C. A. Chang, J. F. Carvalho, A. Varadarajan, L. M. Schultze, K. L. Pounds, W. D. Horrocks, „Characterization of Lanthanide Complexes with a Series of Amide-Based Macrocycles, Potential MRI Contrast Agents, Using Eu^{3+} Luminescence Spectroscopy and Molecular Mechanics“, *Inorg. Chem.* **33**, 2882 (1994).

- [86] G. Stein, E. Wurzburg, „Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions“, *J. Chem. Phys.* **62**, 208 (1975).
- [87] B. R. Judd, „Optical Absorbtion Intensities of Rare-Earth Ions“, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [88] G. S. Ofelt, „Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions“, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [89] V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola, „Second-Sphere“ Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds“, *Chem. Rev.* **86**, 319 (1986).
- [90] Y. Haas, G. Stein, „Pathways of Radiative and Radiationless Transitions in Europium(III)“, *J. Phys. Chem.* **75**, 3668 (1971).
- [91] J. L. Kropp, M. W. Windsor, „Luminescence and Energy Transfer in Solutions of Rare Earth Complexes. II. Studies of the Solvation Shell in Europium(III) and Terbium(III)“, *J. Phys. Chem.* **71**, 477 (1967).
- [92] J. L. Kropp, M. W. Windsor, „Luminescence and Energy Transfer in Solutions of Rare-Earth Complexes. I. Enhancement of Fluorescence by Deuterium Substitution“, *J. Chem. Phys.* **42**, 1599 (1965).
- [93] J. L. Kropp, M. W. Windsor, „Enhancement of Fluorescence Yield of Rare-Earth Ions by Heavy Water“, *J. Chem. Phys.* **39**, 2769 (1963).
- [94] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, „Lanthanide Ion Luminescence Probes of the Structure of Biological Macromolecules“, *Acc. Chem. Res.* **14**, 384 (1981).
- [95] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, „Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules“, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 334 (1979).
- [96] A. Heller, „Formation of Hot OH Bonds in the Radiationless Relaxations of Excited Rare Earth Ions in Aqueous Solutions“, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2058 (1966).
- [97] M.-J. Rhee, D. R. Sudnick, V. K. Arkle, W. D. Horrocks, „Lanthanide Ion Luminescence Probes. Characterization of Metal Ion Binding Sites and Intermetal Energy Transfer Distance Measurements in Calcium-Binding Proteins. 1. Parvalbumin“, *Biochemistry* **20**, 3328 (1981).
- [98] A. P. Snyder, D. R. Sudnick, V. K. Arkle, W. D. Horrocks, „Lanthanide Ion Luminescence Probes. Characterization of Metal Ion Binding Sites and Intermetal Energy Transfer Distance Measurements in Calcium-Binding Proteins 2. Thermolysin“, *Biochemistry* **20**, 3335 (1981).
- [99] T. Kimura, G. R. Choppin, „Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III)“, *J. Alloys Comp.* **213-214**, 313 (1994), International Conference on Actinides.

- [100] C.-H. Liang, Y.-C. Chang, Y.-S. Chang, „Synthesis and photoluminescence characteristics of color tunable BaY₂ZnO₅:Eu³⁺ phosphors“, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 211902 (2008).
- [101] D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, „Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes“, *Coord. Chem. Rev.* **18**, 199 (1976).
- [102] J. I. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, W. Runde, W. Hauser, „A study of the carbonate complexation of Cm(III) and Eu(III) by time-resolved laser fluorescence spectroscopy“, *J. Alloys Comp.* **213-214**, 333 (1994).
- [103] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, „Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices“, *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201 (1993).
- [104] J. D. Axe, P. F. Weller, „Fluorescence and Energy Transfer in Y₂O₃:Eu³⁺“, *J. Chem. Phys.* **40**, 3066 (1964).
- [105] E. Nakazawa, S. Shionoya, „Energy Transfer between Trivalent Rare-Earth-Ions in Inorganic Solids“, *JChemPhys* **47**, 3211 (1967).
- [106] T. Yamase, T. Kobayashi, M. Sugeta, H. Naruke, „Europium(III) Luminescence and Intramolecular Energy Transfer Studies of Polyoxometalloeuropates“, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5046 (1997).
- [107] N. J. Turro, *Modern molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1978.
- [108] W. D. Horrocks, M.-J. Rhee, A. P. Snyder, D. R. Sudnick, „Laser-Induced Metal Ion Luminescence: Interlanthanide Ion Energy Transfer Distance Measurements in the Calcium-Binding Proteins, Parvalbumin and Thermolysin. Metalloprotein Models Address a Photophysical Problem“, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3650 (1980).
- [109] F. Tanaka, T. Ishibashi, „Energy transfer between Lanthanide ions in dinuclear complexes“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 1105 (1996).
- [110] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science + Business Media, LLC, 2006.
- [111] P. R. Selvin, „Fluorescence resonance energy transfer“, *Meth. Enzymol.* **246**, 300 (1995).
- [112] R. M. Clegg, *Fluorescence Imaging and Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [113] L. Stryer, R. P. Haugland, „Energy transfer: A spectroscopic ruler“, *Proc. N. A. S.* **58**, 719 (1967).
- [114] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [115] D. L. Dexter, „A Theory of Sensitized Luminescence in Solids“, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).

- [116] T. Förster, „Energiewanderung und Fluoreszenz“, *Naturwissenschaften* **6**, 166 (1946).
- [117] T. Förster, „Fluoreszenzversuche an Farbstoffmischungen“, *Angew. Chem. A* **59**, 181 (1947).
- [118] T. Förster, „Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz“, *Ann. Phys.* **2**, 55 (1948).
- [119] T. Förster, „Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie“, *Z. Naturforsch. A* **4**, 321 (1949).
- [120] T. Förster, „Versuche zum zwischenmolekularen Übergang von Elektronenanregungsenergie“, *Z. Elektrochem.* **53**, 93 (1949).
- [121] T. Förster, „Transfer mechanisms of electronic excitation“, *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 7 (1959).
- [122] T. Förster, „Transfer mechanisms of electronic excitation energy“, *Radiat. Res. Suppl.* **2**, 326 (1960).
- [123] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 1992.
- [124] M. M. G. Krishna, „Excited-State Kinetics of the Hydrophobic Probe Nile Red in Membranes and Micelles“, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3589 (1999).
- [125] A. S. R. Koti, N. Periasamy, „Application of time resolved area normalized emission spectroscopy to multicomponent systems“, *J. Chem. Phys.* **115**, 7094 (2001).
- [126] A. S. R. Koti, M. M. G. Krishna, N. Periasamy, „Time-Resolved Area-Normalized Emission Spectroscopy (TRANES): A Novel Method for Confirming Emission from Two Excited States“, *J. Phys. Chem. A* **105**, 1767 (2001).
- [127] A. S. R. Koti, N. Periasamy, „TRANES analysis of the fluorescence of nile red in organized molecular assemblies confirms emission from two species“, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **113**, 157 (2001).
- [128] N. Periasamy, A. S. R. Koti, „Time Resolved Fluorescence Spectroscopy: TRES vs TRANES“, *ISRAPS Bulletin (BARC)* **12**, 26 (2001).
- [129] A. S. R. Koti, N. Periasamy, „Time resolved area normalized emission spectroscopy (TRANES) of DMABN confirms emission from two states“, *Res. Chem. Intermed.* **28**, 831 (2002).
- [130] Ira, A. S. R. Koti, G. Krishnamoorthy, N. Periasamy, „TRANES Spectra of Fluorescence Probes in Lipid Bilayer Membranes: An Assessment of Population Heterogeneity and Dynamics“, *J. Fluoresc.* **13**, 95 (2003).
- [131] N. Periasamy, A. S. R. Koti, „Time Resolved Fluorescence Spectroscopy: TRES and TRANES“, *Proc. Indian Acad. Sci.* **69 A**, 41 (2003).
- [132] J. R. Knutson, D. G. Walbridge, L. Brand, „Decay-Associated Fluorescence Spectra and the Heterogeneous Emission of Alcohol Dehydrogenase“, *Biochemistry* **21**, 4671 (1982).

- [133] C. Tiseanu, B. Gagea, V. I. Parvulescu, V. Lórenz-Fonfría, A. Gessner, M. U. Kumke, „Investigation of the hydrophobization efficiency of Terbium-exchanged BEA zeolites by means of FT-IR, TGA, physical adsorption and time-resolved photoluminescence“, *Langmuir* **23**, 6781 (2007).
- [134] O. A. Serra, E. J. Nassar, G. Zapparolli, I. L. V. Rosa, „Photophysical properties of $Ce^{3+}:Tb^{3+}$ supported on silicas and zeolites“, *J. Alloys Comp.* **225**, 63 (1995).
- [135] A. Aerts, A. v. Isacker, W. Huybrechts, S. P. B. Kremer, C. E. A. Kirschhock, F. Collignon, K. Houthoofd, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, G. B. Marin, P. A. Jacobs, J. A. Martens, „Decane hydroconversion on bifunctional Zeogrid and nano-zeolite assembled from aluminosilicate nanoslabs of MFI framework type“, *Appl. Catal. A: General* **257**, 7 (2004).
- [136] C. Tiseanu, M. U. Kumke, V. I. Parvulescu, A. Gessner, B. Gagea, J. Martens, „Europium(3+): An Efficient Luminescence Probe for the Si to Al ratio and Silylation Effects in the Microporous-Mesoporous Zeogrid Materials“, *J. Phys. Chem. B* **112**, 10552 (2008).
- [137] C. Tiseanu, M. U. Kumke, V. I. Parvulescu, J. Martens, „Species-related luminescence-structure relationships in europium-exchanged mesoporous material“, *J. Appl. Phys.* **105**, 063521 (2009).
- [138] J. M. Bennett, J. V. Smith, „Positions of cations and molecules in zeolites with the faujasite framework VI hydrated La-exchanged faujasite“, *Mater. Res. Bull.* **4**, 343 (1969).
- [139] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, J. F. Charnell, „The crystal chemistry of rare earth faujasite-type zeolites“, *J. Colloid Interface Sci.* **28**, 305 (1968).
- [140] S. L. Suib, R. P. Zerger, G. D. Stucky, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, „The coordination environment of Eu(III) ions in hydrated A and Y zeolites as determined by luminescence lifetime and EXAFS measurements“, *J. Chem. Phys.* **80**, 2203 (1984).
- [141] M. Alvaro, V. Fornes, S. Garcia, H. Garcia, J. C. Scaiano, „Intrazeolite Photochemistry. 20. Characterization of Highly Luminescent Europium Complexes inside Zeolites“, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8744 (1998).
- [142] C. F. Lin, K. J. Chao, „Cation location in La,Na-Y zeolites by two-dimensional sodium-23 nutation NMR“, *J. Phys. Chem.* **95**, 9411 (1991).
- [143] E. F. T. Lee, L. V. C. Rees, „Effect of calcination on location and valency of lanthanum ions in zeolite Y“, *Zeolites* **7**, 143 (1987).
- [144] E. F. T. Lee, L. V. C. Rees, „Dehydroxylation of lanthanum exchanged zeolite Y“, *Zeolites* **7**, 545 (1987).
- [145] D. Keir, E. F. T. Lee, L. V. C. Rees, „Catalytic activity of differently prepared, fully exchanged lanthanum Y zeolites“, *Zeolites* **8**, 228 (1988).
- [146] M. D. Baker, G. A. Ozin, M. M. Olken, „Laser-induced fluorescence, far-infrared spectroscopy, and luminescence quenching of europium zeolite Y: site-selective probes of extraframework cations“, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5709 (1988).

- [147] S. Hashimoto, S. Kirikae, S. Tobita, „A kinetic study on energy transfer between guest aromatic species and rare earth charge-compensating cations within zeolites“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5856 (2002).
- [148] P. Norby, F. I. Poshni, A. F. Gualtieri, J. C. Hanson, C. P. Grey, „Cation Migration in Zeolites: An in Situ Powder Diffraction and MAS NMR Study of the Structure of Zeolite Cs(Na)Y during Dehydration“, *J. Phys. Chem. B* **102**, 839 (1998).
- [149] A. K. Cheetham, M. . M. Eddy, J. M. Thomas, „The Direct Observation of Cation Hydrolysis in Lanthanum Zeolite-Y by Neutron Diffraction“, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* , 1337 (1984).
- [150] D. Brennan, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, R. A. Jackson, „The computer modeling of lanthanum in the framework of faujasite: Part 1. Anhydrous lanthanum zeolite“, *Zeolites* **14**, 650 (1994).
- [151] D. Brennan, C. R. A. Catlow, R. A. Jackson, „The computer modeling of lanthanum in the framework of faujasite: Part 2. Hydrated lanthanum zeolite Y“, *Zeolites* **14**, 660 (1994).
- [152] B. F. Mentzen, G. Bergeret, „Crystallographic determination of the positions of the copper cations in zeolite MFI“, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12512-12516 (2007).
- [153] B. F. Mentzen, G. Bergeret, H. Emerich, H.-P. Weber, „Dehydrated and Cs⁺-Exchanged MFI Zeolites: Location and Population of Cs⁺ from In Situ Diffraction Data as a Function of Temperature and Degree of Exchange“, *J. Phys. Chem. B* **110**, 97 (2006).
- [154] B. F. Mentzen, „Structural correlations between the framework symmetry of highly siliceous MFI zeolitic materials (silicalite, ZSM-5 for Si/Al>75) and the location or the geometry of sorbed molecules“, *Mat. Res. Bull.* **27**, 831 (1992).
- [155] S.-H. Park, H. Liu, M. Kleinsorge, C. P. Grey, B. H. Toby, J. B. Parise, „[Li–Si–O]-MFI: A New Microporous Lithosilicate with the MFI Topology“, *Chem. Mater.* **16**, 2605 (2004).
- [156] G. Yang, Y. Wang, D. Zhou, J. Zhuang, X. Liu, X. Han, X. Bao, „On configuration of exchanged La³⁺ on ZSM-5: A theoretical approach to the improvement in hydrothermal stability of La-modified ZSM-5 zeolite“, *J. Chem. Phys.* **119**, 9765 (2003).
- [157] S. B. Hong, „Double 6-Ring as a Unique Cation Site for the Ce³⁺/Ce⁴⁺ Redox Couple in Zeolites“, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11961 (2001).
- [158] G. Nishimura, T. Kushida, „Local field in glass probed by laser-induced fluorescence-line narrowing in Ca(PO₃)₂:Eu³⁺“, *Phys. Rev. B* **37**, 9075 (1988).
- [159] G. Nishimura, T. Kushida, „Luminescence studies in europium(3+) doped calcium metaphosphate (Ca(PO₃)₂:Eu³⁺) glass by laser induced fluorescence line-narrowing techniques. I. Optical transition mechanism of the ⁵D₀-⁷F₀ line“, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 683 (1991).
- [160] T. Kushida, M. Tanaka, „Transition Mechanisms and spectral shapes of the ⁵D₀-⁷F₀ line of Eu³⁺ and Sm²⁺ in solids“, *Phys. Rev. B* **65**, 195118 (2002).

- [161] J. A. Capobianco, P. P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo, „Absorption and emission spectroscopy of Eu^{3+} in metaphosphate glasses“, *Phys. Rev. B* **42**, 5936 (1990).
- [162] R. Rolli, G. Samoggia, M. Bettinelli, A. Speghini, M. Wachtler, „Site-selective spectroscopy of Eu^{3+} doped lead germanate glasses“, *J. Non-Crystalline Solids* **288**, 114 (2001).
- [163] S. P. B. Kremer, C. E. A. Kirschhock, M. Tielen, F. Collignon, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, „Silicalite-1 Zeogrid: A new silica molecular sieve with super- and ultramicropores“, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 286-292 (2002).
- [164] C. Tiseanu, V. A. Lórenz-Fonfría, A. Gessner, M. U. Kumke, B. Gagea, „Comparative luminescence study of terbium-exchanged zeolites silylated with alkoxysilanes“, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, S312 (2009).
- [165] R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, „Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals“, *Mol. Phys.* **102**, 1319 (2004).
- [166] R. Reisfeld, E. Greenberg, R. N. Brown, M. G. Drexhage, C. K. Jorgensen, „Fluorescence of Europium(III) in a fluoride glass containing Zirconium“, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 91 (1983).
- [167] E. W. J. L. Oomen, A. M. A. van Dongen, „Europium (III) in oxide glasses: Dependence of the emission spectrum upon glass composition“, *J. Non-Crystalline Solids* **111**, 205 (1989).
- [168] J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, Elsevier, 1989.
- [169] S. T. Frey, W. D. Horrocks, „On correlating the frequency of the ${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of 'nephelauxetic parameters' for all of the coordinating atoms“, *Inorg. Chim. Acta* **229**, 383 (1995).
- [170] O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, „Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds“, *Chem. Phys.* **282**, 21 (2002).
- [171] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, „Structural information in the optical spectra of Eu^{3+} doped glasses from the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ “, *Phys. Chem. Glasses* **38**, 293 (1997).
- [172] D. K. Rice, L. G. DeShazer, „Spectral Broadening of Europium Ions in Glass“, *Phys. Rev.* **186**, 387 (1969).
- [173] Y. Chen, Q. Chen, L. Song, H. Li, F. Hou, „Synthesis and fluorescent properties of lanthanide complex covalently bonded to porous silica monoliths“, *J. Alloys Comp.* **490**, 264 (2010).
- [174] M. F. Hazenkamp, G. Blasse, „Rare-earth ions adsorbed onto porous glass: luminescence as a characterizing tool“, *Chem. Mater.* **2**, 105 (1990).
- [175] Y. Takahashi, M. Murata, T. Kimura, „Interaction of Eu(III) ion and non-porous silica: Irreversible sorption of Eu(III) on silica and hydrolysis of silica promoted by Eu(III)“, *J. Alloys Comp.* **408–412**, 1246 (2006).

- [176] K. Licht, H. Kriegsmann, „Spektroskopische Untersuchungen an Silanolen“, *Zeitschrift f. anorg. und allg. Chem.* **323**, 190 (1963).
- [177] Y. Haas, G. Stein, „Radiative and Nonradiative Pathways in Solution: Excited States of the Europium(III) Ion“, *J. Phys. Chem.* **76**, 1093 (1972).
- [178] G. Blasse, „Luminescence of inorganic solids: From isolated centres to concentrated systems“, *Prog. Solid State Chem.* **18**, 79 (1988).
- [179] J. Trojan-Piegza, E. Zych, D. Hreniak, W. Strek, L. Kepinski, „Structural and spectroscopic characterization of Lu₂O₃:Eu nanocrystalline spherical particles“, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 6983 (2004).
- [180] E. Zych, D. Hreniak, W. Strek, „Spectroscopic Properties of Lu₂O₃/Eu³⁺ Nanocrystalline Powders and Sintered ceramics“, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3805 (2002).
- [181] W. Strek, E. Zych, D. Hreniak, „Size effects on optical properties of Lu₂O₃:Eu³⁺ nanocrystallites“, *J. Alloys Comp.* **344**, 332 (2002).
- [182] G. Blasse, „Interaction Between Optical Centers and their Surroundings: An Inorganic Chemist’s Approach“, *Adv. Inorg. Chem.* **35**, 319 (1990).
- [183] J. M. F. van Dijk, M. F. H. Schuurmans, „On the noradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4*f*–4*f* transitions in rare-earth ions“, *J. Chem. Phys.* **78**, 5317 (1983).
- [184] Z. Wang, W. Zhang, L. Lin, B. You, Y. Fu, M. Yin, „Preparation and spectroscopic characterization of Lu₂O₃:Eu³⁺ nanopowders and ceramics“, *Opt. Mater.* **30**, 1484 (2008).
- [185] M. D. Chambers, P. A. Rousseve, D. R. Clarke, „Decay pathway and high-temperature luminescence of Eu³⁺ in Ca₂Gd₈Si₆O₂₆“, *J. Lumin.* **129**, 263 (2009).
- [186] S. Nagaoka, U. Nagashima, „Ab Initio Study on the Low-Lying Triplet States of Pyridine“, *J. Phys. Chem.* **94**, 4467 (1990).
- [187] H. Ishikawa, W. A. Noyes, „The Triplet State of Benzene“, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1502 (1962).
- [188] A. B. Sannigrahi, „Effect of Semi-empirical Parameters on the Triplet Energy Levels and Triplet – Triplet Transition in Benzene“, *Int. J. Quant. Chem.* **5**, 265 (1971).
- [189] H. Liu, Q. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, „Triple-Decker Sandwiches and Related Compounds of the First-Row Transition Metals Containing Cyclopentadienyl and Benzene Rings“, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8156 (2010).
- [190] P. M. Polestshuk, P. I. Dem’yanov, I. G. Ryabinkin, „The electronic structure and energetics of V⁺-benzene half-sandwiches of different multiplicities: Comparative multireference and single-reference theoretical study“, *J. Chem. Phys.* **129**, 054307 (2008).

- [191] J. Lu, D. Zhang, H. Wang, J. Jiang, X. Zhang, „Synthesis, crystal structure and self-assembly property of a mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato)europium triple-decker complex“, *Inorg Chem. Comm.* **13**, 1144 (2010).
- [192] X. Sun, „Photophysics of the mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato) rare earth [terbium(III) and europium(III)] double- and triple-decker sandwich compounds“, *Synthetic Metals* **158**, 917 (2008).
- [193] M. Bai, M. Bao, C. Ma, D. P. Arnold, M. T. M. Choi, D. K. P. Ng, J. Jiang, „New dimeric supramolecular structure of mixed (phthalocyaninato)(porphyrinato)europium(III) sandwiches: preparation and spectroscopic characteristics“, *J. Mater. Chem.* **13**, 1333 (2003).
- [194] T. I. Shabatina, A. V. Vlasov, A. Y. Ermilov, S. V. Konyukhov, A. V. Nemukhin, G. B. Sergeev, „Low-Temperatur Complexes of Europium Atoms and Dimers with Cyanophenylpyridines and Alkylcyanophenylpyridines“, *J. Struct. Chem.* **48**, 765 (2007).

„Der Zweifel ist der Beginn der Wissenschaft. Wer nichts anzweifelt, prüft nichts. Wer nichts prüft, entdeckt nichts. Wer nichts entdeckt, ist blind und bleibt blind.“

Teilhard de Chardin (*1881, †1955), frz.
Theologe, Paläontologe u. Philosoph

A

Anhang

A.1. Fehlerbetrachtung

Wahre Amplitude F (Gleichung 3.6)

$$\Delta F = \left| \frac{\partial F}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial F}{\partial \tau} \right| \Delta \tau + \left| \frac{\partial F}{\partial t_T} \right| \Delta t_T \quad (\text{A.1})$$

Unter der Annahme, dass Δt_T vernachlässigbar klein ist, ergibt sich für ΔF nach partieller Differentiation:

$$\Delta F = \left| \frac{1}{\tau [1 - \exp(-\frac{t_T}{\tau})]} \right| \Delta A + \left| \frac{A [\exp(-\frac{t_T}{\tau}) - \frac{t_T}{\tau} \exp(-\frac{t_T}{\tau}) - 1]}{\tau^2 [1 - \exp(-\frac{t_T}{\tau})]^2} \right| \Delta \tau \quad (\text{A.2})$$

Dabei wurden folgende Abweichungen verwendet:

ΔA – Fehler der Anpassung

$\Delta \tau$ – 2 % des angepassten Wertes von τ

Mittlere Abklingzeit $\langle \tau \rangle$ (Gleichung 3.10)

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 F_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^3 F_i \tau_i} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta \langle \tau \rangle = \sum_{i=1}^3 \left| \frac{\partial \langle \tau \rangle}{\partial F_i} \right| \Delta F_i + \sum_{i=1}^3 \left| \frac{\partial \langle \tau \rangle}{\partial \tau_i} \right| \Delta \tau_i \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta \langle \tau \rangle = \sum_{i=1}^3 \left| \frac{\tau_i^2 \sum_{j=1}^3 F_j \tau_j - \tau_i \sum_{j=1}^3 F_j \tau_j^2}{\left(\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j \right)^2} \right| \Delta F_i + \sum_{i=1}^3 \left| \frac{2F_i \tau_i \sum_{j=1}^3 F_j \tau_j - F_i \sum_{j=1}^3 F_j \tau_j^2}{\left(\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j \right)^2} \right| \Delta \tau_i \quad (\text{A.5})$$

Dabei wurden folgende Abweichungen verwendet:

ΔF – berechnet nach Gleichung A.2

$\Delta \tau$ – 2 % des angepassten Wertes von τ

Anteil X_i (Gleichung 3.11)

$$X_i = \frac{F_i \tau_i}{\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j} \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta X_i = \sum_{j=1}^3 \left| \frac{\partial X_i}{\partial F_j} \right| \Delta F_j + \sum_{j=1}^3 \left| \frac{\partial X_i}{\partial \tau_j} \right| \Delta \tau_j \quad (\text{A.7})$$

Für ΔX_i ergibt sich entsprechend:

$$\Delta X_i = \left| \frac{\tau_i \sum_{j=1; j \neq i}^3 F_j \tau_j}{\left(\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j \right)^2} \right| \Delta F_i + \left| \frac{F_i \sum_{j=1; j \neq i}^3 F_j \tau_j}{\left(\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j \right)^2} \right| \Delta \tau_i + \sum_{k=1; k \neq i}^3 \left| \frac{-F_i \tau_i \tau_k}{\left(\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j \right)^2} \right| \Delta F_k + \sum_{k=1; k \neq i}^3 \left| \frac{-F_i \tau_i F_k}{\left(\sum_{j=1}^3 F_j \tau_j \right)^2} \right| \Delta \tau_k \quad (\text{A.8})$$

Dabei wurden folgende Abweichungen verwendet:

ΔF – berechnet nach Gleichung A.2

$\Delta \tau$ – 2 % des angepassten Wertes von τ

Energietransfereffizienz Φ_{ET} (Gleichung 2.14)

$$\Delta \Phi_{\text{ET}} = \left| \frac{\partial \Phi_{\text{ET}}}{\partial \tau_{\text{DA}}} \right| \Delta \tau_{\text{DA}} + \left| \frac{\partial \Phi_{\text{ET}}}{\partial \tau_{\text{D}}} \right| \Delta \tau_{\text{D}} \quad (\text{A.9})$$

Für $\Delta\Phi_{\text{ET}}$ ergibt sich entsprechend:

$$\Delta\Phi_{\text{ET}} = \left| \frac{-1}{\tau_{\text{D}}} \right| \Delta\tau_{\text{DA}} + \left| \frac{\tau_{\text{DA}}}{\tau_{\text{D}}^2} \right| \Delta\tau_{\text{D}} \quad (\text{A.10})$$

Dabei wurden folgende Abweichungen verwendet:

$$\Delta\tau - 2\% \text{ des angepassten Wertes von } \tau$$

Donor-Akzeptor-Abstand r_{DA} (Gleichung 4.2)

$$\Delta r_{\text{DA}} = \left| \frac{\partial r_{\text{DA}}}{\partial R_0} \right| \Delta R_0 + \left| \frac{\partial r_{\text{DA}}}{\partial \tau_{\text{D}}} \right| \Delta\tau_{\text{D}} + \left| \frac{\partial r_{\text{DA}}}{\partial \tau_{\text{DA}}} \right| \Delta\tau_{\text{AD}} \quad (\text{A.11})$$

Für Δr_{DA} ergibt sich entsprechend:

$$\Delta r_{\text{DA}} = \left| \left(\frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\text{DA}}} - 1 \right)^{-\frac{1}{6}} \right| \Delta R_0 + \left| -\frac{R_0}{6\tau_{\text{DA}}} \left(\frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\text{DA}}} - 1 \right)^{-\frac{7}{6}} \right| \Delta\tau_{\text{D}} + \left| \frac{R_0\tau_{\text{D}}}{6\tau_{\text{DA}}^2} \left(\frac{\tau_{\text{D}}}{\tau_{\text{DA}}} - 1 \right)^{-\frac{7}{6}} \right| \Delta\tau_{\text{AD}} \quad (\text{A.12})$$

Dabei wurden folgende Abweichungen verwendet:

$$\begin{aligned} \Delta\tau - 2\% \text{ des angepassten Wertes von } \tau \\ \Delta R_0 = 0.5 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Zahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre $N_{\text{H}_2\text{O}}$ (Gleichung 2.1)

$$\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = \left| \frac{\partial N_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \tau_{\text{H}_2\text{O}}} \right| \Delta\tau_{\text{H}_2\text{O}} + \left| \frac{\partial N_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right| \Delta\tau_{\text{D}_2\text{O}} \quad (\text{A.14})$$

Für $\Delta N_{\text{H}_2\text{O}}$ ergibt sich entsprechend:

$$\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = \left| \frac{-1.07}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right| \Delta\tau_{\text{H}_2\text{O}} + \left| \frac{1.07}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}^2} \right| \Delta\tau_{\text{D}_2\text{O}} \quad (\text{A.15})$$

Dabei wurden folgende Abweichungen verwendet:

$$\Delta\tau - 2\% \text{ des angepassten Wertes von } \tau$$

A.2. Material und Methoden

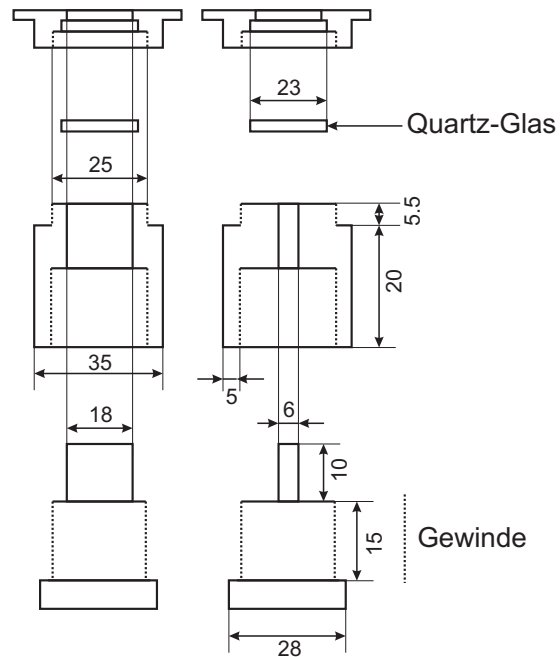


Abb. A.1.: Feststoffprobenhalter, technische Details

A.3. Allgemeines

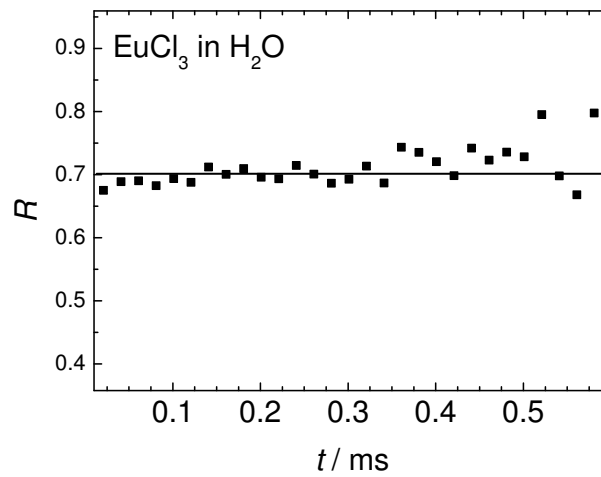


Abb. A.2.: Zeitliche Abhängigkeit von R für Europium(III) in reinem Wasser

A.4. Mikroporöse Materialien - Zeolithe

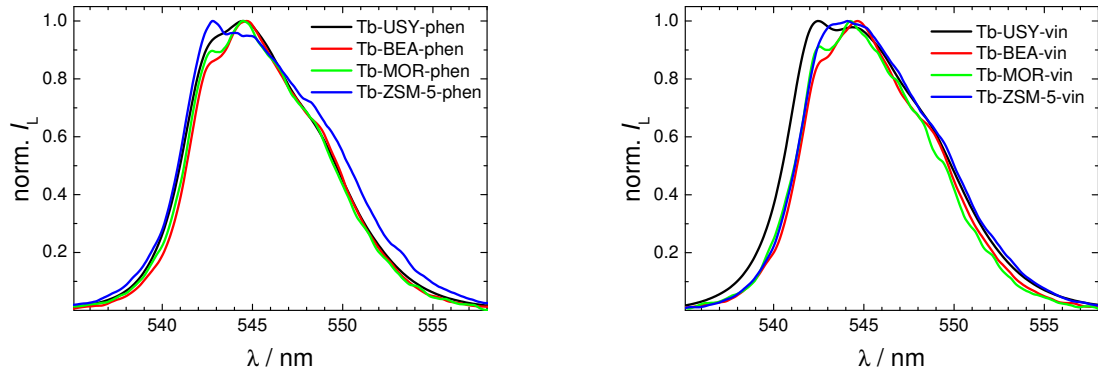


Abb. A.3.: [links] $^5D_4-^7F_5$ -Übergang der Tb-Lumineszenz verschiedener Tb-dotierter Zeolithe mit Phenyl-Oberflächenmodifikation und [rechts] Vinyl-Oberflächenmodifikation; $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$

A.4.1. USY

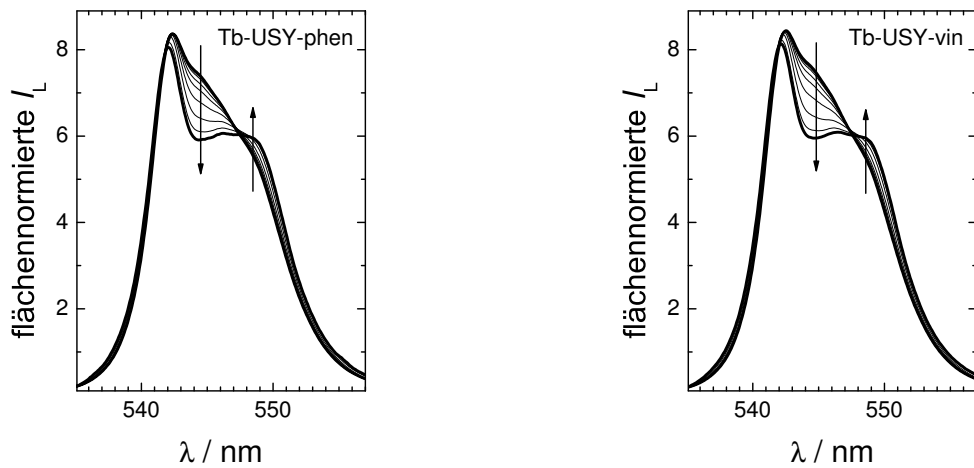


Abb. A.4.: [links] TRANCES von Tb-USY-phen und [rechts] Tb-USY-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$.

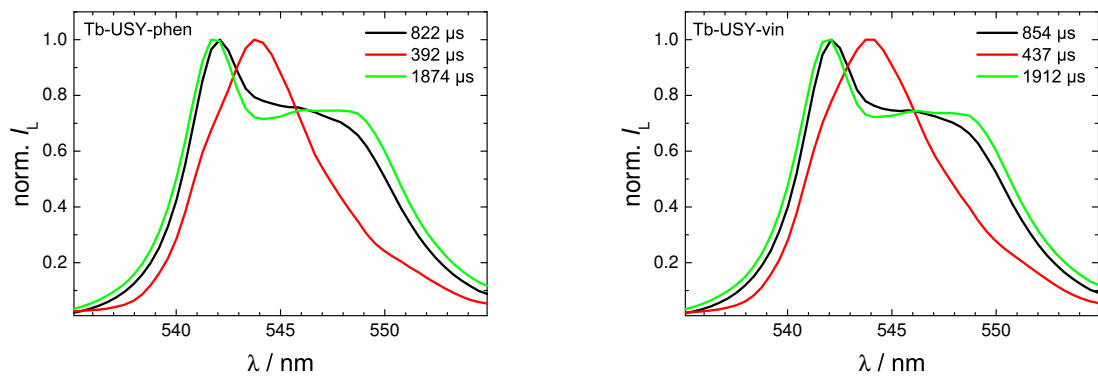


Abb. A.5.: [links] DAS von Tb-USY-phen und [rechts] Tb-USY-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 487 \text{ nm}$.

A.4.2. BEA

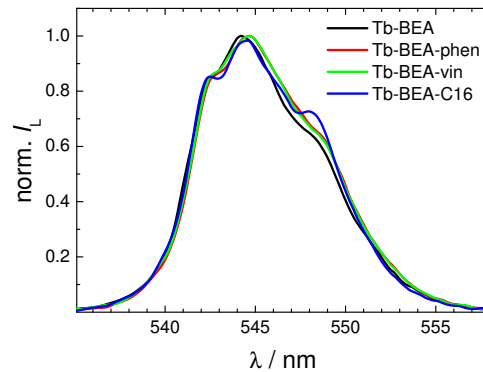


Abb. A.6.: Lumineszenzspektren von Tb-BEA mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die Struktur des Spektrums ist für alle untersuchten BEA-Zeolithe ähnlich. Das Maximum befindet sich zwischen 544 nm und 545 nm und zwei je nach Oberflächenmodifikation mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Schultern bei 542 nm und 548 nm.

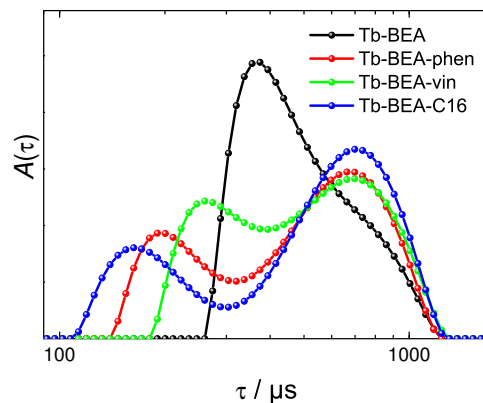


Abb. A.7.: Abklingzeitverteilungen für Tb-dotierte BEA-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die kurze Komponente bei $\approx 30 \mu\text{s}$ wird zugunsten der besseren Darstellbarkeit nicht gezeigt. Für alle BEA-Zeolithe wurde im dargestellten Bereich eine bimodale Verteilung gefunden, die die Ergebnisse der diskreten Anpassung bestätigt: Die mittlere Komponente ($\approx 200 - 400 \mu\text{s}$) verschiebt sich durch die Modifikation zu kürzeren Abklingzeiten. Der Anteil der langen Komponente ($\approx 800 \mu\text{s}$) nimmt auf Kosten der mittleren Komponente zu.

Tab. A.1.: Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Tb-dotierter BEA-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 = 36 \mu\text{s}$ $X_1 / \%$	$\tau_2 = 393 \mu\text{s}$ $X_2 / \%$	$\tau_3 = 882 \mu\text{s}$ $X_3 / \%$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
BEA	2 ± 1	54 ± 4	44 ± 4	602 ± 29
BEA-phen	4 ± 1	41 ± 4	55 ± 4	644 ± 30
BEA-vin	4 ± 1	40 ± 4	56 ± 4	654 ± 28
BEA-C16	3 ± 1	34 ± 4	63 ± 4	693 ± 31

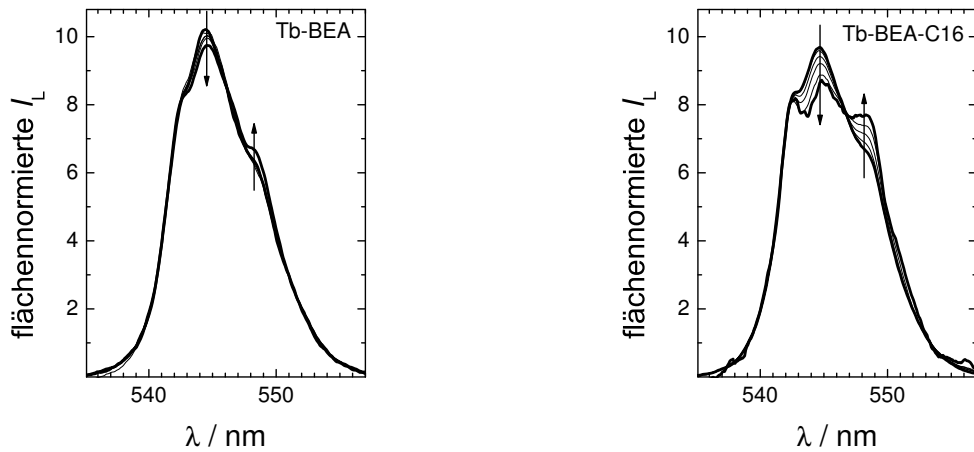


Abb. A.8.: [links] TRANES von Tb-BEA und [rechts] Tb-BEA-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die Änderung der Spektrenform ist für den modifizierten Tb-BEA-C16-Zeolith deutlich stärker, als für den unmodifizierten Tb-BEA-Zeolith. Zu erkennen ist ein isoemissiver Punkt zwischen 546 nm und 547 nm. Zusätzlich findet man einen schwächer ausgeprägten isoemissiven Punkt zwischen 540 nm und 542 nm. Die Abnahme der Intensität bei 544 nm ist auf den Beitrag einer schnell relaxierenden Tb-Spezies zurückzuführen. Die Pfeile zeigen die Veränderung der Spektren mit zunehmender Zeit t an.

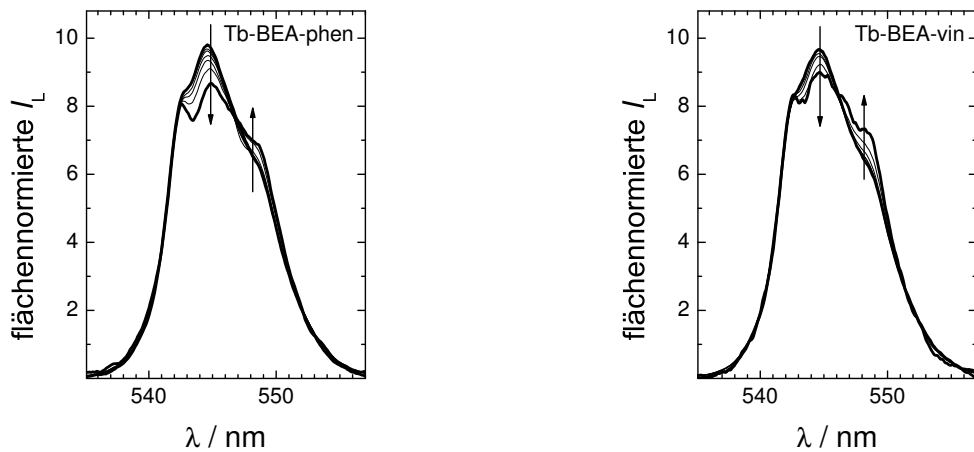


Abb. A.9.: [links] TRANES von Tb-BEA-phen und [rechts] Tb-BEA-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

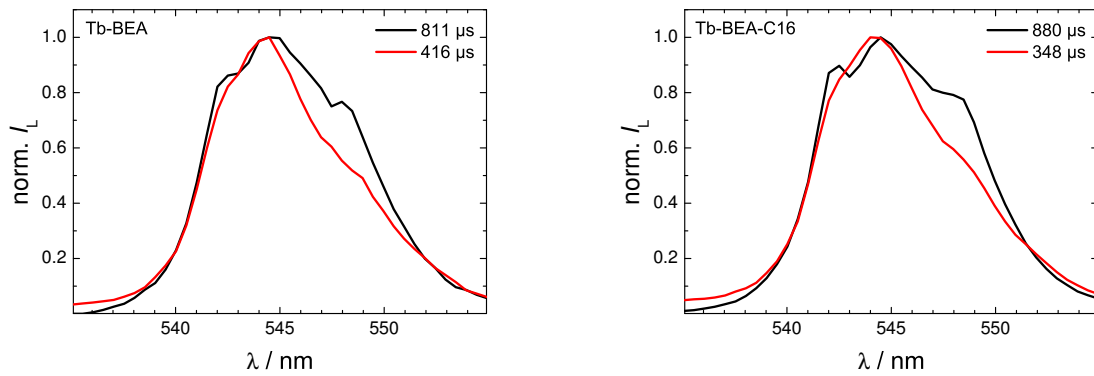


Abb. A.10.: [links] DAS von Tb-BEA und [rechts] Tb-BEA-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert. Die kurze Komponente ($\approx 30 \mu\text{s}$) ist nicht gezeigt. Für die mittlere Komponente ($\approx 330 \mu\text{s} - 420 \mu\text{s}$) wurde ein relativ unstrukturiertes Spektrum mit einer Bande, deren Maximum bei 544 nm liegt, gefunden. Diese Bande ist schmäler als das strukturierte Spektrum der langen Komponente ($\approx 810 \mu\text{s} - 880 \mu\text{s}$).

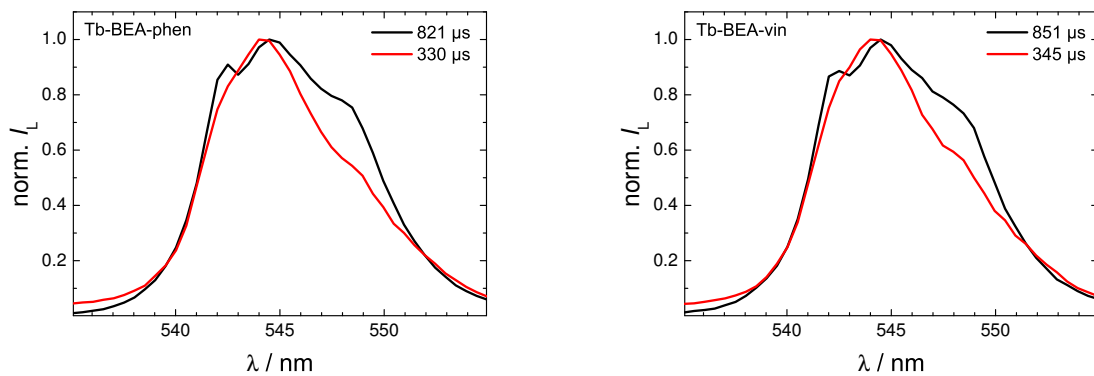


Abb. A.11.: [links] DAS von Tb-BEA-phen und [rechts] Tb-BEA-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

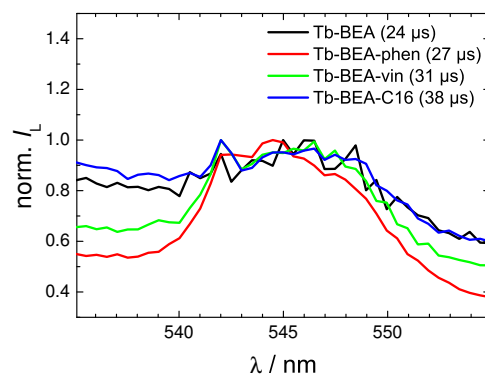


Abb. A.12.: DAS der kurzen Komponenten von Tb-dotierten BEA-Zeolithen; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

A.4.3. MOR

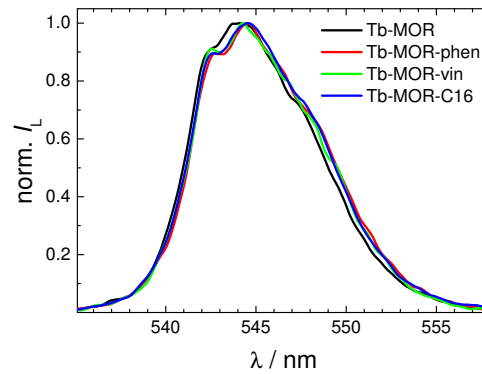


Abb. A.13.: Lumineszenzspektren von Tb-MOR mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die Struktur des Spektrums ist für alle untersuchten MOR-Zeolithe ähnlich. Das Maximum befindet sich zwischen 544 nm und 545 nm und zwei leicht ausgeprägte Schultern bei 542 nm und 548 nm.

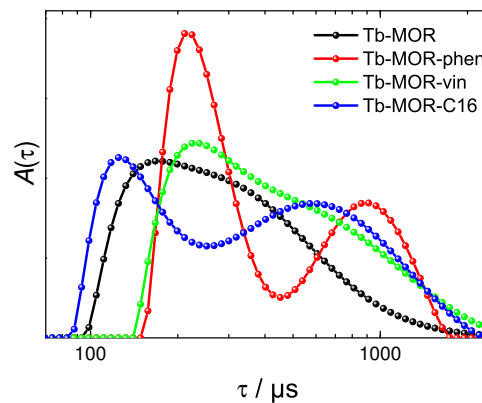


Abb. A.14.: Abklingzeitverteilungen für Tb-dotierte MOR-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die kurzen Komponenten im Bereich von 20 μs bis 30 μs sind zugunsten der besseren Darstellbarkeit nicht gezeigt. Die Verteilungen sind für alle Tb-MOR-Zeolithe im dargestellten Bereich bimodal.

Tab. A.2.: Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Tb-dotierter MOR-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 = 34 \mu\text{s}$	$\tau_2 = 242 \mu\text{s}$	$\tau_3 = 809 \mu\text{s}$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
	$X_1 / \%$	$X_2 / \%$	$X_3 / \%$	
MOR	9 ± 1	40 ± 4	51 ± 5	515 ± 70
MOR-phen	7 ± 1	35 ± 3	58 ± 4	555 ± 66
MOR-vin	6 ± 1	33 ± 3	61 ± 4	575 ± 67
MOR-C16	6 ± 1	33 ± 4	60 ± 4	571 ± 68

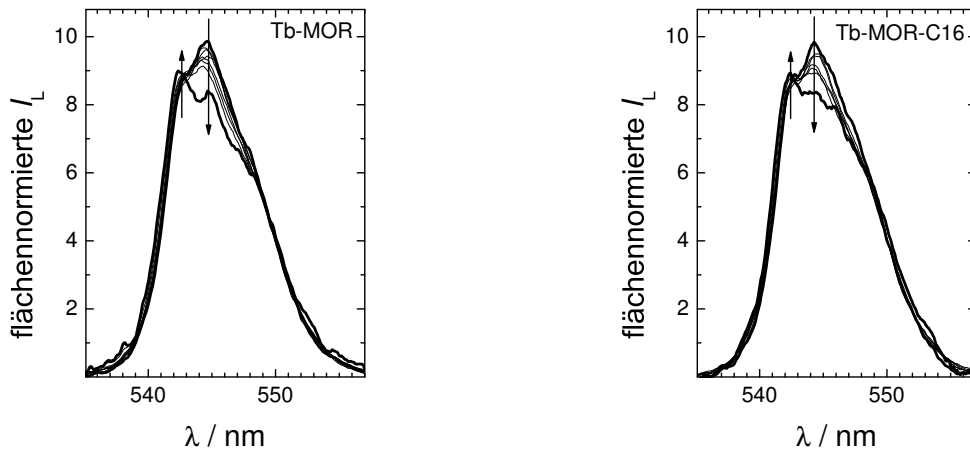


Abb. A.15.: [links] TRANES von Tb-MOR und [rechts] Tb-MOR-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. Es konnte kein eindeutig ausgeprägter isoemissiver Punkt identifiziert werden. Dennoch ist deutlich die Änderung der Spektren mit der Zeit zu erkennen. Auch die Abnahme der Intensität bei 544 nm im Vergleich zum Rest des Spektrums ist wie schon bei Tb-USY- und Tb-BEA-Zeolithen zu beobachten. Die Pfeile zeigen die Veränderung der Spektren mit zunehmender Zeit an.

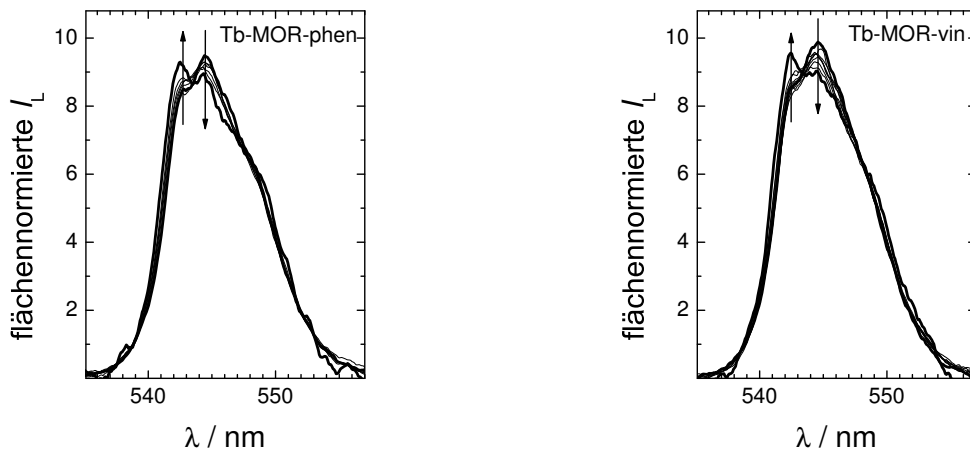


Abb. A.16.: [links] TRANES von Tb-MOR-phen und [rechts] Tb-MOR-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm..

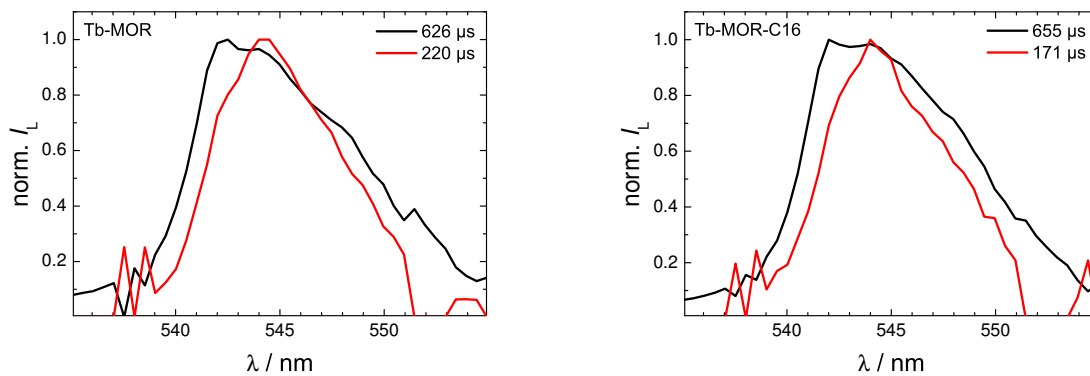


Abb. A.17.: [links] DAS von Tb-MOR und [rechts] Tb-MOR-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

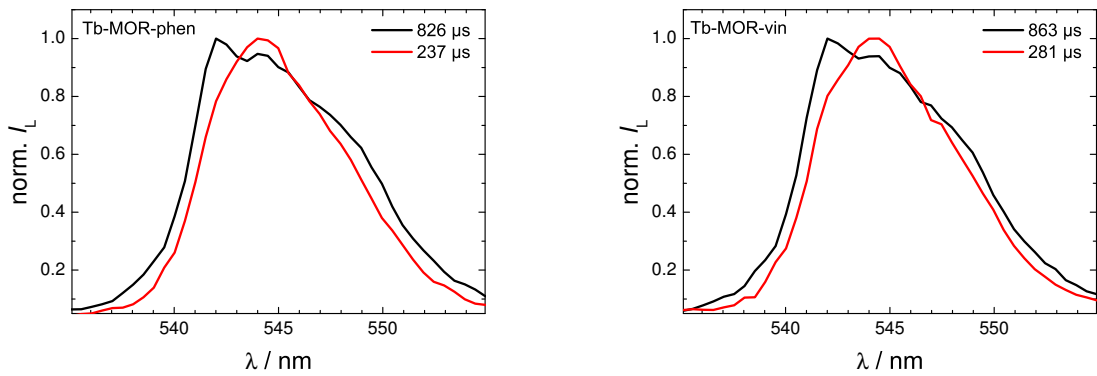


Abb. A.18.: [links] DAS von Tb-MOR-phen und [rechts] Tb-MOR-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

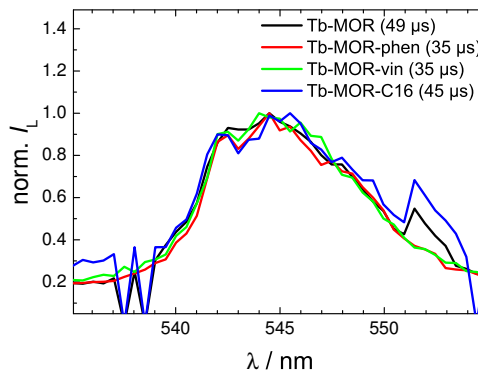


Abb. A.19.: DAS der kurzen Komponenten von Tb-dotierten MOR-Zeolithen; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

A.4.4. ZSM-5

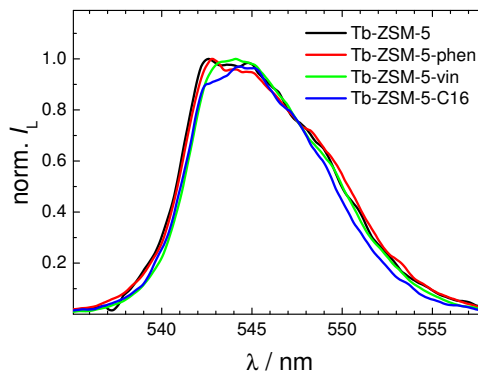


Abb. A.20.: Lumineszenzspektren von Tb-ZSM-5 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen; $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. Die Strukturen der Spektren der einzelnen Tb-ZSM-5-Zeolithe unterscheiden sich leicht. Das Maximum des Spektrums von Tb-ZSM-5 und Tb-ZSM-5-phen befindet sich bei 542 nm. Das Spektrum von Tb-ZSM-5-vin hat sein Maximum bei 544 nm und ist etwas unstrukturierter als das Spektrum von Tb-ZSM-5. Das Spektrum von Tb-ZSM-5-C16 besitzt ein Maximum bei 545 nm und eine Schulter bei 542 nm.

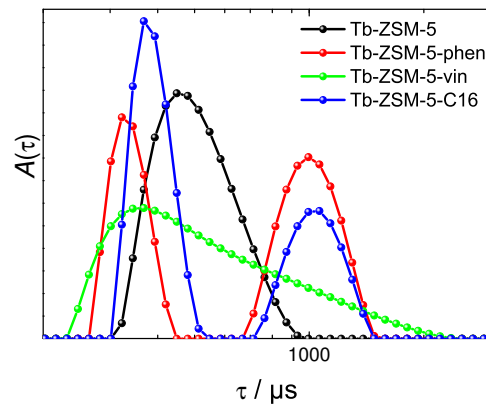


Abb. A.21.: Abklingzeitverteilungen für Tb-dotierte ZSM-5-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die kurze Komponente bei $\approx 30 \mu\text{s}$ wird zugunsten der besseren Darstellbarkeit nicht gezeigt. Für Tb-ZSM-5 wurde im dargestellten Bereich eine monomodale Verteilung gefunden. Im Gegensatz dazu zeigen die oberflächenmodifizierten Tb-ZSM-5-Zeolithe eine bimodale Verteilung. Die Verteilung von Tb-ZSM-5 liegt dabei erwartungsgemäß bei $\approx 500 \mu\text{s}$. Die für die oberflächenmodifizierten Tb-ZSM-5-Zeolithe gefundenen Komponenten befinden sich auch in den nach der diskreten Anpassung erwarteten Bereichen ($\approx 300 \mu\text{s} - 400 \mu\text{s}$ und $\approx 1000 \mu\text{s}$).

Tab. A.3.: Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Tb-dotierter ZSM-5-Zeolithe; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

Zeolith	$\tau_1 = 33 \mu\text{s}$	$\tau_2 = 281 \mu\text{s}$	$\tau_3 = 983 \mu\text{s}$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
	$X_1 / \%$	$X_2 / \%$	$X_3 / \%$	
ZSM-5	7 ± 1	39 ± 4	54 ± 4	640 ± 40
ZSM-5-phen	2 ± 1	14 ± 2	84 ± 2	868 ± 34
ZSM-5-vin	6 ± 1	27 ± 3	67 ± 3	732 ± 36
ZSM-5-C16	4 ± 1	22 ± 3	74 ± 3	793 ± 30

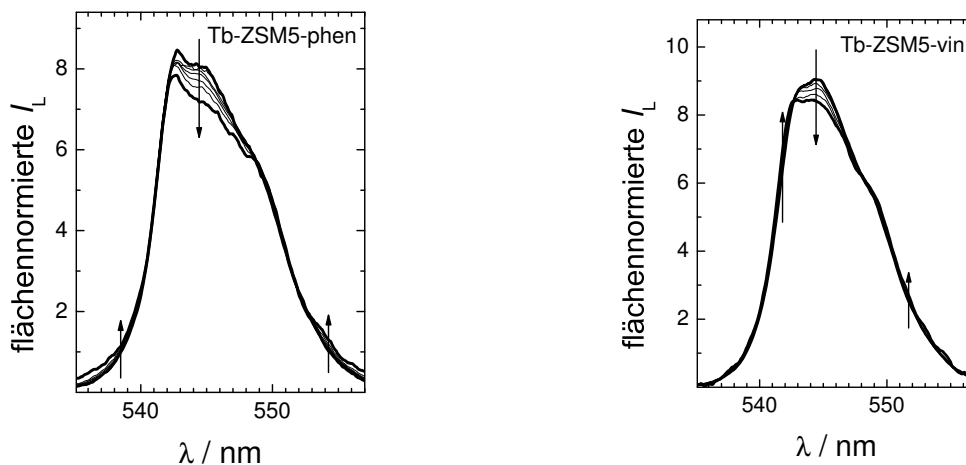


Abb. A.22.: [links] TRANES von Tb-ZSM5-phen und [rechts] Tb-ZSM5-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$..

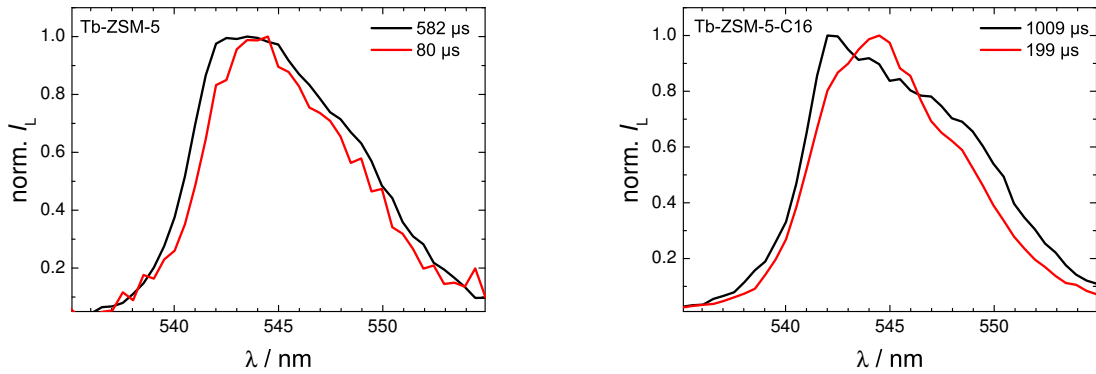


Abb. A.23.: [links] DAS von Tb-ZSM-5 und [rechts] Tb-ZSM-5-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Die Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert. Die kurze Komponente ($\approx 20 \mu\text{s}$) ist nicht gezeigt. Für die mittlere und lange Komponente von Tb-ZSM-5 wurde jeweils ein relativ unstrukturiertes Spektrum gefunden. Der Unterschied zwischen den Spektren der mittleren und langen Komponente ist für Tb-ZSM-5-C16 sehr viel stärker ausgeprägt.

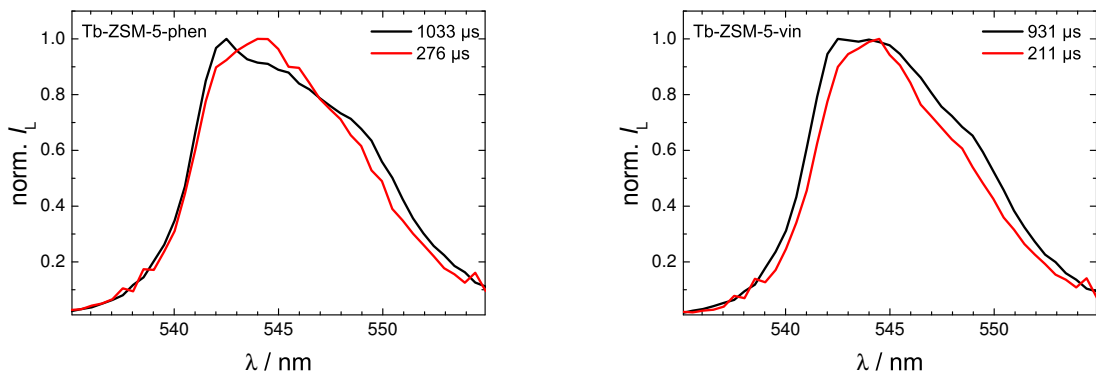


Abb. A.24.: [links] DAS von Tb-ZSM-5-phen und [rechts] Tb-ZSM-5-vin; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

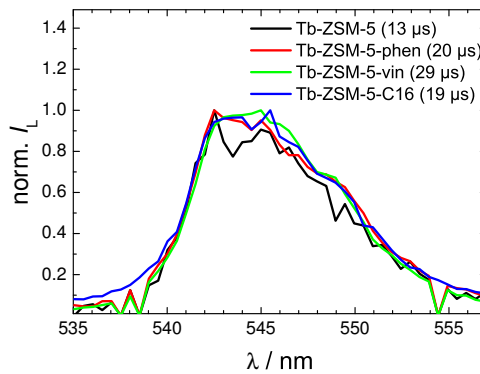


Abb. A.25.: DAS der kurzen Komponenten von Tb-dotierten ZSM-5-Zeolithen; $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$.

A.5. Mikroporös-mesoporöse Hybridmaterialien

A.5.1. Lumineszenzeigenschaften und Speziesanalyse

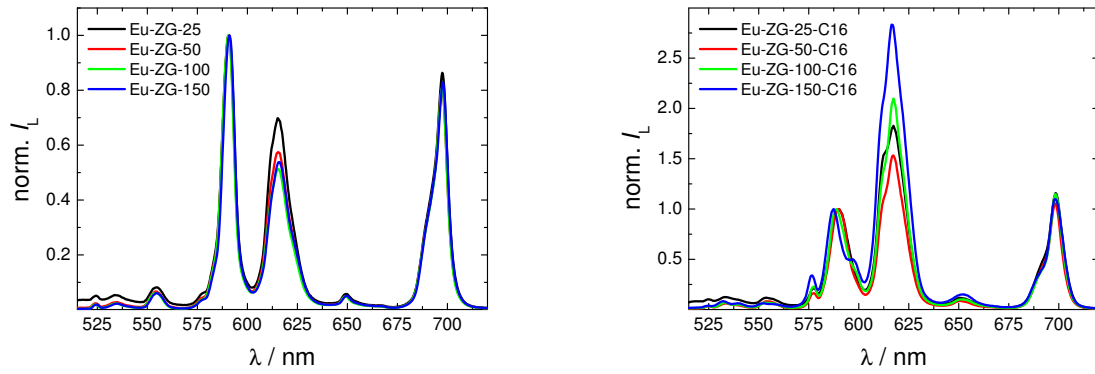


Abb. A.26.: Lumineszenzspektren von [links] Eu-ZG-C16 und [rechts] Eu-ZG-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

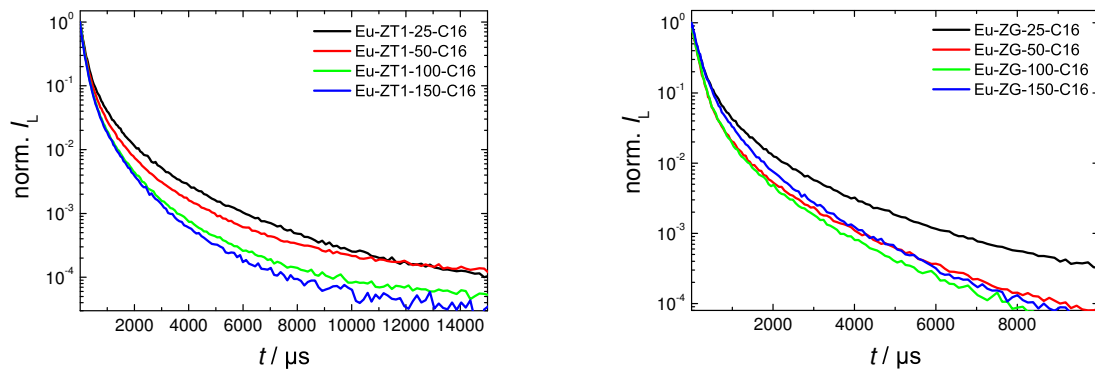


Abb. A.27.: Abklingkurven von [links] Eu-ZT1-C16 und [rechts] Eu-ZG-C16; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

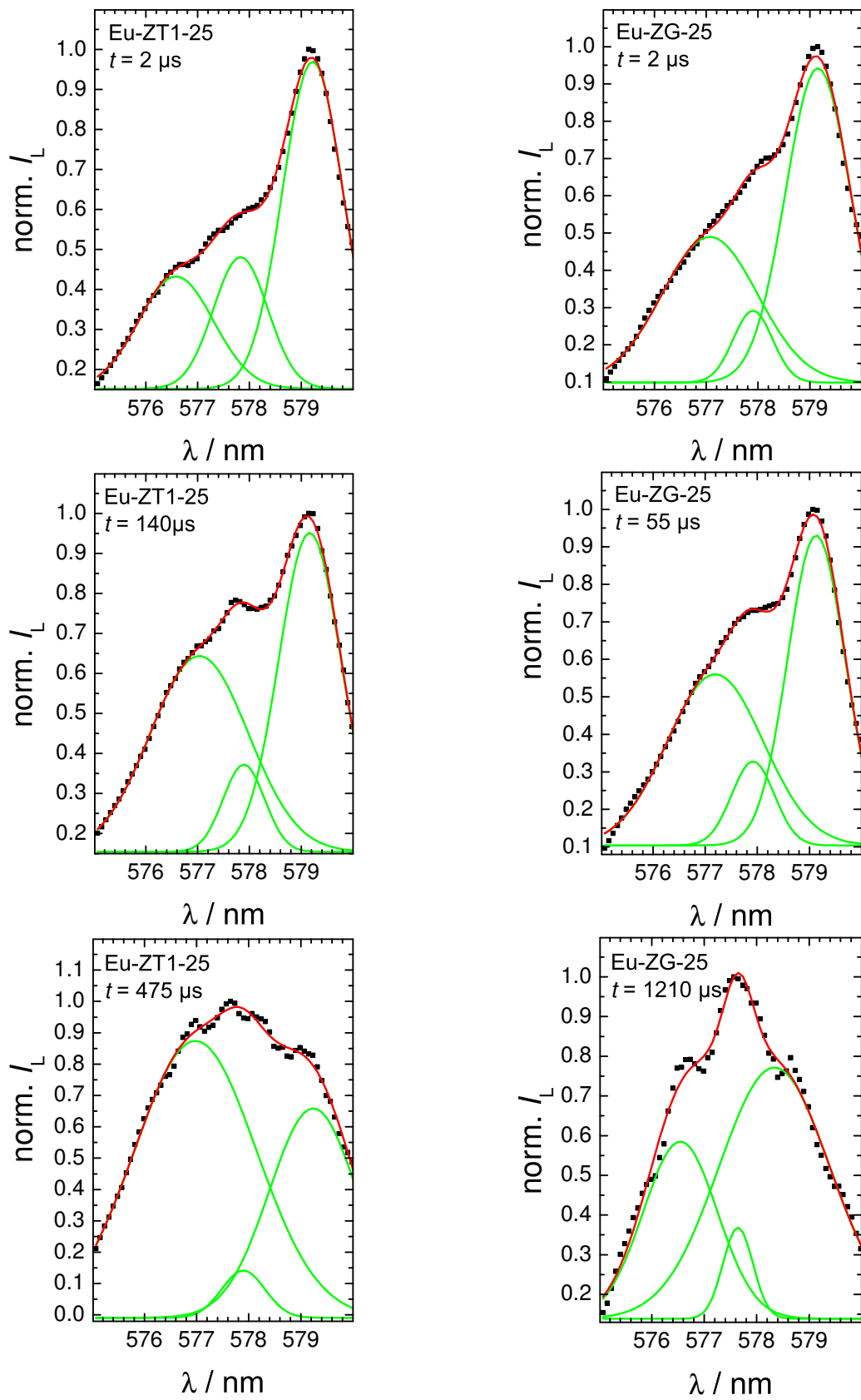


Abb. A.28.: Anpassung der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Lumineszenz; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Tab. A.4.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-ZT1 und Eu-ZT1-C16; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$

Eu-ZT1-	$\tau_1 / \mu\text{s} (X_1 / \%)$	$\tau_2 / \mu\text{s} (X_2 / \%)$	$\tau_3 / \mu\text{s} (X_3 / \%)$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
25	110 (74 ± 3)	401 (16 ± 2)	1612 (10 ± 2)	309 ± 28
50	108 (63 ± 4)	374 (14 ± 3)	1386 (13 ± 2)	346 ± 28
100	111 (71 ± 3)	388 (9 ± 2)	1304 (10 ± 1)	277 ± 21
150	110 (76 ± 3)	416 (7 ± 2)	1305 (7 ± 1)	244 ± 17
25-C16	135 (46 ± 4)	478 (37 ± 4)	1796 (17 ± 2)	547 ± 41
50-C16	132 (52 ± 4)	429 (35 ± 3)	1526 (13 ± 2)	429 ± 30
100-C16	128 (61 ± 4)	396 (29 ± 3)	1321 (10 ± 2)	325 ± 23
150-C16	90 (38 ± 4)	270 (49 ± 4)	1007 (13 ± 2)	303 ± 21

Tab. A.5.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Tb-ZT1 und Tb-ZT1-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$

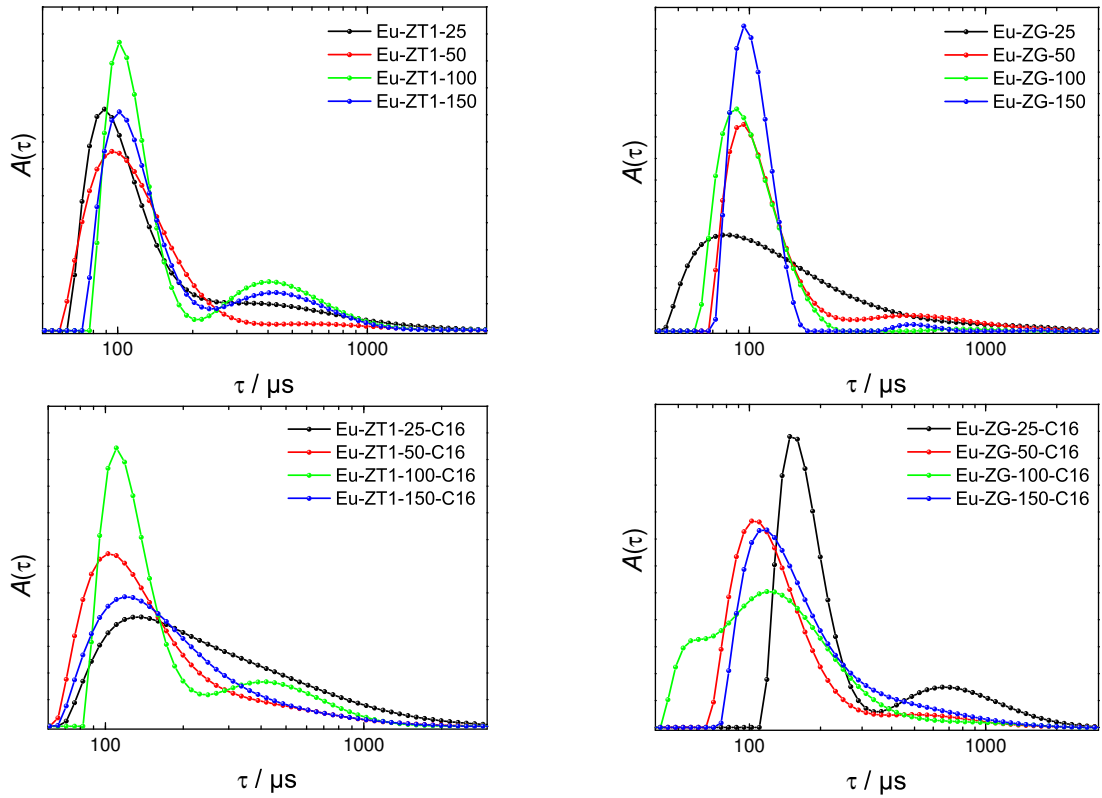
Tb-ZT1-	$\tau_1 / \mu\text{s} (X_1 / \%)$	$\tau_2 / \mu\text{s} (X_2 / \%)$	$\tau_3 / \mu\text{s} (X_3 / \%)$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
25	55 (2 ± 1)	452 (75 ± 3)	1825 (23 ± 3)	758 ± 48
50	84 (3 ± 1)	490 (64 ± 4)	1741 (33 ± 4)	888 ± 55
100	70 (1 ± 1)	469 (66 ± 4)	1656 (33 ± 3)	857 ± 49
150	70 (2 ± 1)	456 (67 ± 4)	1642 (31 ± 3)	813 ± 47
25-C16	109 (20 ± 2)	586 (49 ± 4)	1792 (31 ± 4)	871 ± 62
50-C16	51 (2 ± 1)	536 (60 ± 4)	1479 (38 ± 4)	887 ± 49
100-C16	114 (3 ± 1)	531 (70 ± 4)	1657 (27 ± 4)	825 ± 50
150-C16	36 (1 ± 1)	525 (59 ± 4)	1475 (40 ± 4)	896 ± 48

Tab. A.6.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-ZG und Eu-ZG-C16; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$

Eu-ZG-	$\tau_1 / \mu\text{s} (X_1 / \%)$	$\tau_2 / \mu\text{s} (X_2 / \%)$	$\tau_3 / \mu\text{s} (X_3 / \%)$	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
25	110 (74 ± 3)	411 (16 ± 2)	1608 (10 ± 2)	299 ± 26
50	110 (82 ± 3)	412 (12 ± 2)	1478 (6 ± 1)	229 ± 18
100	110 (88 ± 2)	409 (8 ± 1)	1393 (4 ± 1)	183 ± 14
150	112 (87 ± 2)	401 (9 ± 1)	1337 (4 ± 1)	189 ± 12
25-C16	144 (43 ± 4)	489 (37 ± 4)	1733 (20 ± 3)	592 ± 46
50-C16	126 (59 ± 4)	423 (28 ± 4)	1504 (13 ± 2)	392 ± 32
100-C16	130 (59 ± 4)	413 (30 ± 4)	1383 (11 ± 2)	361 ± 30
150-C16	162 (57 ± 4)	496 (31 ± 4)	1442 (12 ± 2)	415 ± 34

Tab. A.7.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Tb-ZG und Tb-ZG-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$

Tb-ZG-	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\tau_3 / \mu\text{s}$ ($X_3 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
25	43 (2 ± 1)	435 (74 ± 3)	1602 (24 ± 3)	707 ± 42
50	51 (3 ± 1)	384 (72 ± 3)	1568 (25 ± 3)	668 ± 43
100	65 (2 ± 1)	422 (80 ± 3)	1649 (18 ± 3)	630 ± 38
150	39 (1 ± 1)	418 (79 ± 2)	1570 (20 ± 3)	652 ± 37
25-C16	56 (2 ± 1)	503 (66 ± 4)	1418 (33 ± 4)	793 ± 44
50-C16	42 (3 ± 1)	419 (67 ± 4)	1197 (30 ± 4)	638 ± 40
100-C16	48 (3 ± 1)	474 (73 ± 4)	1364 (25 ± 4)	682 ± 40
150-C16	38 (2 ± 1)	458 (71 ± 4)	1277 (27 ± 4)	672 ± 41

**Abb. A.29.:** Abklingzeitverteilungen von [links] Eu-ZT1(-C16) und [rechts] Eu-ZG(-C16); ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

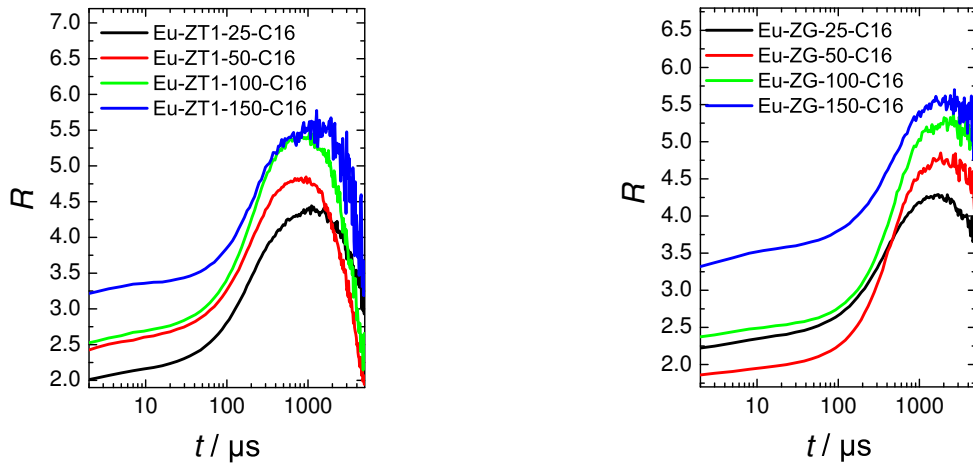


Abb. A.30.: Asymmetrieverhältnis R von [links] Eu-ZT1 und [rechts] Eu-ZG; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

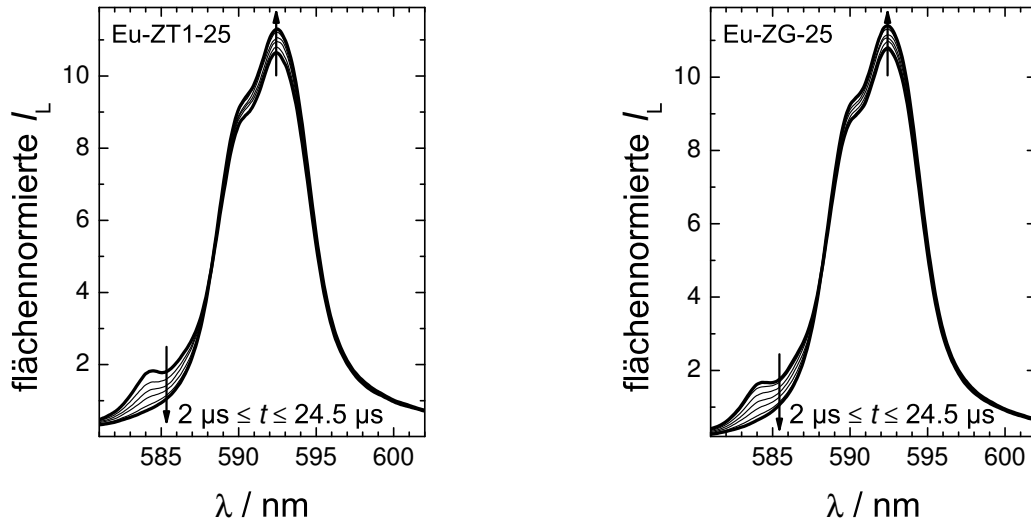


Abb. A.31.: TRANES von [links] Eu-ZT1-25 und [rechts] Eu-ZG-25; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

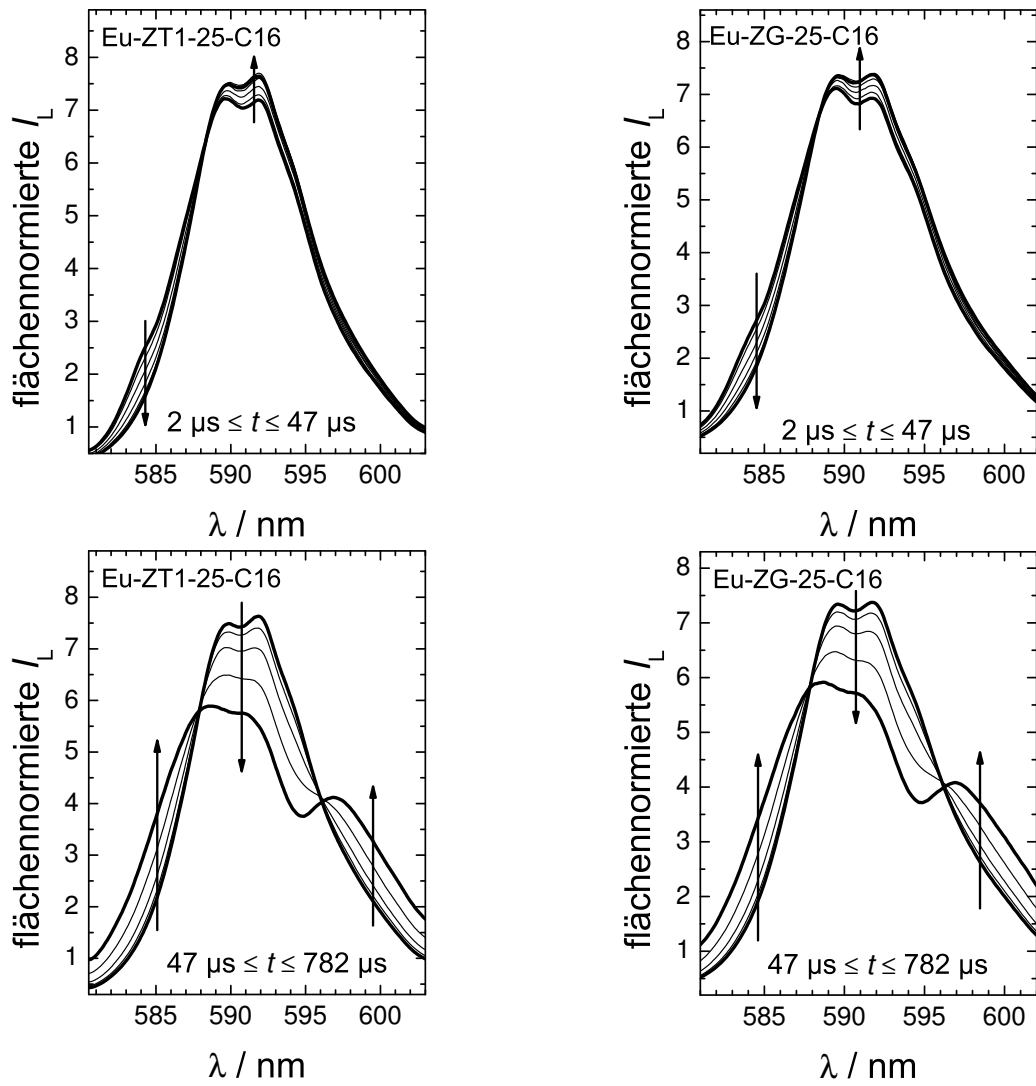


Abb. A.32.: TRAFES von [links] Eu-ZT1-25-C16 und [rechts] Eu-ZG-25-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

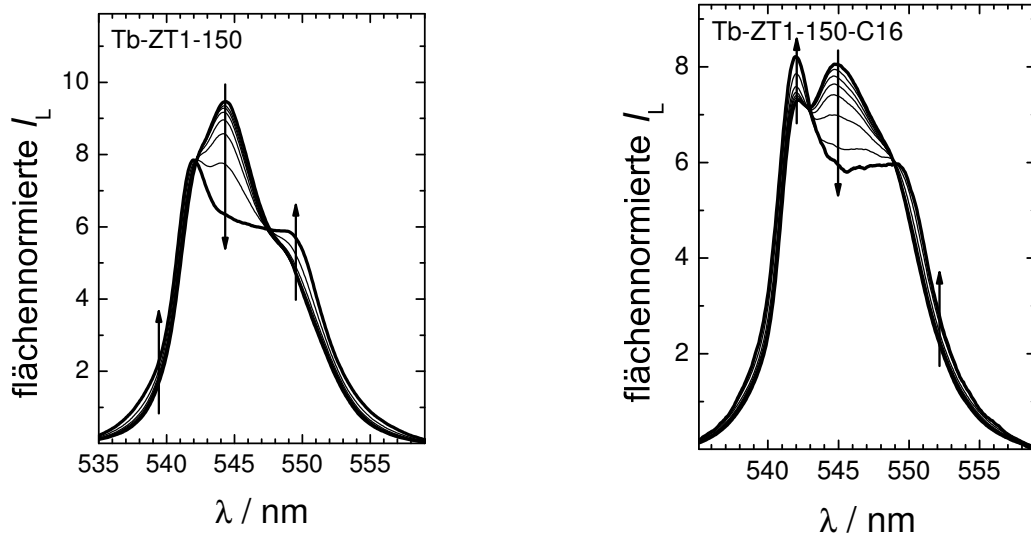


Abb. A.33.: TRANES von [links] Tb-ZT1-150 und [rechts] Tb-ZT1-150-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$.

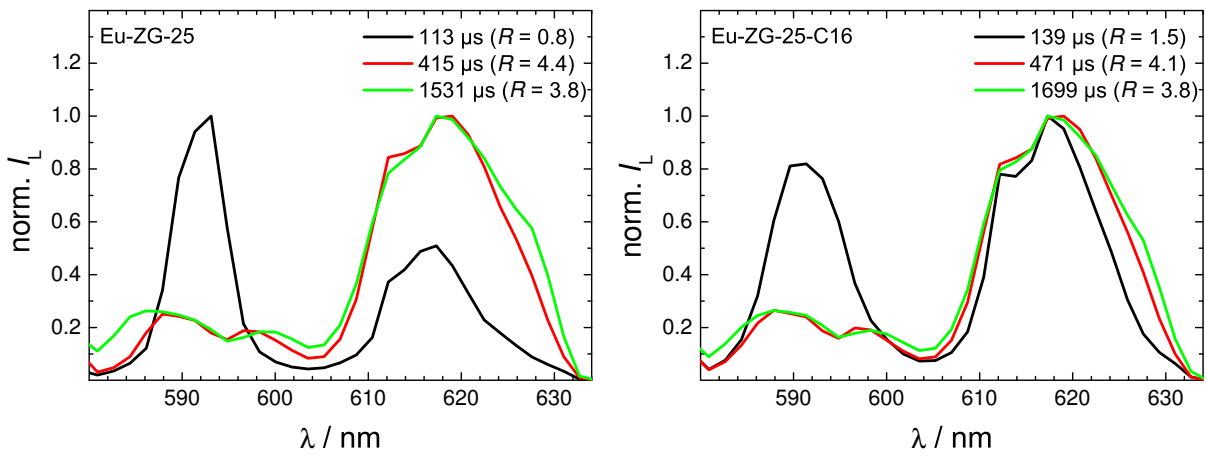


Abb. A.34.: DAS von [links] Eu-ZG-25 und [rechts] Eu-ZG-25-C16; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

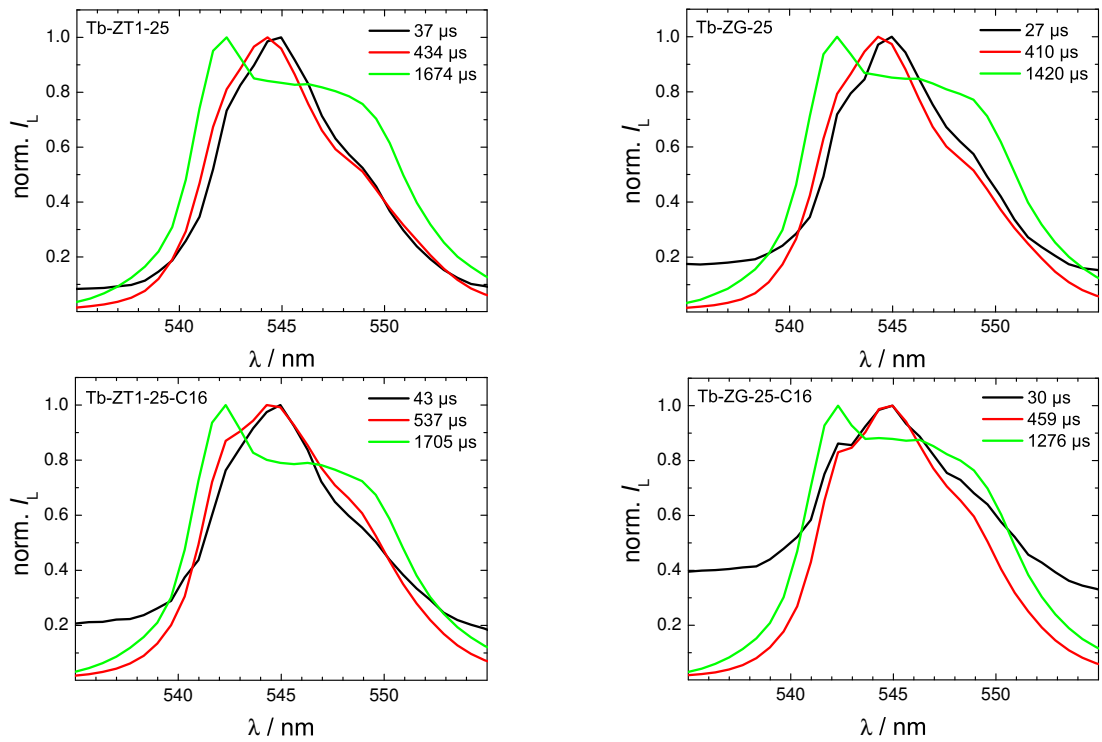


Abb. A.35.: DAS von [links] Tb-ZT1-25(-C16) und [rechts] Tb-ZG-25(-C16); $\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$.

A.5.2. Einfluss des Si/Al-Verhältnisses und der Oberflächenmodifikation

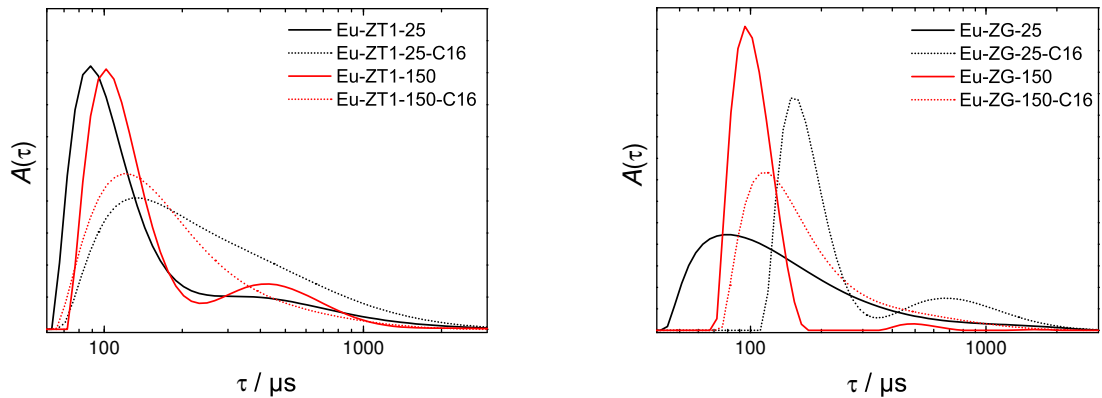


Abb. A.36.: Abklingzeitverteilungen von [links] Eu-ZT1(-C16) und [rechts] Eu-ZG(-C16); $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

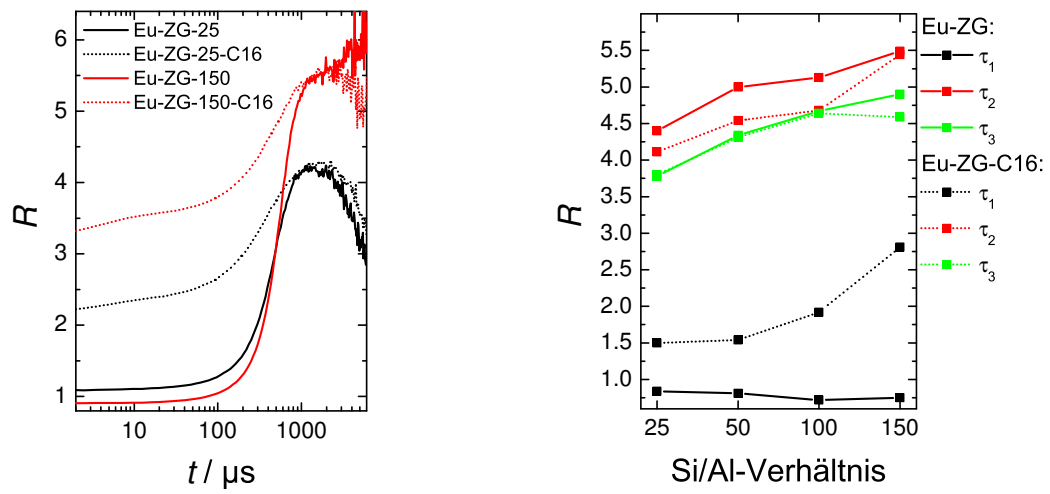


Abb. A.37.: Asymmetrieverhältnisse von Eu-ZG(-C16); $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

A.6. Silikamonolithe

A.6.1. Unmodifizierte Silikamonolithe

A.6.1.1. Feuchte Silikamonolithe

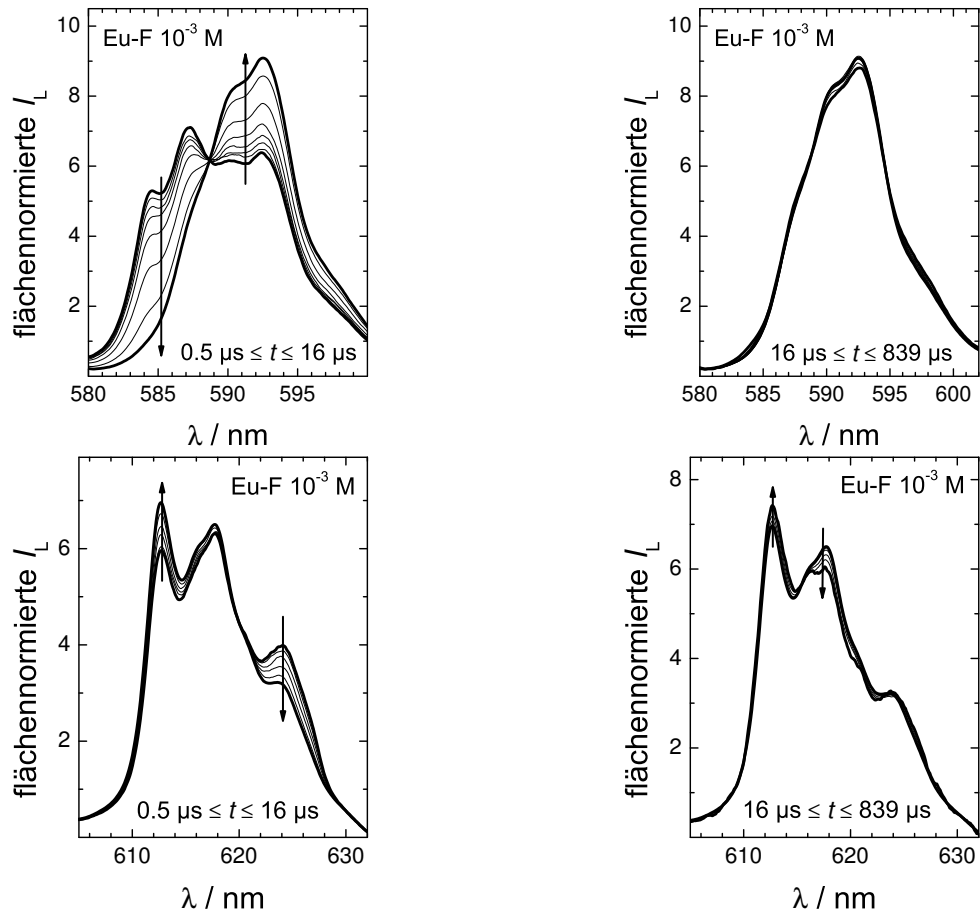
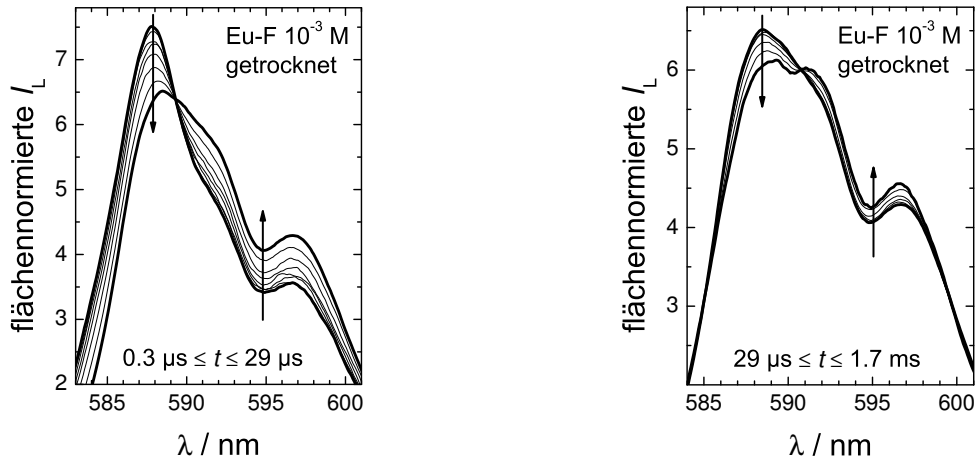
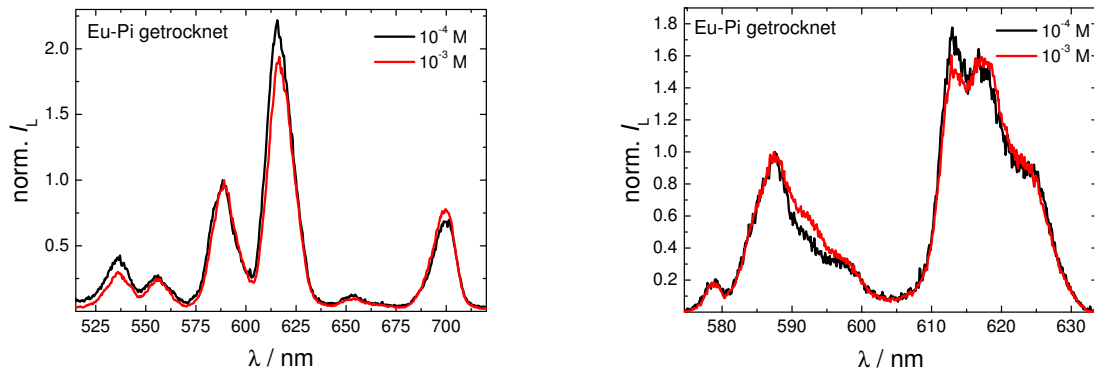
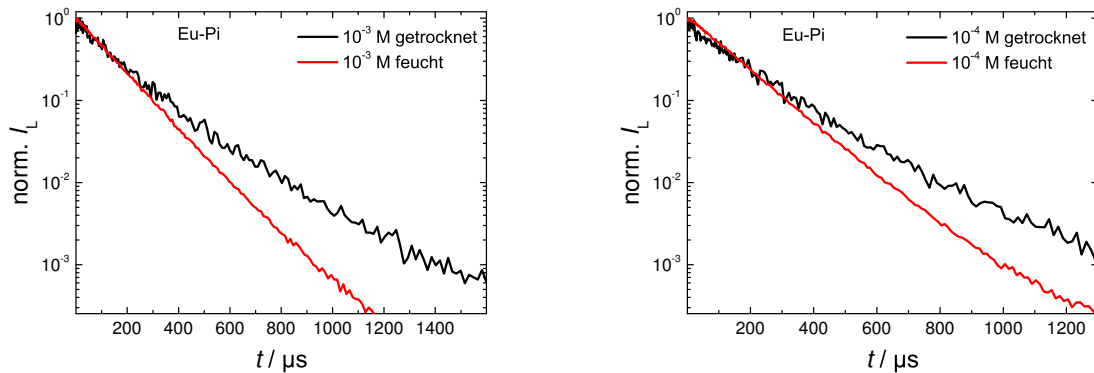


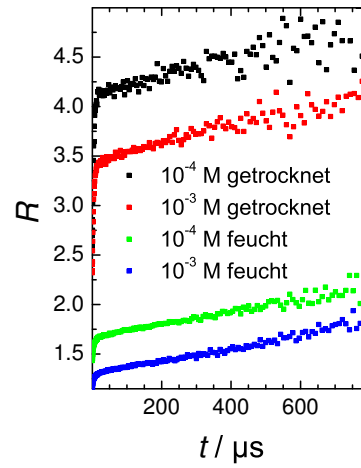
Abb. A.38.: TRAFES von $\text{Eu-F } 10^{-3} \text{ M}$; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

A.6.1.2. Getrocknete Silikamonolithe

Abb. A.39.: TRANES von Eu-F 10^{-3} M; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.Abb. A.40.: Lumineszenzspektren von getrocknetem Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.Abb. A.41.: Lumineszenzabklingkurven von getrocknetem Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

Tab. A.8.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von getrocknetem Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$

$c_{\text{Eu}^{3+}} / \text{M}$	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
10^{-3}	144 (76 ± 16)	291 (24 ± 16)	179 ± 26
10^{-4}	154 (82 ± 17)	384 (18 ± 17)	181 ± 28

**Abb. A.42.:** Asymmetrieverhältnis R von getrocknetem Eu-Pi; $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

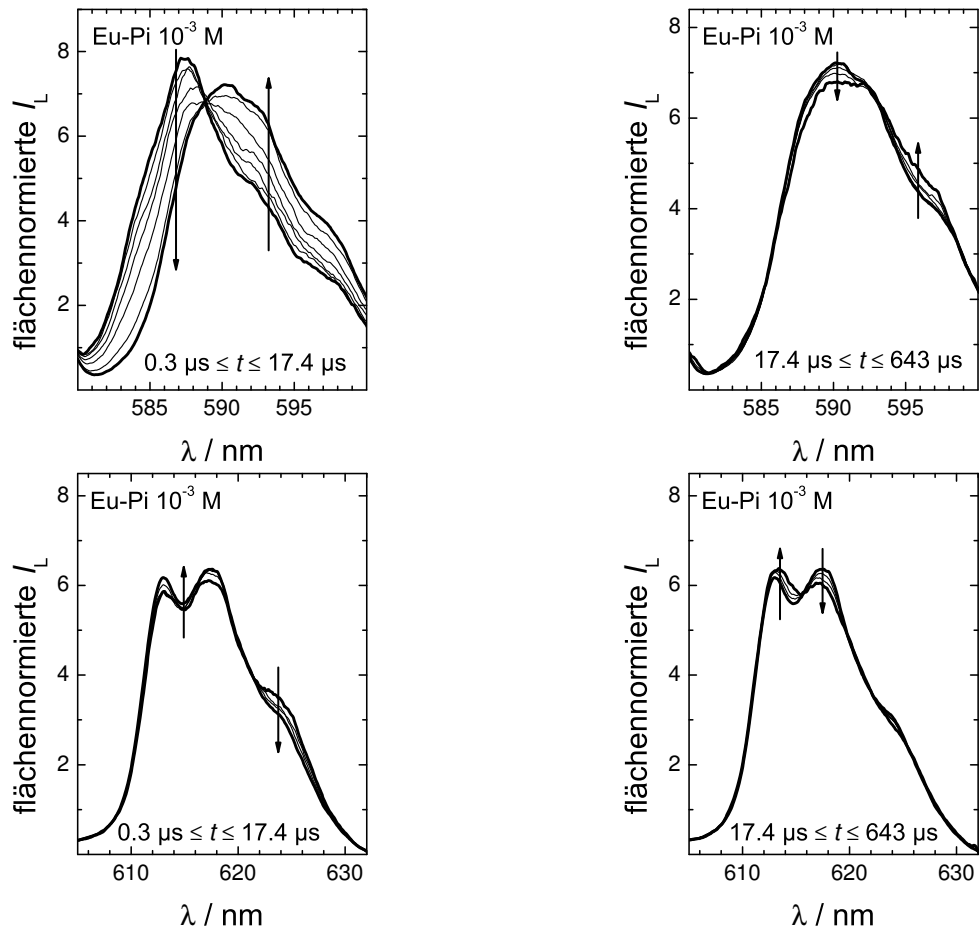


Abb. A.43.: TRAFES von getrocknetem Eu-Pi 10^{-3} M; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

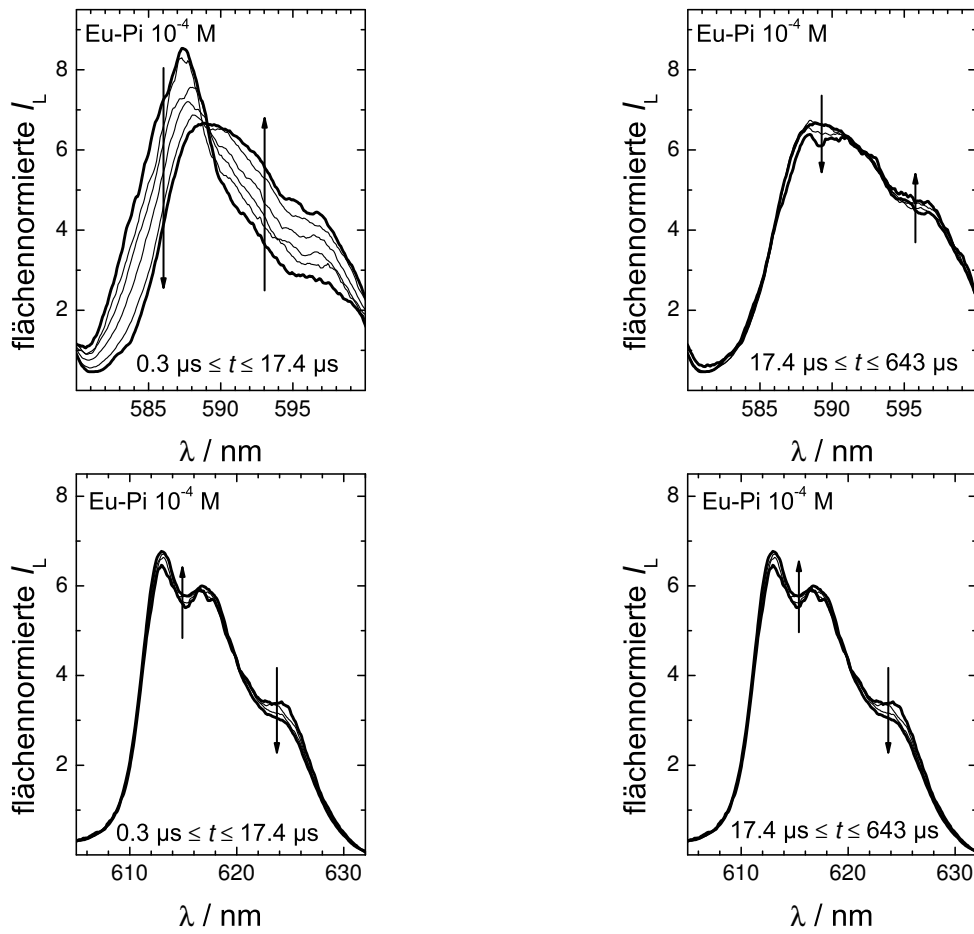


Abb. A.44.: TRANES von getrocknetem Eu-Pi 10^{-4} M; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

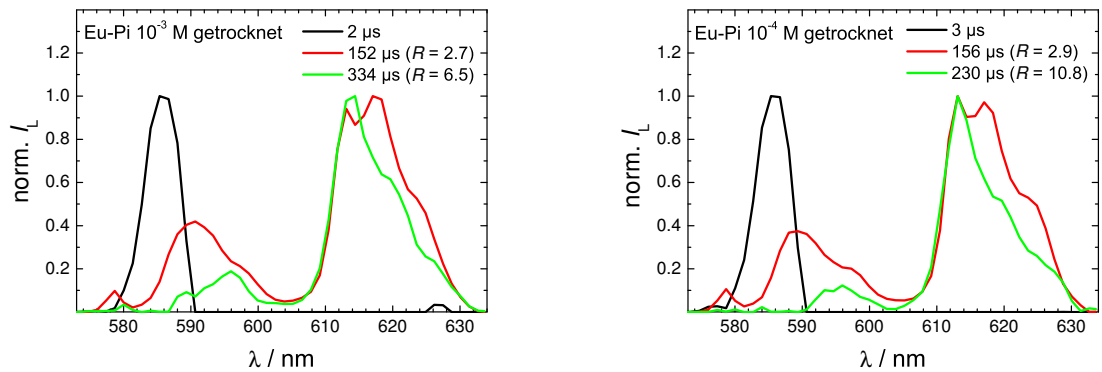


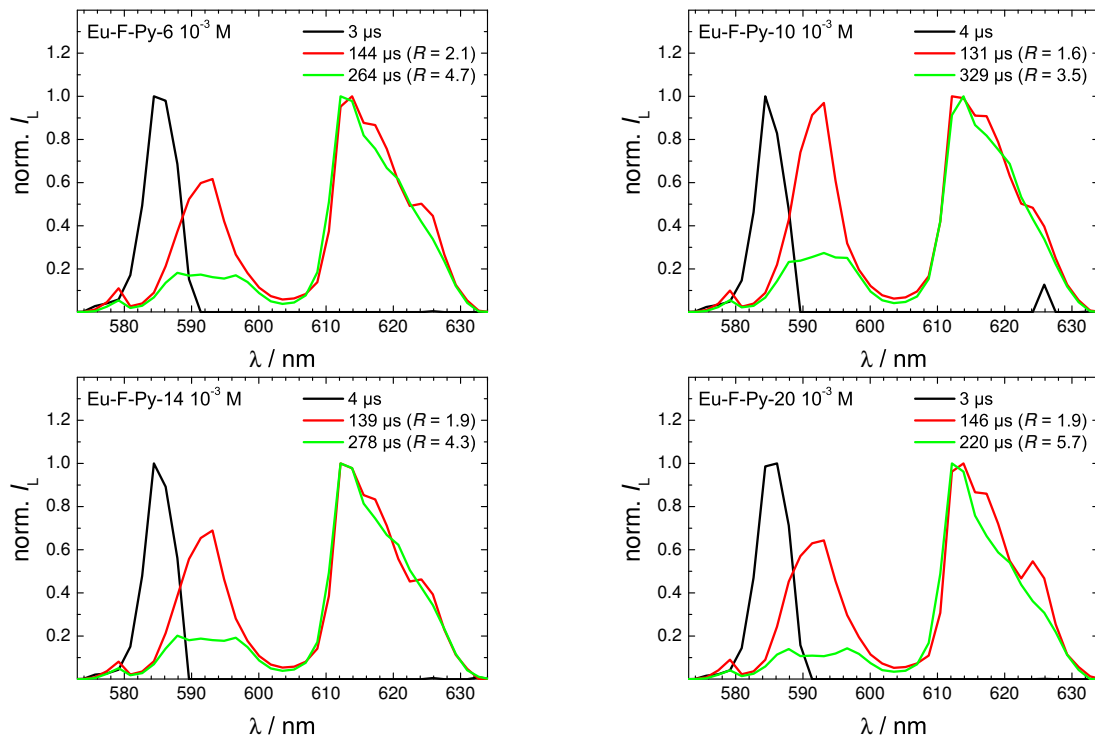
Abb. A.45.: DAS von getrocknetem Eu-Pi 10^{-4} M; $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm.

A.6.2. Modifizierte Silikamonolithe

A.6.2.1. Modifikation Py

Tab. A.9.: Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Py, $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$

	$\tau_1 / \mu\text{s}$ ($X_1 / \%$)	$\tau_2 / \mu\text{s}$ ($X_2 / \%$)	$\tau_3 / \mu\text{s}$ ($X_3 / \%$)	$\langle \tau \rangle / \mu\text{s}$
Py-20	4 (1 ± 1)	143 (60 ± 5)	257 (39 ± 5)	186 ± 8
Py-18	5 (1 ± 1)	138 (62 ± 5)	267 (37 ± 5)	184 ± 9
Py-14	10 (1 ± 1)	140 (57 ± 5)	304 (42 ± 5)	208 ± 11
Py-10	84 (4 ± 2)	165 (60 ± 6)	396 (36 ± 6)	244 ± 17
Py-8	12 (1 ± 1)	119 (43 ± 4)	362 (56 ± 4)	253 ± 14
Py-6	4 (1 ± 1)	122 (29 ± 5)	261 (70 ± 5)	219 ± 10

**Abb. A.46.:** DAS von Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

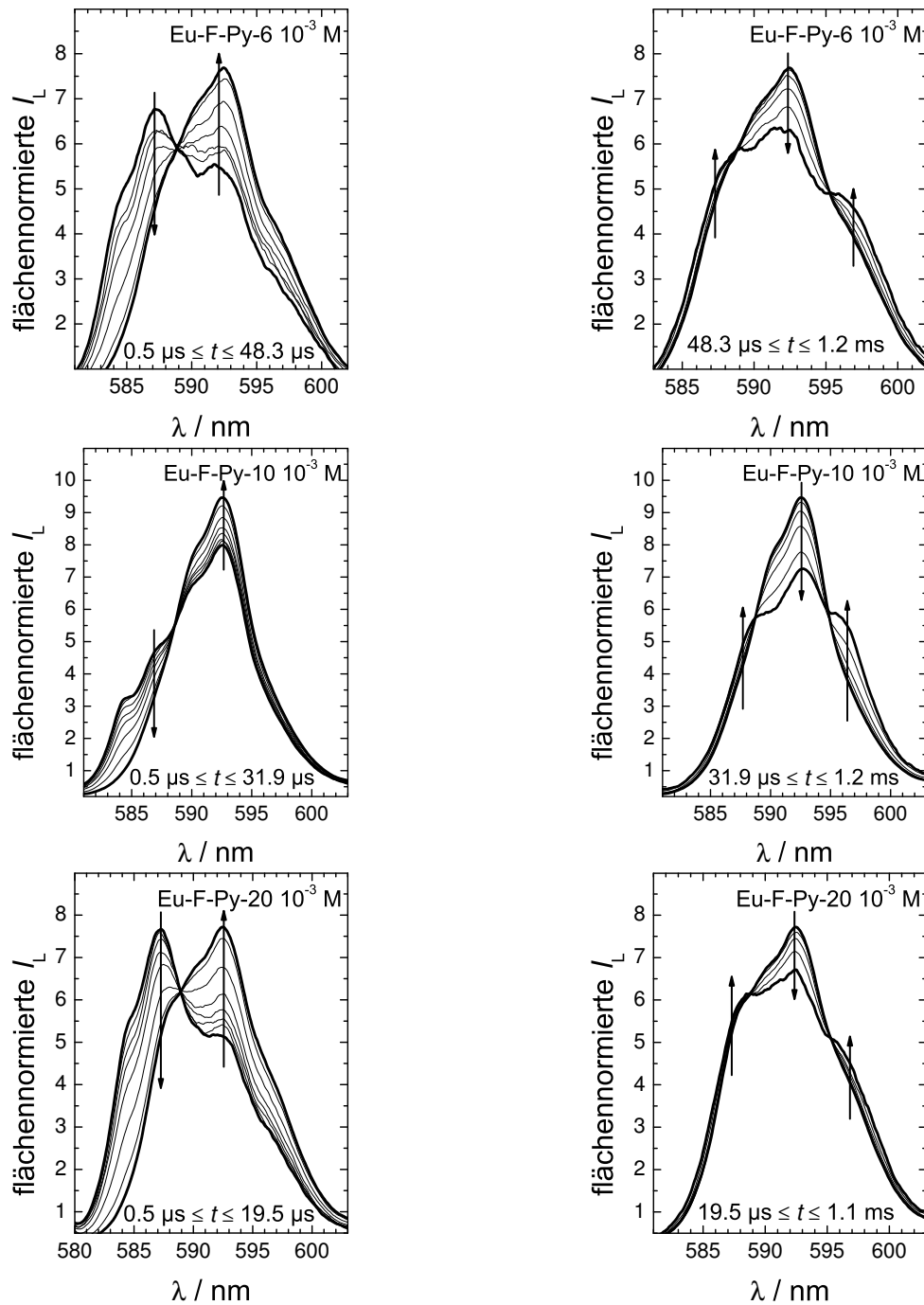


Abb. A.47.: TRAFES von Eu-F-Py; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Die Pfeile geben die Änderungen der Spektren mit der Zeit t an.

A.6.2.2. Modifikation Am

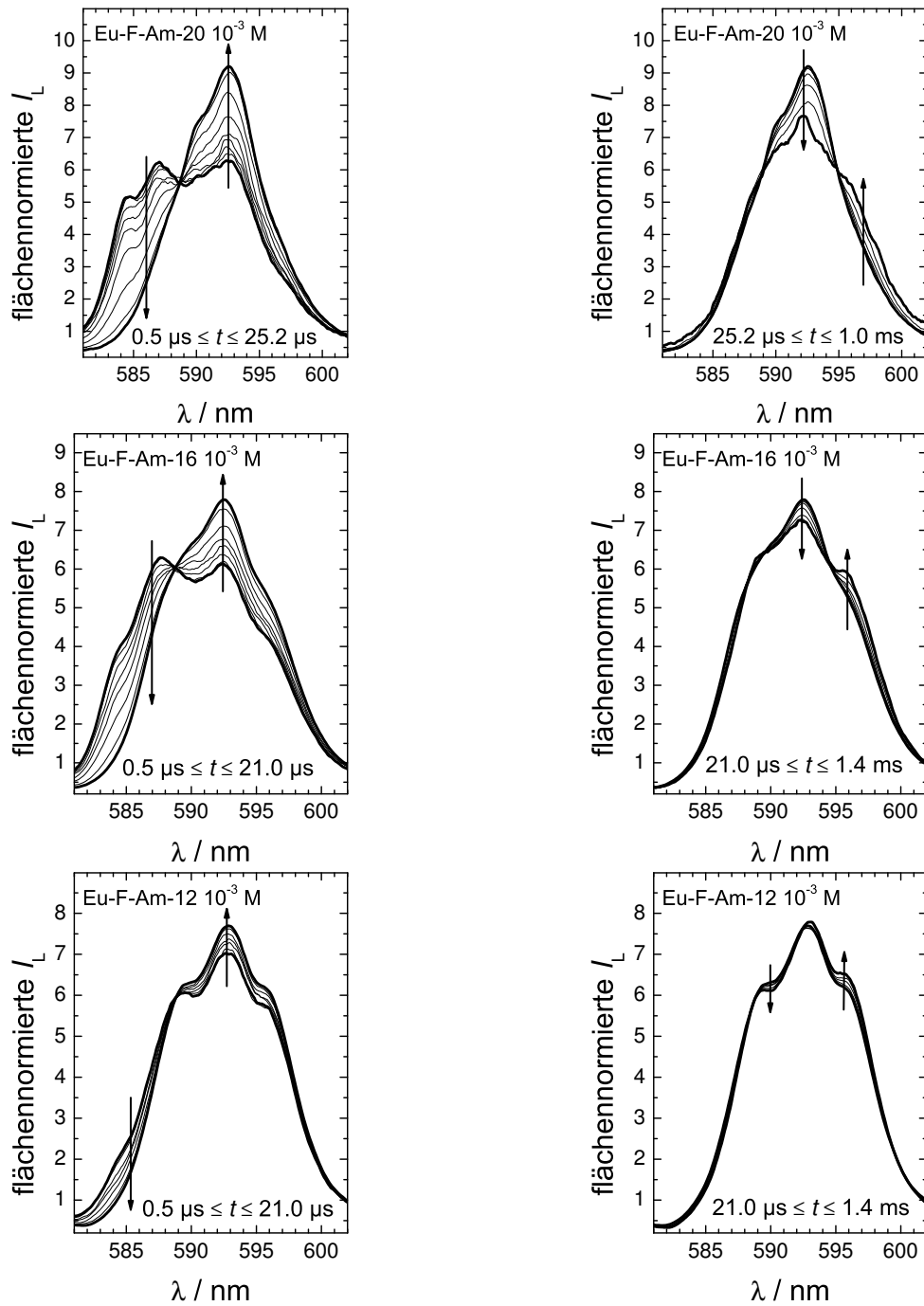


Abb. A.48.: TRANES von Eu-F-Am; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Die Pfeile geben die Änderungen der Spektren mit der Zeit t an.

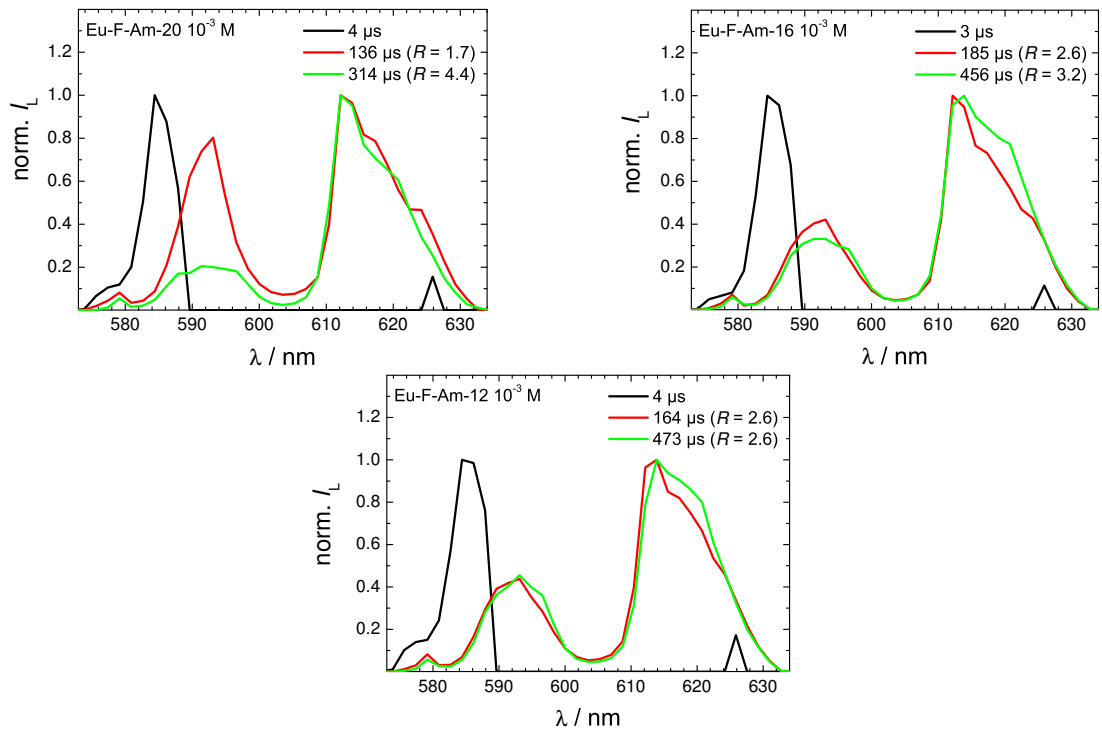


Abb. A.49.: DAS von Eu-F-Am; $c_{\text{Eu}^{3+}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.

B

Abbildungsverzeichnis

2.1. Verschiedene Zeolith-Bausteine	29
2.2. Struktur von FAU	30
2.3. Struktur von BEA	31
2.4. Struktur von MOR	31
2.5. Struktur von MFI	32
2.6. Verknüpfungsmöglichkeiten von <i>nanoslabs</i>	33
2.7. Termschema von Europium(III)	35
2.8. Anregungs- und Emissionspektren von Eu(III) und Tb(III) in Wasser	36
3.1. Schematische Darstellung des Boxcar-Verfahrens	44
3.2. Experimenteller Aufbau	46
3.3. Feststoffprobenhalter	47
3.4. Modell für die Betrachtung von TRANES	49
3.5. Aufbringen organischer Gruppen auf die Zeolithoberfläche.	54
3.6. Synthese unmodifizierter Silikamonolithe	58
3.7. Synthetisierter Silikamonolith	59
3.8. Synthese modifizierter Silikamonolithe	60
3.9. TEM-Aufnahmen von Monolith F und Pi	60
4.1. Repräsentatives Terbium-Lumineszenzspektrum für Terbium-dotierte Zeolithe	64
4.2. $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergang der Terbium-Lumineszenz verschiedener Terbium-dotierter Zeolithe ohne Oberflächenmodifikation und mit C16-Oberflächenmodifikation	64
4.3. Lumineszenzabklingkurven der Terbium-Lumineszenz verschiedener Terbium-dotierter Zeolithe ohne Oberflächenmodifikation und mit C16-Oberflächenmodifikation	65
4.4. Lumineszenzspektren von Tb-USY mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen	66

4.5. Einfluss der Oberflächenmodifikation auf das Abklingverhalten von Terbium-dotiertem USY-Zeolith	66
4.6. Abklingzeitverteilungen für Terbium-dotierte USY-Zeolithe	67
4.7. TRANES von Tb-USY und Tb-USY-C16	69
4.8. DAS von Tb-USY und Tb-USY-C16	69
4.9. Lumineszenzabklingkurven von Tb-BEA, Tb-MOR und Tb-ZSM-5	73
4.10. TRANES von Tb-ZSM-5 und Tb-ZSM-5-C16	75
4.11. Schematische Darstellung der möglichen Aufenthaltsorte von Terbium(III)-Ionen in Zeolithen	79
4.12. Schutz eines Zeolithen vor eindringender Feuchtigkeit durch Oberflächenmodifikationen	81
4.13. Lumineszenzspektren von Eu-ZT1 und Eu-ZT1-C16, niedrige Auflösung	83
4.14. Zeitliche Evolution der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Lumineszenz von Eu-ZT1-25 und Eu-ZG-25	84
4.15. Totales Lumineszenzspektrum von Eu-ZT1-50-C16	85
4.16. Abklingkurven von Eu-ZT1 und Eu-ZG	86
4.17. Asymmetrieverhältnis R von Eu-ZT1 und Eu-ZG	87
4.18. TRANES von Eu-ZT1-25 und Eu-ZG-25	87
4.19. TRANES von Eu-ZT1-25-C16 und Eu-ZG-25-C16	88
4.20. DAS von Eu-ZT1-25 und Eu-ZT1-25-C16	89
4.21. Koordinationszahl N_{H_2O} von Eu-ZT1(-C16) und Eu-ZG(-C16)	89
4.22. Lumineszenzspektren, Abklingzeiten und das Asymmetrieverhältnis R von Eu-ZT1-50 bei 77 K	90
4.23. Abklingkurven von Eu-ZT1(-C16) und Eu-ZG(-C16)	91
4.24. Mittlere Abklingzeiten von Eu-ZT1(-C16) und Eu-ZG(-C16)	92
4.25. Abklingzeiten der einzelnen Anpassungskomponenten für Eu-ZT1 und Eu-ZG	93
4.26. Parameter der globalen Anpassung für Eu-ZT1(-C16) und Eu-ZG(-C16)	93
4.27. Asymmetrieverhältnisse von Eu-ZT1(-C16)	94
4.28. Lumineszenzspektren von Eu-F und Eu-Pi, niedrige Auflösung	97
4.29. Lumineszenzspektren von Eu-F und Eu-Pi, hohe Auflösung	98
4.30. Lumineszenzabklingkurven von Eu-F und Eu-Pi	98
4.31. Abklingzeiten von Eu-F und Eu-Pi	99
4.32. Zeitliche Entwicklung des Asymmetrieverhältnisses R für Eu-F und Eu-Pi	100
4.33. TRANES von Eu-F bei verschiedenen Eu-Konzentrationen	102
4.34. TRANES von Eu-F bei verschiedenen Eu-Konzentrationen	103
4.35. TRANES von Tb-F bei verschiedenen Tb-Konzentrationen	104
4.36. Cross-Relaxation zwischen zwei Europiumionen	105
4.37. Anstieg der 5D_0 -Lumineszenz bei kurzen Zeiten	105
4.38. Abklingzeit τ und r_{DA} in Abhängigkeit des Nd/Eu-Verhältnisses für Eu-La-Nd-F und -Pi	106
4.39. Verteilung von Europiumionen in Silikamonolithen	108
4.40. Lumineszenzspektren von getrockneten Eu-F-Monolithen	109
4.41. Lumineszenzabklingkurven und Abklingzeiten von getrocknetem Eu-F	110
4.42. Parameter der globalen Anpassung für getrocknetes Eu-F	110
4.43. Asymmetrieverhältnis R von getrocknetem Eu-F	112

4.44. TRANES von getrocknetem Eu-F	113
4.45. DAS von getrocknetem Eu-F	114
4.46. Abklingzeit τ und Abstand r_{DA} in Abhängigkeit des Nd/Eu-Verhältnisses für getrocknetes Eu-La-Nd-F und -Pi	116
4.47. Verteilung von Europiumionen in Silikamonolithen	118
4.48. Oberflächenmodifikation Py	119
4.49. Lumineszenzspektren von Eu-F-Py	119
4.50. Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Py	120
4.51. Mittlere Abklingzeiten $\langle\tau\rangle$ von Eu-F-Py	120
4.52. Asymmetrieverhältnis R für Eu-F-Py	121
4.53. Vergleich der Abklingzeiten aus der diskreten Anpassung und der Berechnung der DAS und Asymmetrieverhältnisse R für die verschiedenen Abklingkomponenten von Eu-F-Py	122
4.54. Koordinationszahl N_{H_2O} von Europium in Eu-F-Py	122
4.55. Koordinationsumgebung von Eu^{3+} in Eu-F-Py mit niedriger Oberflächenbeladung	123
4.56. Koordinationsumgebung von Eu^{3+} in Eu-F-Py mit mittlerer Oberflächenbeladung	124
4.57. Koordinationsumgebung von Eu^{3+} in Eu-F-Py mit hoher Oberflächenbeladung .	124
4.58. Oberflächenmodifikation Am	124
4.59. Lumineszenzspektren von Eu-F-Am	125
4.60. Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Am	125
4.61. Parameter der globalen Anpassung und Abklingzeiten von Eu-F-Am	126
4.62. Asymmetrieverhältnis R von Eu-F-Am	127
4.63. N_{H_2O} für Eu-F-Am	127
A.1. Feststoffprobenhalter, technische Details	IV
A.2. Zeitliche Abhängigkeit von R für Europium(III) in reinem Wasser	IV
A.3. Lumineszenzspektren unterschiedlicher Zeolithe mit phen- und vin-Modifikation .	V
A.4. TRANES von Tb-USY-phen und Tb-USY-vin	V
A.5. DAS von Tb-USY-phen und Tb-USY-vin	V
A.6. Lumineszenzspektren von Tb-BEA mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen	VI
A.7. Abklingzeitverteilungen für Tb-dotierte BEA-Zeolithe	VI
A.8. TRANES von Tb-BEA und Tb-BEA-C16	VII
A.9. TRANES von Tb-BEA-phen und Tb-BEA-vin	VII
A.10. DAS von Tb-BEA und Tb-BEA-C16	VIII
A.11. DAS von Tb-BEA-phen und Tb-BEA-vin	VIII
A.12. DAS der kurzen Komponenten von Tb-dotierten BEA-Zeolithen	VIII
A.13. Lumineszenzspektren von Tb-MOR mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen	IX
A.14. Abklingzeitverteilungen für Tb-dotierte MOR-Zeolithe	IX
A.15. TRANES von Tb-MOR und Tb-MOR-C16	X
A.16. TRANES von Tb-MOR-phen und Tb-MOR-vin	X
A.17. DAS von Tb-MOR und Tb-MOR-C16	X
A.18. DAS von Tb-MOR-phen und Tb-MOR-vin	XI
A.19. DAS der kurzen Komponenten von Tb-dotierten MOR-Zeolithen	XI
A.20. Lumineszenzspektren von Tb-ZSM-5 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen	XI

A.21. Abklingzeitverteilungen für Tb-dotierte ZSM-5-Zeolithe	XII
A.22. TRANES von Tb-ZSM5-phen und Tb-ZSM5-vin	XII
A.23. DAS von Tb-ZSM-5 und Tb-ZSM-5-C16	XIII
A.24. DAS von Tb-ZSM-5-phen und Tb-ZSM-5-vin	XIII
A.25. DAS der kurzen Komponenten von Tb-dotierten ZSM-5-Zeolithen	XIII
A.26. Lumineszenzspektren von Eu-ZG und Eu-ZG-C16, niedrige Auflösung	XIV
A.27. Abklingkurven von Eu-ZT1-C16 und Eu-ZG-C16	XIV
A.28. Anpassung der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Lumineszenz	XV
A.29. Abklingzeitverteilungen von Eu-ZT1(-C16) und Eu-ZG(-C16)	XVII
A.30. Asymmetrieverhältnis R von Eu-ZT1 und Eu-ZG	XVIII
A.31. TRANES von Eu-ZT1-25 und Eu-ZG-25	XVIII
A.32. TRANES von Eu-ZT1-25-C16 und Eu-ZG-25-C16	XIX
A.33. TRANES von Tb-ZT1-150 und Tb-ZT1-150-C16	XX
A.34. DAS von Eu-ZG-25(-C16)	XX
A.35. DAS von Tb-ZT1-25(-C16) und Tb-ZG-25(-C16)	XXI
A.36. Abklingzeitverteilungen von Eu-ZT1(-C16) und Eu-ZG(-C16)	XXI
A.37. Asymmetrieverhältnisse von Eu-ZG(-C16)	XXII
A.38. TRANES von Eu-F 10^{-3} M	XXIII
A.39. TRANES von Eu-F 10^{-3} M	XXIV
A.40. Lumineszenzspektren von getrocknetem Eu-Pi	XXIV
A.41. Lumineszenzabklingkurven von getrocknetem Eu-Pi	XXIV
A.42. Asymmetrieverhältnis R von getrocknetem Eu-Pi	XXV
A.43. TRANES von getrocknetem Eu-Pi 10^{-3} M	XXVI
A.44. TRANES von getrocknetem Eu-Pi 10^{-4} M	XXVII
A.45. DAS von getrocknetem Eu-Pi	XXVII
A.46. DAS von Eu-F-Py	XXVIII
A.47. TRANES von Eu-F-Py	XXIX
A.48. TRANES von Eu-F-Am	XXX
A.49. DAS von Eu-F-Am	XXXI



Tabellenverzeichnis

2.1. Nomenklatur ausgewählter Zeolithgerüste	28
2.2. Effektive Porenweiten für Ringe verschiedener Größe	29
2.3. Si/Al-Verhältnisse und korrespondierende Eigenschaften	29
2.4. Positionen für Kationen im FAU-Gerüst	30
2.5. Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Materialien	33
2.6. Auswahlregeln für $f \rightarrow f$ -Übergänge	35
2.7. Lumineszenzabklingzeiten von Europium(III) und Terbium(III)	36
2.8. Charakteristische Eigenschaften einzelner Terbium-Emissionsbanden	37
2.9. Charakteristische Eigenschaften einzelner Europium-Emissionsbanden	38
3.1. Auflösung und darstellbarer Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des Spektrographen	44
3.2. Genutzte Anregungswellenlängen für verschiedene Lanthanoidionen	45
3.3. Integrationsgrenzen verschiedener Übergänge in Lanthanoidionen	47
3.4. In der Nomenklatur für Zeolithe und Hybridmaterialien verwendete Kürzel	53
3.5. Charakterisierungsdaten für USY-Zeolithe	54
3.6. Charakterisierungsdaten für BEA-Zeolithe	55
3.7. Thermogravimetrisch bestimmter Masseverlust und Oberflächenbeladung für Tb- BEA-Zeolithe	55
3.8. Eigenschaften der untersuchten Materialien	56
3.9. Charakterisierungsdaten für Zeotile-1	57
3.10. Charakterisierungsdaten für Zeogrid	57
3.11. In der Nomenklatur für Silikamonolithe verwendete Kürzel	58
3.12. Charakterisierungsdaten für unmodifizierte Silikamonolithe	61
3.13. Charakterisierungsdaten für modifizierte Silikamonolithe	61
3.14. Verwendete Chemikalien	62

4.1. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter USY-Zeolithe	67
4.2. Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter USY-Zeolithe	68
4.3. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter BEA-Zeolithe	73
4.4. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter MOR-Zeolithe	74
4.5. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven Terbium-dotierter ZSM-5-Zeolithe	74
4.6. Koordinationszahlen $N_{\text{H}_2\text{O}}$ von Tb-BEA, Tb-MOR und Tb-ZSM-5	77
4.7. Effektivität der Oberflächenmodifikation zum Schutz vor Wasser	78
4.8. Oberflächenbeladung und Änderung der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$	78
4.9. Erhöhung der mittleren Abklingzeit $\langle\tau\rangle$ durch die C16-Oberflächenmodifikation in Eu-ZT1 und Eu-ZG	92
4.10. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von getrocknetem Eu-F	110
4.11. Zahl der Europium-koordinierenden Wassermoleküle $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für getrocknetes Eu-F	111
4.12. Aus den DAS berechnete Koordinationszahl $N_{\text{H}_2\text{O}}$ für getrocknetes Eu-F	115
4.13. Abklingzeiten von Eu-F und Eu-Pi	117
4.14. Asymmetrieverhältnisse R von Eu-F und Eu-Pi	117
4.15. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Am	125
A.1. Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Tb-dotierter BEA-Zeolithe	VI
A.2. Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Tb-dotierter MOR-Zeolithe	IX
A.3. Parameter für die globale Anpassung der Lumineszenzabklingkurven Tb-dotierter ZSM-5-Zeolithe	XII
A.4. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-ZT1 und Eu-ZT1-C16	XVI
A.5. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Tb-ZT1 und Tb-ZT1-C16	XVI
A.6. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-ZG und Eu-ZG-C16	XVI
A.7. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Tb-ZG und Tb-ZG-C16	XVII
A.8. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von getrocknetem Eu-Pi	XXV
A.9. Anpassungsparameter für die Lumineszenzabklingkurven von Eu-F-Py	XXVIII

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht sowie selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Mitteln angefertigt wurde.

Potsdam, Dezember 2010

André Geßner