# HighChem hautnah

## Aktuelles zu Chemie und Licht

Grafik: © Makkuro_GL

Mit freundlicher Unterstützung von

Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker

# + LACKENTWICKLER KLIMA-SCHÜTZER

ALTANA – global führend in reiner Spezialchemie. Für den Erfolg unserer Kunden denken wir in alle Richtungen. Zum Beispiel wenn es um die Entwicklung innovativer Isolierstoffe für die Elektroindustrie geht. Sie ermöglichen Produktentwicklern, immer kleinere und leistungsfähigere Geräte zu bauen. Damit können Sie nicht nur bei Ihren Kunden punkten, sondern auch Energie, Material und Kosten sparen.

**Entdecken Sie dieses Plus für Ihr Geschäft: www.altana.de/plus**

**DR. KLAUS LIENERT,** FORSCHER IM GESCHÄFTSBEREICH ELANTAS ELECTRICAL INSULATION

BYK Additives & Instruments · ECKART Effect Pigments · ELANTAS Electrical Insulation · ACTEGA Coatings & Sealants

ALTANA

# HIGHCHEM hautnah

**Aktuelles zu Chemie und Licht**

**Herausgegeben von der**

GDCh

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Projektleitung und Projektkoordination

Dr. Renate Hoer
Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V.
Öffentlichkeitsarbeit
Varrentrappstraße 40 – 42
60486 Frankfurt am Main
E-Mail: r.hoer@gdch.de

Prof. Dr. Axel Griesbeck
Universität zu Köln
Institut für Organische Chemie
Greinstraße 4
50939 Köln
E-Mail: griesbeck@uni-koeln.de

Redaktion

Dr. Beate Meichsner
Freie Wissenschaftsjournalistin
Höchster Str. 21g
65835 Liederbach
E-Mail: beate.meichsner@t-online.de

Die GDCh dankt der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (DBG) für die Genehmigung, den Titel „HighChem hautnah" seit 2005 weiterführen zu dürfen. Die Idee für dieses DBG-Projekt aus dem Jahr 2003 stammte von Frau Professor Dr. Katharina Kohse-Höinghaus. Die GDCh dankt ferner der DBG, dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI), der ALTANA AG, der Evonik Industries AG, der FEW Chemicals GmbH, der Merck KGaA, der Carl Schlenk AG und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA für die finanzielle Unterstützung des Projekts.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet unter http://dnb.ddb.de abrufbar.

© 2016, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V., Frankfurt am Main

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.
Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Herstellung: Druck- und Verlagshaus Zarbock GmbH & Co. KG,
Sontraer Straße 6, 60386 Frankfurt am Main
Printed in Germany

ISBN 978-3-936028-95-9

Band XI der Reihe HighChem hautnah der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)

# Vorwort

Liebe Leserinnen und Leser,

im Januar 2005 erblickte die Aktuelle Wochenschau, ein Internetangebot der Gesellschaft Deutscher Chemiker, erstmals das Licht der Welt, oder besser: erblickten Chemieinteressierte erstmals die leuchtend bunten Bildschirmseiten der Aktuellen Wochenschau. Da lag es doch nahe, 2015 anlässlich des runden Geburtstags das Internationale Wissenschaftsjahr 2015 gleich mitzufeiern; denn im Dezember 2013 hatte die UNO-Vollversammlung das Jahr 2015 als „Internationales Jahr des Lichts und der lichtbasierten Technologien" ausgerufen. Und da es guter Brauch ist, dass ein Jahrgang der Aktuellen Wochenschau, nach sorgfältiger journalistischer und didaktischer Bearbeitung, in einem Band der HighChem-hautnah-Reihe überführt wird, präsentiert Ihnen die GDCh nun, im Jahr 2016, den 11. Band aus dieser Reihe: HighChem hautnah – Aktuelles zu Chemie und Licht.

Jeder, der sich näher mit Chemie befasst, weiß, wie viel Chemie und Licht miteinander zu tun haben. Die Sonnenenergienutzung möge als zentrales Beispiel gelten; denn in Pflanzen regt das Sonnenlicht den komplexen Vorgang der Photosynthese an, an dem bis heute intensiv geforscht wird, und in diese Forschung eingebunden sind jede Menge Chemiker und Chemikerinnen. Sie sind es auch, die sich an der Artifiziellen Photosynthese versuchen, grob gesprochen, der künstlichen Nachahmung des grünen Blatts. Eine einfachere Technik, die es mittlerweile zur vielfachen Anwendung gebracht hat, ist die Solarzelle – allgegenwärtig auf Dächern und Feldern, und ihre Materialien, die in der Lichtkonversion immer effizienter werden, werden (nicht nur, aber doch) in hohem Maße von Chemikerinnen und Chemikern entwickelt. Das gilt für viele weitere Materialien, so auch für jene, die in der Solarthermie eingesetzt werden, oder für Nanomaterialien in Sonnenschutzmitteln (die pflegenden Inhalte darin sind auch „Chemie"). Das gilt auch für Leuchtmittel, wo die Light Emitting Diodes (LEDs) und ihre organischen Vertreter (OLEDs) die Beleuchtungstechnik revolutionierten. Lumineszierende Stoffe stellt auch die Natur auf chemischem Wege her, man denke nur an die Glühwürmchen. Und warum kann der Mensch überhaupt so viele Farben sehen, während „nachts alle Katzen grau sind". Hier ist u.a. der Biochemiker gefragt.

Dass Stoffe Licht absorbieren, nutzte die chemische Analytik schon recht früh zur stofflichen Charakterisierung. Ausgehend von der Spektroskopie mit sichtbarem Licht bauten Wissenschaftler und Techniker ein ganzes Methodenarsenal auf, um mit Strahlung unterschiedlichster Art die uns umgebende stoffliche Welt qualitativ und quantitativ zu entdecken. Der stofflichen Analyse steht die Stoffsynthese gegenüber, und auch diese kann lichtgetrieben vonstatten gehen. Dazu setzt der Chemiker im Labor meist sehr spezielle Lichtquellen ein. Ein riesiger photochemischer Reaktor ist aber auch unsere Erdatmosphäre. Spannend und längst nicht vollständig verstanden sind die Reaktionen, die über unseren Köpfen und noch weit über den Wolken ablaufen – dank der Energie, die unsere Sonne abstrahlt.

Das Internationale Jahr des Lichts wurde nicht nur von Chemikern gestaltet. Der Aufgabe, die Natur des Lichts zu ergründen, hatten sich zunächst die Physiker angenommen, und so wurde auch den Physikern die Federführung für dieses Internationale Wissenschaftsjahr übertragen. Wenn Sie sehen wollen, was die deutschen Physiker und ihre Unterstützer im vergangenen Jahr unternommen haben, dann besuchen Sie die Seite www.jahr-des-lichts.de. (Zur offiziellen internationalen Seite gelangen Sie übrigens immer noch hier: www.light2015.org). Sehr erfolgreich hat Professor Michael W. Tausch, Uni Wuppertal, zum Thema Chemie und Licht Wissenschaftler/innen, Lehrer/innen und die breite Öffentlichkeit vernetzt. Es wurden Unterrichtsmaterialien, Vorträge und vieles mehr auf der Seite www.iyl2015.uni-wuppertal.de angeboten.

Die internationalen und deutschen Wissenschaftsjahre sind hervorragende Formate, um Wissenschaft zu präsentieren oder mit der Öffentlichkeit ins Gespräch zu kommen. Das Problem jedoch ist: Diese Aktionsjahre werden kaum mehr wahrgenommen. Noch ungünstiger wirkt sich die Gleichzeitigkeit mehrerer Wissenschaftsjahre aus. Betreute doch die UNESCO noch ein zweites Wissenschaftsjahr 2015: Das Internationale Jahr des Bodens. Für Umwelt- und Geochemiker keineswegs uninteressant. Und schließlich gab es auch noch das BMBF-Wissenschaftsjahr „Zukunftsstadt", wobei das Thema so ausgewählt wurde, dass man sich einen konstruktiven Dialog zwischen Bürgern und Wissenschaftlern aller Disziplinen erhoffen konnte – im Sinne moderner Wissenschaftskommunikation.

In der Silvesternacht 2015/16 haben einmal wieder Chemie und Licht eine (im wahrsten Sinne des Wortes) überragende Rolle gespielt. Eine Silvesternacht ohne die Kunst der Pyrotechnik? Undenkbar.

Ich wünsche Ihnen, dass der nunmehr vorliegende 11. HighChem-Band Sie erneut mit fesselnden Beiträgen von der Bandbreite und den Leistungen der Chemie überzeugt.

Ihr

Wolfram Koch
GDCh-Geschäftsführer

**Vorwort** ..... 3

**Wurzeln und Bedeutung der Photochemie** ..... 9
Prof. Dr. Axel G. Griesbeck, Vorsitzender der GDCh-Fachgruppe Photochemie

## 1 Chemie und Licht im Unterricht

1.1 Chemie und Licht – Ein Imperativ für Unterricht und Lehre
Aktualität im Unterricht! ..... 13
Michael W. Tausch, Chemie und ihre Didaktik, Bergische Universität Wuppertal 3. Woche

1.2 Didaktische Erschließung der Funktionsweise von Flüssigkristallen
Die Ordnung macht's ..... 14
Claudia Bohrmann-Linde, Fachdidaktik Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen 12. Woche

1.3 OLED.Education – Organische Leuchtdioden in der Curricularen Innovation
Eigenbau! ..... 15
Amitabh Banerji, Chemie und ihre Didaktik, Universität zu Köln 24. Woche

1.4 Bau eines LED-Photometers
Fundgrube für den Unterricht ..... 16
Oliver Happel, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe, und Ulrich Pöggel, Uelzen 40. Woche

## 2 Umwelt, Licht, Chemie

2.1 Touchless Displays
Vom Schmetterlingsflügel lernen ..... 21
Katalin Szendrei, Pirmin Ganter und Bettina V. Lotsch, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München sowie Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 49. Woche

2.2 Nachhaltige Reinigung und Entgiftung von Wasser mit Licht
Der Natur abgeschaut ..... 22
Thomas Oppenländer, Fakultät Medical and Life Sciences, Hochschule Furtwangen, Villingen-Schwenningen 11. Woche

2.3 Zur Chemie der Erdatmosphäre
Ein riesiger photochemischer Reaktor ..... 24
Reinhard Zellner, Institut für Physikalische Chemie, Universität Duisburg-Essen 13. Woche

2.4 Solare Brennstoffe aus Wasser und Kohlendioxid
Gebündelte Sonnenenergie ..... 26
Martina Neises-von Puttkamer, Martin Roeb und Christian Sattler, DLR-Institut für Solarforschung, Köln 17. Woche

## 3 Licht im Dienst der Medizin

3.1 Gezielte Krebsbekämpfung mit Hilfe superhochauflösender Lichtmikroskopie
Entwicklung von Nanofähren ..... 31
Veronika Weiß und Christoph Bräuchle, Department Chemie und Center for NanoScience (CeNS), Ludwig-Maximilians-Universität München 16. Woche

3.2 Photodynamische Therapie (PDT) in der Dermatologie
Kampf gegen Hautkrebs ..... 32
Percy Lehmann, Zentrum für Dermatologie, Allergologie und Dermatochirurgie – Helios Klinikum Wuppertal, Klinikum der Universität Witten/Herdecke, Wuppertal 37. Woche

3.3 DNA: Assoziation und Dissoziation photochromer Liganden
Gezielt lichtgesteuert! ..... 35
Heiko Ihmels, Department Chemie und Biologie, Universität Siegen 47. Woche

3.4 Triplett- und Singulett-Sauerstoff
Dr. Jekyll und Mr. Hyde ..... 36
Axel G. Griesbeck, Department für Chemie, Universität zu Köln 41. Woche

3.5 Optische Sensoren in medizinischer Diagnostik und Umweltanalytik
Licht in der Diagnostik ..... 38
Kathrin Freudenberger, Urs Hilbig und Günter Gauglitz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung Analytische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen 31. Woche

3.6 Photoakustische Spektroskopie in der Analytik
Schall aus Licht ..... 39
Christoph Haisch, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Technische Universität München 32. Woche

## 4 Farbwahrnehmung, Farbmessung, Lichtquellen

4.1 Farbe als Qualitätskriterium
Mehr als ein Seherlebnis ..... 45
Brigitte Dicke und Gergana Böttner, BYK-Gardner GmbH, Geretsried 5. Woche

4.2 Effektpigmente zur Erzeugung optischer Effekte in Lacken
Mikroskopische Licht-Manager ..... 46
Adalbert Huber und Frank J. Maile, Schlenk Metallic Pigments GmbH, Roth 8. Woche

4.3 Schaltbare Farbigkeit in der Natur und in Materialien der Zukunft
Farbe auf Abruf ..... 47
Alexander J.C. Kühne, DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien, Aachen 14. Woche

4.4 Optische Aufheller in Waschmitteln
Kann Wäsche leuchten? ..... 48
Michael Dreja und Mareile Job, Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf 15. Woche

4.5 Weiße LEDs: Licht mit Spitzenleistung
Erst gelb – jetzt rot ..... 49
Philipp Strobel und Wolfgang Schnick, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München 18. Woche

4.6 Millionen Lichter — Top Thema der GDCh
Chemiker bringen Licht ins Dunkle ..... 51
Renate Hoer, GDCh, Frankfurt, Thomas Eberle und Matthias Bremer, Merck, Darmstadt 20. Woche

4.7 Fluoreszierende organische Nanoteilchen als neuartige lichtemittierende Materialien
Leuchtende Winzlinge ..... 52
Horst Hartmann, IAPP, Technische Universität Dresden 25. Woche

4.8 Lichtquellen für die Lackchemie
Von Ultraviolett bis Infrarot ..... 54
Bernd Strehmel, Christian Schmitz und Thomas Brömme, Institut für Lacke und Oberflächenchemie (ILOC), Hochschule Niederrhein, Krefeld 33. Woche

4.9 Absolute und spektrale Kalibrierung von optischen Detektoren durch die Sonne
Einfach und schnell ..... 55
Michael Schmitt, Universität des Saarlandes, Physikalische Chemie, Saarbrücken 38. Woche

## 5 Chemische Informationen aus Licht


5.1 Chemische Analytik
Information aus Licht ..... 61
Gerhard Schlemmer, AnCon Weimar 4. Woche

5.2 Analytik mit Chemilumineszenz
Leuchtendes Blut ..... 62
Axel G. Griesbeck, Department für Chemie, Universität zu Köln 26. Woche

5.3 Poröse Katalysatoren im richtigen Licht
Von groß zu klein ..... 63
Claudia Weidenthaler und Wolfgang Schmidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr 44. Woche

5.4 STED-Mikroskopie
Super aufgelöst! ..... 65
Von Olaf Schulz und André Devaux, PicoQuant, Berlin 46. Woche

5.5 Element(bio)imaging mit LA/ICP-MS
Vom Laserschuss zum Bild ..... 66
Uwe Karst, Christina Köppen, Michael Sperling und Martin Vogel, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster und European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA) Münster 27. Woche

5.6 Ultraspurenanalytik mit Laserlicht
Geringste Atomzahlen nachweisbar! ..... 67
Klaus Wendt, Gerd Passler, Tobias Reich und Norbert Trautmann, Institut für Kernchemie und Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz 7. Woche

5.7 Holographische Photopolymere für die diffraktive Optik mit Laserlicht
Moleküle sortieren ..... 69
Thomas Fäcke, Covestro Deutschland AG, Leverkusen 22. Woche

5.8 Spektroskopiker entschlüsseln Informationen im Plasma-Licht
Der vierte Zustand ..... 70
Wolfgang Buscher, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Angewandte Atomspektroskopie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster 29. Woche

5.9 Spektroskopiker entschlüsseln Informationen im Plasma-Licht
Argon eingespart ..... 71
Wolfgang Buscher, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Angewandte Atomspektroskopie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster 30. Woche

5.10 Hochsensitive infrarotspektroskopische Analytik mittels plasmonischer Feldverstärkung
Gefüllte Schlitze ..... 73
Thomas G. Mayerhöfer und Jürgen Popp, Institut für Physikalische Chemie und Abbe Center of Photonics, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena 50. Woche

## 6 Entdeckung und Untersuchung lichtinduzierter Prozesse


6.1 Agfa und die beschaulichen Anfänge der Fotografie
Paris – Berlin – Wolfen ..... 79
Heinz Mustroph, FEW Chemicals GmbH, Bitterfeld-Wolfen 23. Woche

6.2 Offsetdruckplatten für Laserbelichtung
Druck mit Licht ..... 80
Harald Baumann, Kodak Graphic Communications GmbH, Osterode 45. Woche

6.3 Photochrome organische Verbindungen in den Lebens- und Materialwissenschaften
Licht und Farbe ..... 82
Karola Rück-Braun und Miro Thilemann, Institut für Chemie, Technische Universität Berlin 36. Woche

6.4 Photoinduzierte Freisetzung von kleinen Molekülen und Radikalen aus Komplexen
Klein und hochwirksam ..... 83
Axel Klein, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln 19. Woche

6.5 Femtochemie
Schnell, schneller, ultraschnell ..... 84
Sascha Fröbel, Anna Reiffers und Peter Gilch, Institut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 9. Woche

6.6 Photoinduzierte Katalyse mit Licht verfolgen
Spot on ..... 85
Maria Wächtler und Benjamin Dietzek, Leibniz-Institut für Photonische Technolgien e. V., Jena, sowie Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena 28. Woche


## 7 Licht für die chemische Synthese


7.1 Organische Synthese mit sichtbarem Licht
Historische Vision aktuell umgesetzt ..... 91
Burkhard König, Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg 6. Woche

7.2 Photochemie im Sonnenlicht!
Zurück auf die Dächer! ..... 92
Michael Oelgemöller, James Cook University, College of Science, Technology and Engineering, Townsville, Australien 43. Woche

7.3 Kombination aus photochemischer Synthese und Mikroverfahrenstechnik
Photochemie im Durchfluss ..... 93
Michael Oelgemöller, James Cook University, College of Science, Technology and Engineering, Townsville, Australien 42. Woche

7.4 Photochemische Schutzgruppen
Gezielte Freisetzung ..... 95
Björn Porschen und Axel G. Griesbeck, Department für Chemie, Universität zu Köln 35. Woche

7.5 Enantioselektive Katalyse photochemischer Reaktionen
Chiralität und Licht ..... 96
Thorsten Bach und Mark M. Maturi, Lehrstuhl für Organische Chemie I, Technische Universität München, Garching 39. Woche

## 8 Photosynthese, Photokatalyse, Photovoltaik


8.1 Oxygene Photosynthese und lichtinduzierte Wasserspaltung:
Lernen von der Natur (Teil 1) ..... 101
Wolfgang Lubitz und Thomas Lohmiller, Abteilung Biophysikalische Chemie, MPI für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr — 52. Woche

8.2 Oxygene Photosynthese und lichtinduzierte Wasserspaltung:
Lernen von der Natur (Teil 2) ..... 103
Wolfgang Lubitz und Thomas Lohmiller, Abteilung Biophysikalische Chemie, MPI für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr — 53. Woche

8.3 Supramolekulare Molekülverbände für die artifizielle Photosynthese
Wie in der Natur ..... 104
Frank Würthner, Center for Nanosystems Chemistry, Julius-Maximilians-Universität Würzburg — 48. Woche

8.4 Halbleiter als Photokatalysatoren
Mit der Kraft des Lichts ..... 106
Horst Kisch, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen — 10. Woche

8.5 Solarer Wasserstoff aus Designer-Polymeren
Vom Molekül zum Katalysator ..... 107
Frederik Haase, Vijay Vyas und Bettina V. Lotsch, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, sowie Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München — 51. Woche

8.6 Materialien der organischen Photovoltaik auf der EXPO 2015 in Mailand
Grüne Energie aus blauen Sechsecken ..... 108
Judith Rahner, Merck, Darmstadt — 21. Woche

8.7 Intramolekulare Singulett-Spaltung
Aus eins mach zwei ..... 110
Dirk M. Guldi und Johannes Zirzlmeier, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen — 34. Woche

# Wurzeln und Bedeutung der Photochemie

Das Jahr 2015 war von der UNESCO zum „Year of Light and Light-Based Technologies“ erklärt worden.

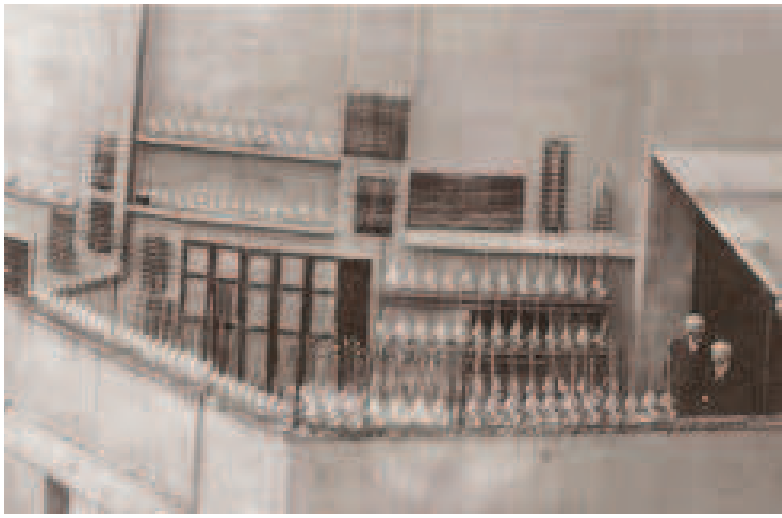
Hatten wir als Chemiker gute Gründe, dies mitzufeiern?

Dazu zwei Gedanken: Die Entwicklung der Teflonpfanne als ein Resultat des Raumfahrtprogramms der NASA in den sechziger Jahren ist lediglich ein schönes Wissenschaftsmärchen. Zwischen der raschen Entwicklung der LED-Technologie in den letzten Jahren und der Glühbirnenverordnung 244/2009 der EU gibt es hingegen einen logischen Zusammenhang, und dieser hat unsere beleuchtete Umwelt rapide verändert. Ohne die dazu benötigte Chemie wäre eine solche Entwicklung aber gar nicht möglich gewesen. Der 2014 verliehene Physik-Nobelpreis für die Entwicklung von LED-Leuchtstoffen zeigt beispielhaft die benötigte enge Verzahnung zwischen Chemie und Physik, Molekular- und Materialwissenschaften. Und der Chemie-Nobelpreis 2014 für die Entwicklung der superauflösenden Fluoreszenzmikroskopie zeigt ebenso, dass auch die spannendsten lichtbasierten Technologien geeignete chemische Verbindungen brauchen.

Man sollte sich bei dieser Gelegenheit aber einmal vor Augen führen, was schon seit langer Zeit erforscht ist: 1880 erhielt Edison sein Glühlampenpatent, 1901 wurde die erste Quecksilberdampflampe entwickelt (viel später einmal zwischenzeitig als Energiesparlampe propagiert), und bereits 1962 leuchtete die erste LED der Firma General Electric. Dies zum Thema „rasche“ Innovationsumsetzung.

Sehr aktuell erscheint uns aber die Erkenntnis der Endlichkeit fossiler Brennstoffe, nach einem Intermezzo der Atomenergie, und damit verbunden der Ruf nach nachhaltigen und regenerativen Energien wie der solaren Energie. Der italienische Chemiker Giacomo Luigi Ciamician hat allerdings bereits im Jahre 1912 einen Vortrag beim 8. Internationalen Kongress für Angewandte Chemie in New York gehalten (veröffentlicht in der Zeitschrift Science (1912, 36, 385-394) unter dem Titel „The Photochemistry of the Future“). 1912 erscheint vielen von uns als sehr weit entfernt, eine Zeit mit noch wenig globalen Erkenntnissen und wenig ausgeprägter Mobilität von Studierenden und Wissenschaftlern. Das Gegenteil war der Fall! Ciamician war Italiener, hat in Wien studiert und in Gießen mit 23 Jahren promoviert. Welch eine europäische Karriere und in welchem Alter, zudem ohne deutsches G8 oder Bologna-Reform! Von 1889 bis zu seinem Tode im Jahr 1922 war er an der Universität Bologna eine bestimmende Figur der europäischen Photochemie. Ciamician wird heute als ein Gründungsvater der synthetischen Photochemie, der solaren Photochemie und auch der „grünen Chemie“ betrachtet.

In seinem legendären Vortrag beklagte er bereits 1912 die Kurzsichtigkeit der auf Kohle als einziger Energiequelle fixierten Gesellschaft. Von Erdöl und Erdgas war damals allerdings noch nicht die Rede, und dass diese fossilen Res-

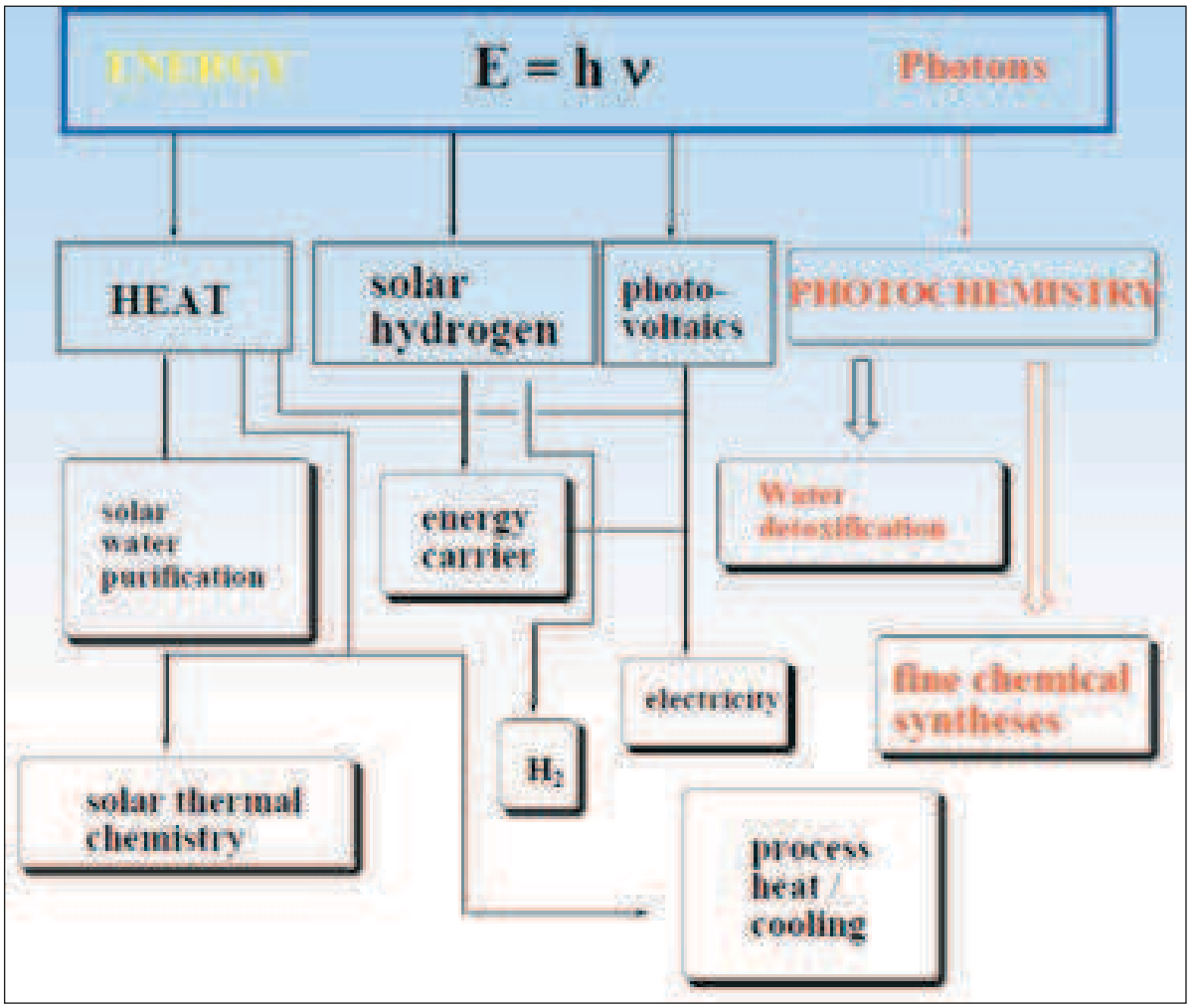


G. Ciamician und P. Silber auf den Dächern seines Institutes in Bologna (Raccolta di immagini d'epoca del Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell'Università degli Studi di Bologna): http://www.chimica.unibo.it/it/dipartimento/gallerie-di-immagini/ciamician

sourcen in der Folgezeit hinzukamen, hat eher zur Kurzsichtigkeit der auf Verbrauch und Wachstum fixierten Menschheit beigetragen und Ciamicians Anmerkungen relativiert. Er schreibt: „Is fossil solar energy the only that may be used in modern life and civilization?“. Und mehr: Er propagiert ein ausgeprägtes $CO_2$-Managment: „The carbon dioxide, resulting from the combustion, should not be wasted but returned to the fields“. Seine gut begründete Forderung war, dass photochemische Prozesse stärker in der chemischen Industrie eingesetzt werden sollten. Davon sind wir heute immer noch weit entfernt. Ein wesentliches Problem wurde von ihm aber bereits erkannt: die schwer kontrollierbaren zahlreichen Prozesse, die nach Absorption energiereicher Strahlung ausgelöst werden können. Hierzu schreibt er: „It is important to find suitable sensitizers and catalyzers“. Nichts anders wird momentan in der aktuellen Photoredoxkatalyse gemacht.

Photochrome Materialien, lichtgesteuerte Schalter und Trigger? Ciamician schreibt dazu: „Phototropic substances, which often assume very intense colors in the light, and afterwards return in the darkness to their primitive color, might be used very effectively“. Seine Prognose war allerdings, dass sich diese Effekte für die Kleidermode einsetzen lassen: „The dress of a lady, so prepared, would change its color according to the intensity of the light“. Davon sind wir noch etwas entfernt, aber jeder Verkaufstrick wird sicher einmal realisiert.

Die Photochemie im 21. Jahrhundert lebt von einer intensiven Verbindung zwischen Chemie und Physik, Synthese und Spektroskopie, Materialwissenschaften und Analytik. Diese Vernetzung ist für die Fachgruppe Photochemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) Programm. Die Fachgruppe wurde 1971 in Karlsruhe gegründet, also zu einer Zeit, in der der Photochemie eine zentrale Zukunftsrolle in




Einige Anwendungsgebiete für solare Energie und technische Photochemie.

der Chemie zugetraut wurde und Photochemiker an viele Universitäten berufen wurden. Das zu dieser Zeit zunehmende Verständnis von Reaktionsmechanismen komplexer chemischer Reaktionen mit den Methoden der Quantenchemie erleichterte die Entwicklung selektiver und effizienter photochemischer Prozesse. Und die Erkenntnis der Endlichkeit „fossiler solarer Energie", 100 Jahre nach Ciamician, ist ein lohnenswerter Antrieb für intensive Forschung auf dem Gebiet der Photochemie. Unser Verständnis der komplexen Zusammenhänge der natürlichen Photosynthese, mit ca. $10^{10}$ Jahrestonnen der seit Jahrmillionen verlaufende erfolgreichste chemische Prozess, erlaubt die Entwicklung künstlicher Photosysteme zur Wasserspaltung und zur Herstellung von solarem Wasserstoff. Viele weitere Beispiele sind in den folgenden Beiträgen dieser Broschüre zusammengestellt.

**Prof. Dr. Axel G. Griesbeck**
Vorsitzender der GDCh-Fachgruppe Photochemie

Department für Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 4
50939 Köln
Telefon +49 (0)221 470-3083
E-Mail: griesbeck@uni-koeln.de

Literatur
G. L. Ciamician, The Photochemistry of the Future, Science, 36, 385-394, (1912).

# 1

# Chemie und Licht im Unterricht

# 1 Chemie und Licht im Unterricht

**Licht ist ein faszinierendes Phänomen und hervorragend dafür geeignet, dass Schülern im Chemieunterricht im wahrsten Sinne des Wortes ein Licht aufgeht. Dass dazu vor allem sinnlich erfahrbare und einprägsame Experimente notwendig sind, versteht sich von selbst. Ob es nun um Licht als input oder output geht – an Lichtphänomenen lassen sich viele grundlegende chemische Zusammenhänge erläutern und verstehen. Was Flüssigkristalle mit Licht machen, wie man organische Leuchtdioden oder ein LED-Photometer herstellt, all dies sind Fragen, die in einem modernen zukunftsgerichteten Chemieunterricht nicht fehlen sollten, der Themen wie Energieeffizienz, Nachhaltigkeit oder „grüne" Chemie aufgreift.**

## 1.1 Chemie und Licht – Ein Imperativ für Unterricht und Lehre

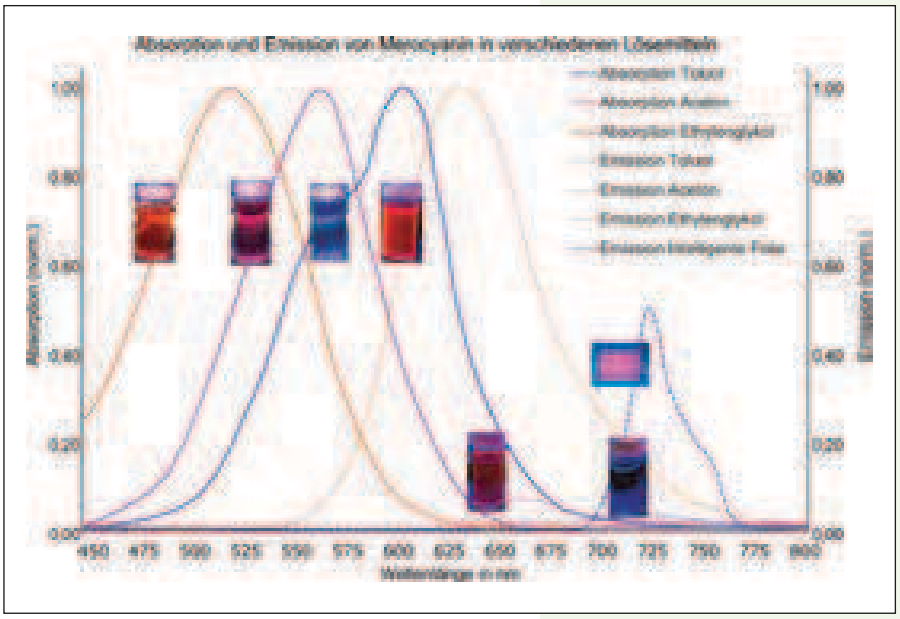
### Aktualität im Unterricht!

3. Woche

**3. Woche** *Michael W. Tausch, Chemie und ihre Didaktik, Bergische Universität Wuppertal*

Curriculare Innovationsforschung in der Chemiedidaktik hat als Hauptziel die inhaltliche und methodische Erneuerung und Anpassung der Lehre an den jeweils aktuellen Stand wissenschaftlicher Erkenntnisse, zukunftsrelevanter Fragestellungen und gesellschaftlicher Lebensformen in unserer technischen Zivilisation. In diesem Sinne sind Photoprozesse, bei denen Licht als input oder als output beteiligt ist, für alle MINT-Fächer, insbesondere aber für Chemie von herausragender Bedeutung. Sie haben Schlüsselfunktionen bei zentralen Forschungsthemen und innovativen Techniken im 21. Jahrhundert wie etwa Energieeffizienz, Photovoltaik, Ressourcenschonung, Klimaproblematik, Nachhaltigkeit oder „grüne" Chemie. Der Wissenschafts- und Technologiestandort Deutschland ist auf eine Spitzenposition in diesen Bereichen angewiesen, um sowohl nationalen als auch globalen Herausforderungen zu begegnen. Unter diesen Bedingungen wird die stärkere Einbindung von Photoprozessen in den Chemieunterricht und in die universitäre Lehre zu einem aktuellen Gebot. Um das zu verwirklichen, sind folgende drei Voraussetzungen von wesentlicher Bedeutung:

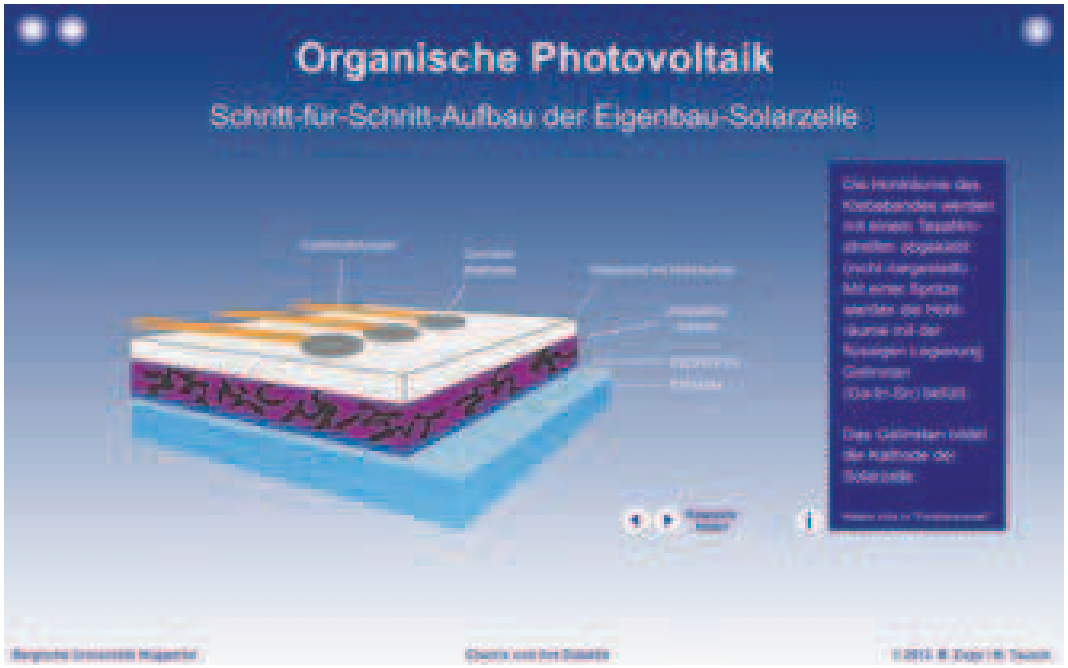
1. Die Vermittlung von Chemie ist in ganz besonderer Weise auf didaktisch prägnante Experimente angewiesen. Sie sollen sinnlich wahrnehmbare Phänomene liefern, die treffsicher theoretische Modelle und Konzepte einleiten. Experimente dieser Art stehen im Fokus curricularer Innovationsforschung in der Wuppertaler Chemiedidaktik. Eine Liste solcher Experimente ist online auf der zum Internationalen Jahr des Lichts 2015 eingerichteten Website www.iyl2015.uni-wuppertal.de unter Experimente einzusehen.




Spiropyran (6-Nitro-1,3,3-trimethylindolino-spiro-benzopyran) isomerisiert bei Bestrahlung mit violettem Licht zu Merocyanin. Dieses zeigt eine negative Solvatochromie und eine aggregationsinduzierte Fluoreszenz. Die Emission ist in polaren Lösemitteln, aber auch in einer unpolaren Polystyrol-Matrix ausreichend intensiv, um mit freiem Auge wahrgenommen zu werden. Darüber hinaus eignet sich das Isomerenpaar Spiropyran/Merocyanin zur experimentellen und konzeptionellen Erschließung der Photochromie und der Funktionsweise photoaktiver molekularer Schalter sowie des Konzepts des photostationären Zustands. Spiropyran erweist sich damit als ein dream compound für photochemische Experimente in der Lehre. (Fotos und Grafik: Sebastian Spinnen)

2. Alle Photoprozesse ohne und mit chemischer Umwandlung lassen sich auf einer ersten, wissenschaftlich konsistenten Abstraktionsstufe mit dem Konzept vom Grundzustand und dem elektronisch angeregten Zustand erklären. Daher muss dieses Schlüsselkonzept in innovativen Chemielehrgängen für Schule und Studium den gleichen Stellenwert einnehmen, wie beispielsweise die Konzepte Stoff-Teilchen, Struktur-Eigenschaft, Donator-Akzeptor, Energie und Katalyse.

3. Entsprechend werden didaktische Materialien für Unterricht und Lehre entwickelt. Sie bestehen aus Printmedien und interak-




Interaktive Modell-Animation zur organischen Photovoltaikzelle. In drei vernetzten Modulen werden die Herstellung einer Eigenbau-Solarzelle, die Elementarschritte bei der Umwandlung von Licht in elektrische Energie im Teilchenmodell und im Energiebändermodell dargestellt. (Grafik und Animation: Melanie Zepp)

tiven Modell-Animationen, die für Lernende insbesondere bei der Erschließung der Elementarprozesse auf der Teilchenebene anschaulich und hilfreich sind.

12. Woche

## 1.2 Didaktische Erschließung der Funktionsweise von Flüssigkristallen

## Die Ordnung macht's

**12. Woche** *Claudia Bohrmann-Linde, Fachdidaktik Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen*

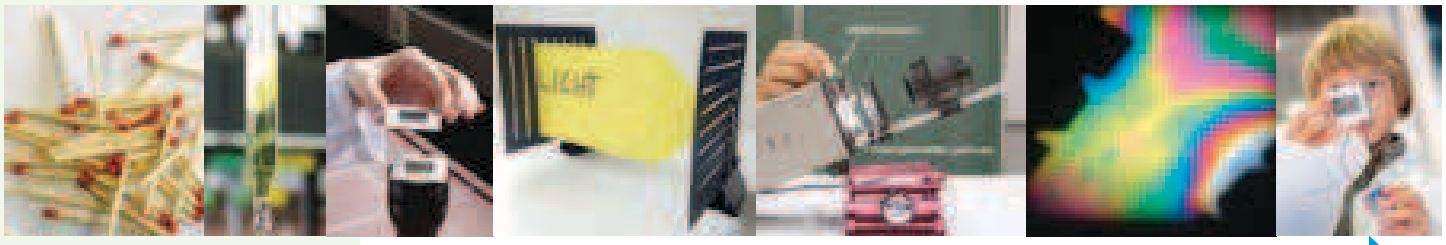
Sie sind seit über 125 Jahren bekannt, wir schauen täglich beim Blick auf Displays darauf und wissen doch meist nur wenig über sie: Flüssigkristalle. Wie kann man sich die Teilchen in einer Flüssigkristall-Probe vorstellen, und wie müssen die Teilchen angeordnet sein, damit ein Pixel sichtbar wird?

Dieser Beitrag berichtet über einfache Experimente und ein didaktisches Konzept zur schrittweisen Erschließung der Funktionsweise eines einfachen Flüssigkristall-Displays für Kinder. Das Konzept hat die Wuppertaler Chemiedidaktik im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit der Firma Merck für den Türöffnertag, der alljährlich durch die Sendung mit der Maus ausgerufen wird, entwickelt und erfolgreich umgesetzt.

Einleitend wurde der flüssigkristalline Zustand als „vierter Zustand der Materie" eingeführt und darüber informiert, dass Stoffe in der flüssigkristallinen Phase fließfähig und trübe sind, das Licht brechen und ihre Teilchen in einer gewissen Ordnung vorliegen sowie auf ein elektrisches Feld reagieren.

Beim ersten Experiment steht das Thema Ordnung von Teilchen in einer Probe im Fokus. Streichhölzer dienen dabei als Modelle für die Moleküle in einer flüssigkristallinen Probe. Eine regelmäßige Anordnung und anschließendes Schütteln auf einem

Experimentierstationen beim Türöffnertag



Experimentierstationen

Blatt Papier stellen modellhaft das Aufheben der Ordnung in einer flüssigkristallinen Probe durch Erwärmen nach.

Im zweiten Experiment wird die didaktisch wertvolle Substanz N-(4-Methoxybenzyliden)-4-butylanilin, MBBA, die bei Raumtemperatur im flüssigkristallinen Zustand vorliegt, erwärmt und abgekühlt und der Begriff Klärpunkt für die Temperatur des Phasenübergangs von flüssigkristallin zu flüssig eingeführt. MBBA gehört zur Gruppe der kalamitischen Flüssigkristalle, deren Molekülgestalt man als stäbchenförmig betrachten kann, was sich in der Modelldarstellung als Streichholz gut wiederfindet.

Im dritten Experiment geht es um die Themen Licht und Polarisation. Durch paralleles und gekreuztes Positionieren von Polarisationsfiltern in einem Lichtstrahl kann man den Lichtdurchlass durch parallele Filter und die Lichtauslöschung durch gekreuzte Filter beobachten und mit Modellen erklären.

Das vierte Experiment liefert schließlich eine erstaunliche Beobachtung: Platziert man eine MBBA-Probe in den Strahlengang zwischen gekreuzten Polarisatoren, so kommt es trotz gekreuzter Polarisatoren dort, wo sich die MBBA-Probe befindet, zum Lichtdurchlass – teilweise sogar, wegen unterschiedlicher Schichtdicken, zu schönen Farbverläufen bedingt durch Lichtbrechung und Interferenz. Die Beobachtung des Lichtdurchlasses bei gekreuzten Polarisatoren führt zur für LCDs zentralen Eigenschaft von Flüssigkristallen: die Drehung des linear polarisierten Lichts aufgrund der schraubenartig gewundenen Anordnung der Moleküle im Display.

Im fünften Experiment geht es um die Wechselwirkung der flüssigkristallinen Phase mit dem elektrischen Feld. Durch Verbinden einer 1-Pixel-Testzelle mit einer Batterie kann ein quadratischer Pixel sichtbar beziehungsweise durch Entfernen der Batterie wieder unsichtbar gemacht werden. Es wird thematisiert, dass sich die Flüssigkristall-Moleküle beim Anlegen des elektrischen Feldes parallel zum Feld ausrichten, das Licht also nicht mehr den zweiten Polarisator passieren kann und der Pixel dunkel erscheint.

Anschließend wurde das Thema elektrische Ansteuerung von Pixeln in einem Display kurz angesprochen und ein Bewusstsein für die Dimensionen bei der Display-Herstellung sowie für die dabei notwendige Präzision geschaffen.

Die Erfahrung bei der Durchführung des Konzepts hat gezeigt, dass es möglich ist, komplexe naturwissenschaftliche Themen auf einem geeigneten Niveau experimentell für Kinder zugänglich zu machen und modellgestützt zu erläutern.

## 1.3 OLED.Education – Organische Leuchtdioden in der Curricularen Innovation

24. Woche

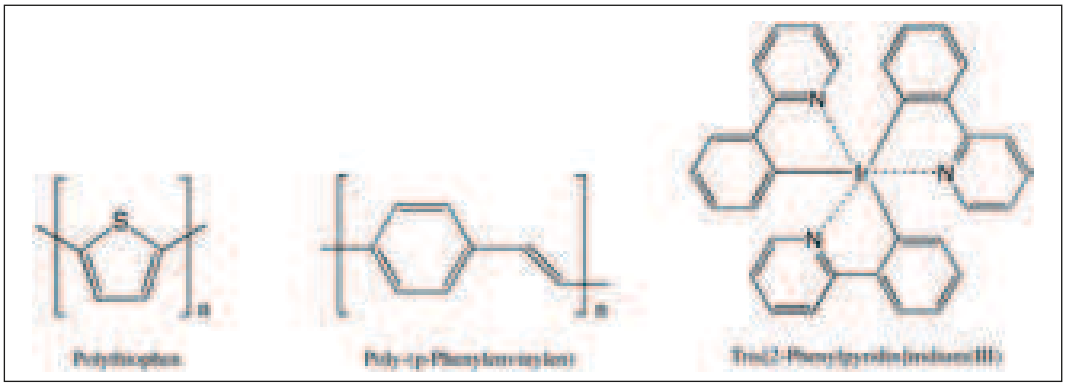
## Eigenbau!

**24. Woche** *Amitabh Banerji, Chemie und ihre Didaktik, Universität zu Köln*

Organische Licht Emittierende Dioden (OLEDs) sind innovative und hocheffiziente Leuchtmittel, die zunehmend in den Displays moderner Elektronik-Devices wie Smartphones, Curved-TVs und Tablet Computern verbaut werden. Der wesentliche Unterschied der OLEDs zu herkömmlichen LEDs liegt in den verwendeten Halbleitermaterialien. Anstelle klassischer Halbleiter wie Silizium, Germanium oder Cadmiumtellurid kommen konjugierte Polymere oder Oligomere und kleine Metallkomplexe mit organischen Liganden für die Elektrolumineszenz zum Einsatz. Ein großer Vorteil der organischen Halbleiter liegt in ihrer vergleichsweise einfachen Synthese und den vielfältigen Prozessierungsmöglichkeiten. Die Materialien lassen sich sogar auf Folien drucken.

Eine OLED besteht im einfachsten Fall aus zwei Elektroden und einer dazwischen befindlichen Halbleiterschicht. Beim Anlegen einer Spannung von wenigen Volt werden Elektronen und Löcher in die Halbleiterschicht injiziert, innerhalb welcher die Ladungsträger unter Lichtemission rekombinieren. Für die Steigerung der Effizienz und Lebensdauer der OLED werden bis zu 40 weitere Schichten zwischen den Elektroden aufgebracht. Diese können sowohl organische als auch anorganische Komponenten enthalten.

Grundstrukturen einiger organischer Halbleiter



Organische Halbleiter sind ein aktueller und innovativer Bereich der chemischen Forschung und haben im Kontext der OLED ein hohes Motivationspotenzial für die Lehre der Chemie. Im Rahmen der Curricularen Innovationsforschung haben wir zu diesem Themengebiet geeignete Experimente und Lehr-Lernmaterialien für die Lehre an der Schule und Hochschule entwickelt und evaluiert. Das Herzstück der didaktischen Entwicklungen ist ein Experiment zum Eigenbau einer einfachen organischen Leuchtdiode. Zwischen 2011 und 2015 durchlief das OLED-Experiment einen Test an etwa 100 Schulen, Schülerlaboren und Universitäten in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Um einen Austausch zwischen den Lehrenden und vor allem zwischen den Lernenden anzuregen, haben wir 2015 die Facebook-Gemeinschaft OLED.Education gegründet. Dort können Partnerlehrer/innen und Schüler/innen eigene Ergebnisse, Bilder, Videos und Kommentare posten und sich so wissenschaftlich austauschen.

Basierend auf der Architektur der Eigenbau-OLED haben wir auch eine organische Photovoltaikzelle (OPV) für den Eigenbau entwickelt. Die Zelle verwendet ein 2-Komponentengemisch aus Poly-3-Hexylthiophen und PCBM – einem Fullerenderivat – und kann bei ausreichender Lichteinstrahlung einen kleinen Motor betreiben. Unter dem Titel „organic photo electronics“ wurde in einem Kooperationsprojekt zwischen der Bergischen Universität Wuppertal und der Universität zu Köln ein didaktisches Kofferset entwickelt, das alle Elemente für den Bau von OLEDs und OPVs zusammenfasst. Gestützt durch eine Förderung entstanden zehn Prototypen der Koffer, die ausgewählte Lehrerinnen und Lehrer im Jahr 2016 für den Einsatz im Regelunterricht erproben.

40. Woche

Eigenbau-OLED im Betrieb bei 9V

## 1.4 Bau eines LED-Photometers

# Fundgrube für den Unterricht

**40. Woche** *Oliver Happel, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe, und Ulrich Pöggel, Uelzen*

Das Internationale Jahr des Lichts 2015 war Auslöser und zugleich Basis für verschiedene Photonik-Projekte des Arbeitskreises für Amateurfunk und Telekommunikation in der Schule e. V. (AATiS). AATiS wurde vor mehr als zwanzig Jahren zur Förderung des technisch-naturwissenschaftlichen Nachwuchses gegründet. Der Verein fördert Lehrer und Ausbilder und stellt ihnen unter anderem Arbeitsmaterialien zur Verfügung. Die AATiS-Projekte sind eine Fundgrube für den Unterricht in den MINT-Fächern.

50 JAHRE

# Mit Chemie die Welt verstehen

# CHEMIE
IN UNSERER ZEIT

**CHEMIE IN UNSERER ZEIT** geht seit 50 Jahren den Geheimnissen aus der Welt der Chemie auf den Grund. Namhafte Experten berichten über spannende Forschungsergebnisse und aktuelle Entwicklungen – farbig illustriert und verständlich präsentiert.

**Aktuelle Themen:**

- Möglichkeiten und Grenzen der Klimapolitik
- Selbstheilende Polymere
- Naturstoffe isolieren und charakterisieren
- Palladiumkatalyse im industriellen Einsatz
- Was braucht man für eine Superbatterie?
- Analytik rund ums Holi-Pulver

**Ideal für:**

- Chemiestudenten
- Hochschullehrer
- Alle Chemiker
- Chemielehrer und engagierte Schüler

**NEU** **Sonderpreise für Schulen**

**Mit 20% Einsteigerrabatt.**
Preise und Informationen unter
**www.chiuz.de**
Rabattcode J2006

**Online Probeheft:**

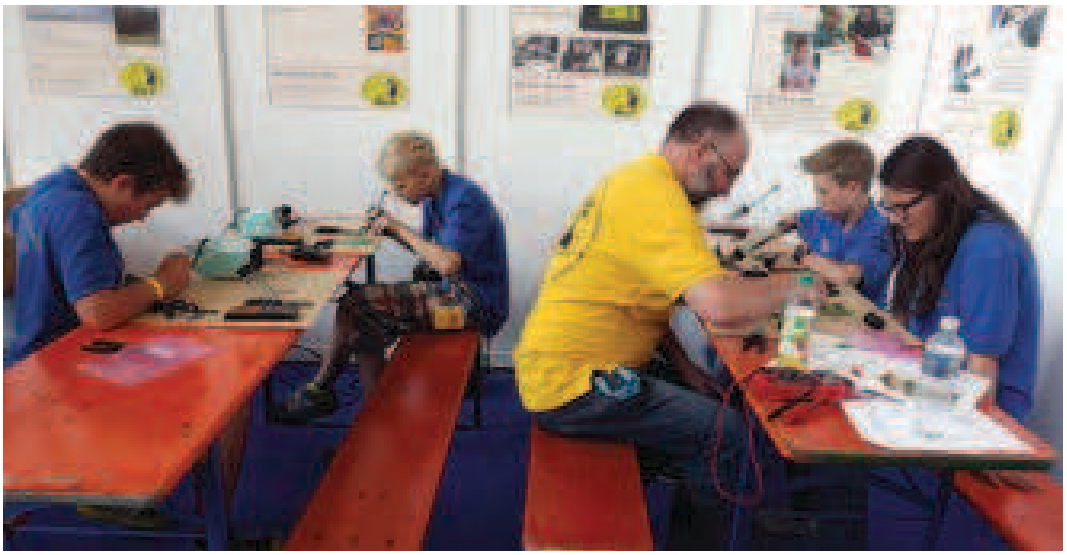
oder bit.ly/CHIUZ2016

www.facebook.com/ChemieInUnsererZeit

Eine Zeitschrift der

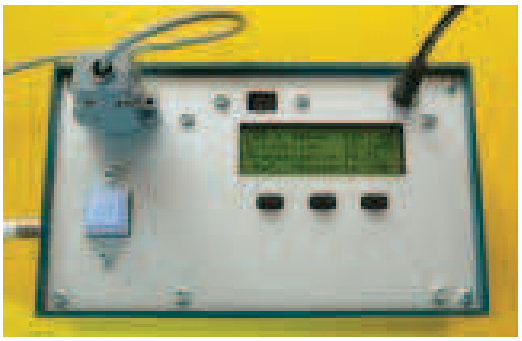
GDCh
Gesellschaft Deutscher Chemiker

WILEY-VCH



Im Rahmen einer Fortbildungsveranstaltung konnten Schüler unter fachkundiger Anleitung das Photometer aufbauen und testen. (Foto: Kerstin Schönwitz)

Der Startpunkt der Nutzung von LEDs als Lichtquellen in einfachen Photometern reicht bis in das Jahr 1973 zurück. Seit dieser Zeit gibt es zahlreiche Weiterentwicklungen und neue Anwendungsfelder. In den letzten Jahren haben einige Entwicklungen dazu beigetragen, das Konzept von LED-Photometern noch interessanter werden zu lassen: Neben einer großen Wellenlängenvielfalt ist auch die Lichtintensität der LEDs deutlich gestiegen. Zudem gibt es enorme Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Mikroelektronik, Sensorik und Datenverarbeitung. Typischerweise waren früher einfache Selbstbau-Photometer mit Photodioden und einem Transimpedanzverstärker ausgestattet, wobei die Transmissionswerte noch nachträglich in Extinktionseinheiten umgerechnet werden mussten. Die Datenübertragung in einen Rechner oder ein direkt logarithmierender Verstärker waren bis vor kurzem nur mit einem erhöhten finanziellen Aufwand realisierbar. Seit einigen Jahren sind Mikrocontroller auf dem Markt verfügbar, die sich frei programmieren lassen und etwa auch die Ausgabe des logarithmierten Werts auf einem Display ermöglichen. So gibt es Plattformen, die auf einfache und kostengünstige Weise den Bau von hochpräzisen Messgeräten ermöglichen und eine neue Dimension in der Steuer-, Mess- und Regeltechnik eröffnet haben.



Frontansicht des LED-Photometers (Foto: Ulrich Pöggel)

### Das LED-Photometer des AATiS

Die Verfügbarkeit einer großen Auswahl an LED-Emissionswellenlängen und die neuen Möglichkeiten der modernen Mikroelektronik hatten den AATiS im Rahmen des Photonik-Projekts zum Internationalen Jahr des Lichts veranlasst, einen zeitgemäßen LED-Photometer-Bausatz für den Schulunterricht zu entwickeln.

Dieses Photometer ermöglicht auf einfache Weise analytische Bestimmungen von Inhaltsstoffen über Absorptionsmessungen. Analyte können nicht nur Farbstoffe, sondern auch über Farbreagenzien zugängliche Wasserinhaltsstoffe sein, etwa Sulfat, Kupfer, Phosphat, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Eisen, Aluminium, Chromat, Chlor, Ozon, Wasserstoffperoxid, und so weiter. Zur Adaption einer analytischen Methode muss eine LED mit passender Wellenlänge verwendet werden. Der Bausatz enthält bereits acht charakterisierte LEDs, deren Emissionswellenlängen für viele Anwendungen geeignet sind. Das Photometer ist durch den Mikrocontroller und das Display als Stand-Alone-Gerät verwendbar. Durch die USB-Schnittstelle und die mitgelieferte Software ist das Photometer auch als Online-Detektor in Fließsystemen einsetzbar, oder es lassen sich Experimente zur Reaktionskinetik realisieren. Zum Einstieg können Schüler gefahrlos mit dem beiliegenden Farbstoffstandard die Welt mit der photometrischen Messtechnik entdecken.

# 2

# Umwelt, Licht, Chemie

# 2 Umwelt, Licht, Chemie

**Licht ist nahezu ein Alleskönner und aus der Umweltchemie nicht wegzudenken. Auch bei der Entwicklung berührungsloser Displays auf der Basis Photonischer Kristalle spielt es eine entscheidende Rolle – schließlich will niemand bei der Bedienung eines Displays mit ansteckenden Keimen in Berührung kommen. Licht ist auch dazu geeignet, Wasser zu reinigen, und nicht zuletzt ist es die energiereiche Strahlung der Sonne, die aus unserer Erdatmosphäre einen riesigen photochemischen Reaktor macht und mit deren Hilfe sich solare Brennstoffe herstellen lassen.**

## 2.1 Touchless Displays

## Vom Schmetterlingsflügel lernen

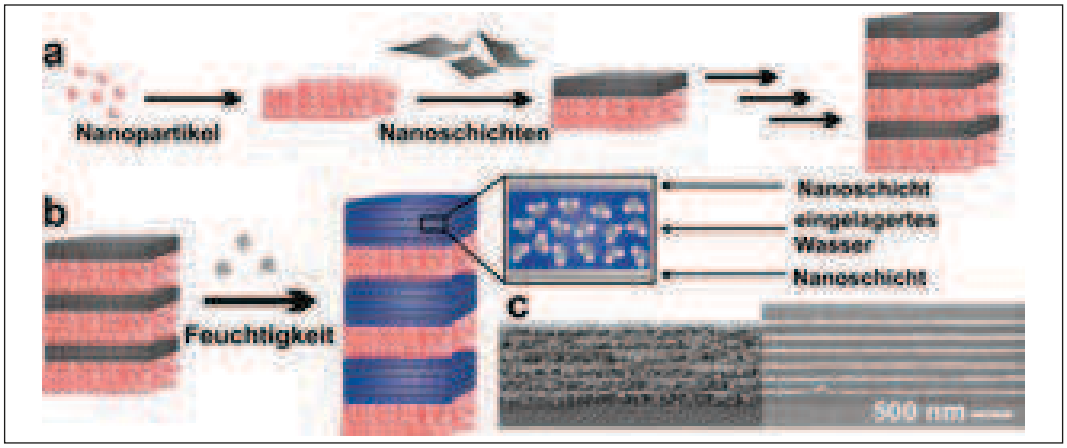
49. Woche

**49. Woche** *Katalin Szendrei, Pirmin Ganter und Bettina V. Lotsch, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München sowie Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart*

Touchscreens sind aus unserem Alltagsleben nicht mehr wegzudenken. Mit ihnen begann der Siegeszug von Smartphones & Co; heute sind sie integraler Bestandteil von Fahrkartenautomaten und Geldmaschinen. Dennoch haben Touchscreens auch Schwächen – neben mechanischem Verschleiß bilden sie einen idealen Übertragungsweg für Viren und Bakterien. Noch praktischer als Touchscreens könnten daher touchless Screens sein – also Bildschirme, die sich berührungslos navigieren lassen.

Feuchtigkeit könnte der Schlüssel zu einer neuen Touchless-Technologie sein: Unser Körper gibt Wassermoleküle durch Poren in der menschlichen Haut an die Umwelt ab. Diese durch Transpiration entstehende Feuchtigkeitsatmosphäre um den menschlichen Finger herum kann mit einem neu entwickelten Feuchtigkeitssensor detektiert und in eine Farbänderung umgesetzt werden. Dieses Prinzip könnte sich als Grundlage für neuartige berührungsfreie Displays eignen.

Das chemische Herzstück des Sensors sind Antimonphosphat-Nanoschichten, die in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit Wassermoleküle einlagern und dabei stark aufquellen. Durch Delaminieren der Verbindung in einzelne Nanoschichten konnten wir nun erstmals Dünnfilme aus diesem Material herstellen. Stapelt man diese Filme abwechselnd mit Schichten aus Oxid-Nanopartikeln, lassen sich periodische Multischichtstrukturen, sogenannte eindimensionale Photonische Kristalle (PKs), aufbauen. PKs sind natürlich vorkommende Nanostrukturen, die zum Beispiel Schmetterlingsflügeln oder Perlmutt ihre irisierenden Farben verleihen. Die Farbe kommt dabei durch Lichtbrechung und Interferenz an der periodischen Struktur zustande, die Schichtdicken im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes aufweist. Über die Schichtdicke und den Brechungsindex der einzelnen Schichten lässt sich die strukturelle Farbe gezielt einstellen. Reagiert der PK nun auf seine Umgebung mit einer Änderung der Schichtdicke – etwa



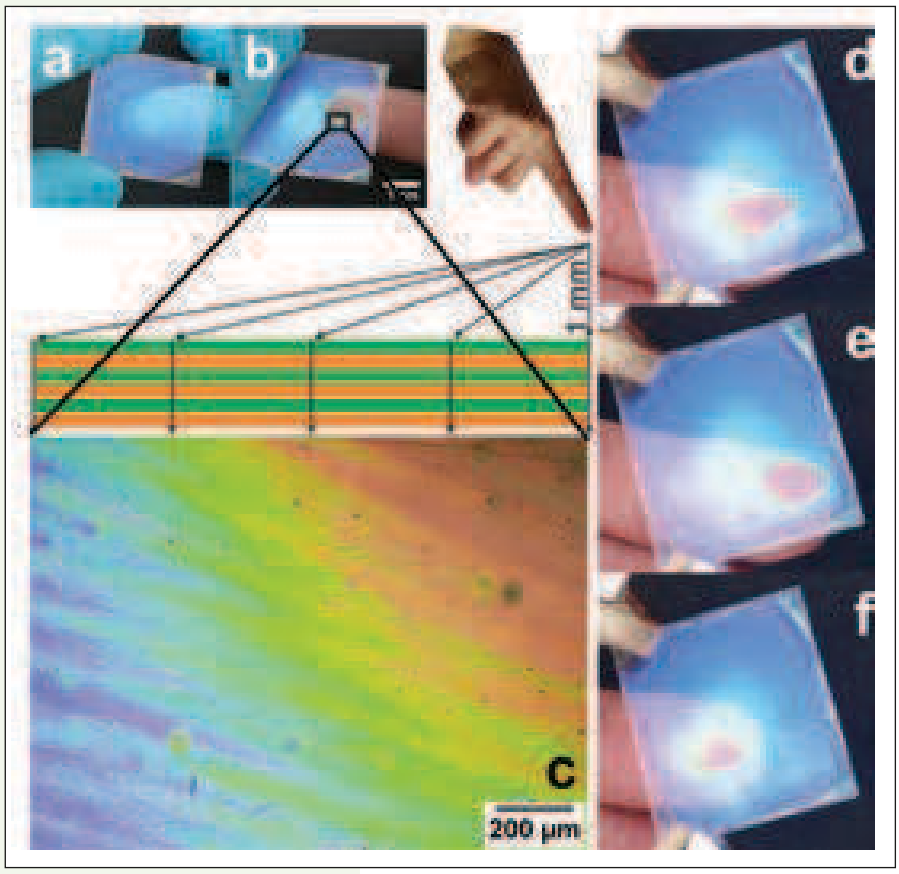

(a) Schematische Darstellung der Sensorherstellung. (b) Schematische Darstellung des Detektionsmechanismus durch Quellung der Nanoschichten in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit. (c) Photonische Kristalle, bestehend aus Antimonphosphat-Nanoschichten und $TiO_2$-Nanopartikeln. Das linke Rasterelektronenmikroskopie-Bild zeigt die poröse Morphologie, das rechte zeigt den Materialkontrast.

durch Quellung – oder des Brechungsindex, kann diese Reaktion durch eine Farbänderung ausgelesen werden: Der Photonische Kristall fungiert als farbkodierender Sensor.

Bislang verwendete photonische Feuchtigkeitssensoren haben entweder zu niedrige Sensitivität oder eine deutlich längere Ansprechzeit. Die Feuchtigkeitssensoren auf Antimonphosphat-Basis dagegen sind durch das gesamte sichtbare Spektrum durchstimmbar – und dies bereits bei der Annäherung eines Fingers bis auf wenige Millimeter an die Sensoroberfläche. Hinzu kommen noch die nahezu augenblickliche Ansprechzeit des Sensors und seine hohe Selektivität gegenüber Wasser; zudem erweist sich die Sandwich-Struktur als chemisch äußerst stabil. Erst das Zusammenspiel dieser Eigenschaften ermöglicht es, die Bewegung eines Fingers berührungslos und quasi in Echtzeit zu verfolgen.

Die Integration der berührungslos navigierbaren photonischen Sandwichstrukturen in künftige Generationen von elektronischen Geräten könnte beispielsweise aufgrund des „optischen feedback" Fehlfunktionen bei der Navigation reduzieren. Noch interessanter ist die neue Technologie für Anwendungen, in denen die Hygienevorteile der berührungslosen Navigation zum Tragen kommen, etwa bei medizinischen Anwendungen, in Bank- oder Fahrkartenautomaten. Neben verringertem mechanischen Verschleiß könnte man sich auch eine erhöhte Informationsdichte bei der Signaleingabe zunutze machen, die die berührungslose 3-D-Navigation mit sich bringt. Die Herausforderungen auf dem Weg zu einer „Touchless-Technologie" sind zwar groß – ihr Potenzial aber auch.

11. Woche




Berührungsloses Abbilden von Fingerbewegungen durch feuchtigkeitsempfindliche Photonische Kristalle bestehend aus Antimonphosphat-Nanoschichten und $SiO_2$-Nanopartikeln. (a),(b) Demonstration der Feuchteempfindlichkeit des Photonischen Kristalls: Kein Effekt bei Annäherung eines mit einem Nitril-Handschuh bedeckten Fingers (a+b); Farbänderung nur bei Annäherung eines unbedeckten Fingers (b). (c) Farbgradient auf der Oberfläche des Photonischen Kristalls bei Annäherung eines Fingers. Der Farbgradient entspricht dem Feuchtegradienten in der Nähe des Fingers. Abbildung der Fingerbewegung (d-f).

## 2.2 Nachhaltige Reinigung und Entgiftung von Wasser mit Licht

# Der Natur abgeschaut

**11. Woche** *Thomas Oppenländer, Fakultät Medical and Life Sciences, Hochschule Furtwangen, Villingen-Schwenningen*

Nur etwa ein Prozent der gesamten Wassermenge auf der Erde steht uns als einfach zugängliches Süßwasser zum Trinken zur Verfügung. Durch die rasante Entwicklung moderner und hochempfindlicher Analysemethoden konnte in den letzten beiden Jahrzenten der Eintrag von sogenannten Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässer und Grundwasser nachgewiesen werden. Viele dieser Stoffe besitzen biologische Aktivität, sind toxisch und oft auch in der Natur nur schwer abbaubar. Deshalb kann es zur Bioakkumulation und zum Eindringen dieser Stoffe in die Nahrungskette kommen.

Es ist daher notwendig, Strategien zur Entgiftung, Reinigung und Verbesserung unserer Wasserqualität zu entwickeln und auch einzusetzen. Erfahrungsgemäß kann jedoch eine einzige alleinstehende Verfahrenstechnik dies nicht leisten, da die angesprochenen Wasserverunreinigungen in ihren Molekülstrukturen und physikalisch-chemischen Eigenschaften zu unterschiedlich sind. Multi-Barrierensysteme zur Wasserbehandlung sind in der Entwicklung und auch teilweise schon im Einsatz, um den Eintrag der Mikroverunreinigungen in aquatische Kompartimente zu verhindern oder um eine moderne Trinkwasseraufbereitung zu ermöglichen. Hierbei dient die Natur, wie so oft, als Vorbild: Oberflächengewässer werden gereinigt durch die Kopplung biologischer, photochemischer und mechani-

KNSK

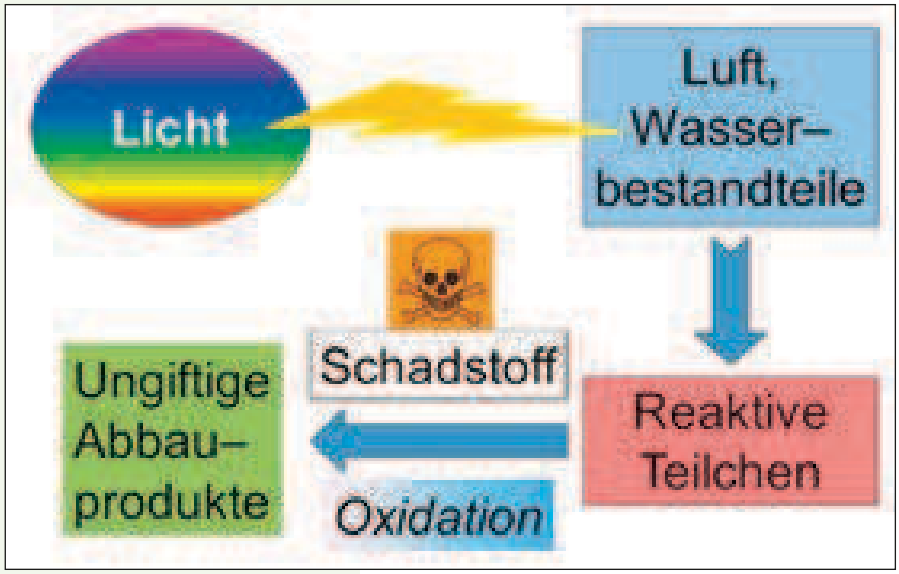
www.evonik.de

Unsere Zukunftsexperten beherrschen das Ideen-Kamasutra: in 43 Stellungen zur besten Idee.

Evonik ist der kreative Industriekonzern. Mit Leidenschaft und Know-how entwickeln unsere Experten die Lösungen von morgen – von Leichtbau bis Medizintechnik. Unsere strategische Innovationseinheit Creavis eröffnet als Impulsgeber unseren Kunden neue Märkte und schafft so die Grundlage für eine langfristig erfolgreiche Partnerschaft. Besuchen Sie uns in der Zukunft unter **www.creavis.de.**

Evonik. Kraft für Neues.

EVONIK INDUSTRIES




Durch Sonnenlicht ausgelöster natürlicher Vorgang der Schadstoffoxidation in der Hydro- und Atmosphäre der Erde

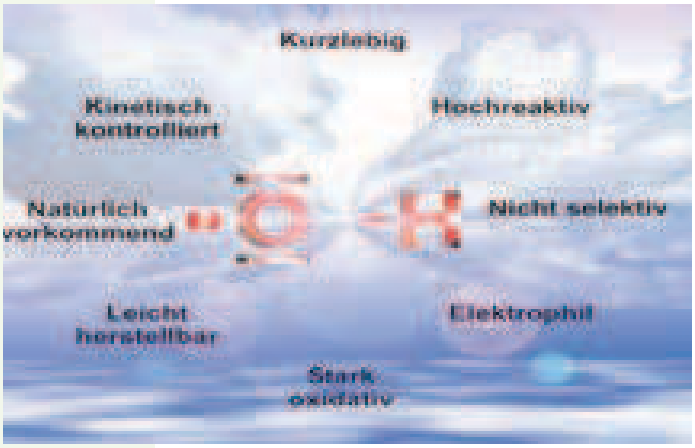
scher Prozesse. Dies ist ein natürlich vorkommendes Multi-Barrierensystem. Dabei spielen reaktive Sauerstoffspezies eine wichtige Rolle.

Das wohl bedeutendste Molekül unter den reaktiven Sauerstoffspezies ist das Hydroxylradikal. Es kommt in geringen stationären Konzentrationen in der Atmosphäre und in Oberflächengewässern vor und ist an vielen wichtigen bio-geochemischen Vorgängen beteiligt, besonders am oxidativen Abbau natürlich vorkommender organischer Verbindungen und vieler anthropogener Schadstoffe.

13. Woche

Für die Herstellung von Hydroxylradikalen hat man im 20. Jahrhundert verschiedene Verfahren entwickelt. Eines der bedeutendsten industriellen Verfahren nutzt die photochemische Spaltung von Wasserstoffperoxid durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (in der Technik verwendetes Kürzel: UV/$H_2O_2$).

Eigenschaften des Hydroxylradikals (•OH)




Vielfältige Verfahrenskombinationen, die Ozon, Titandioxid, und/oder Wasserstoffperoxid nutzen (zum Beispiel UV/$O_3$, UV/$O_3$/$H_2O_2$, UV/$TiO_2$ Titandioxid-Photokatalyse), sind möglich und auch teilweise im technischen Einsatz. Diese Prozesse oder Technologien nennt man im englischen Sprachraum Advanced Oxidation Processes oder Technologies (AOPs, AOTs).

Die Hydroxylradikale oxidieren organisch chemische Wasserinhaltsstoffe nach dem Vorbild der Natur. Die Nachhaltigkeit dieser Verfahrenstechnik beruht also auf der Verwendung von Licht als umweltfreundlichem Reagenz. Wesentliche Ziele gegenwärtiger Forschung und Entwicklung sind die Senkung der Betriebskosten der AOTs durch Verfahrensoptimierung und die Verwendung regenerativer Energie zur Erzeugung der Hydroxylradikale. Wenn wir diese Ziele erreichen, dann steht der photochemischen Reinigung und Entgiftung von Wasser als wesentlicher Komponente eines Multi-Barrierensystems eine Renaissance bevor, und Mikroverunreinigungen im Trinkwasser gehören der Vergangenheit an!

## 2.3 Zur Chemie der Erdatmosphäre
## Ein riesiger photochemischer Reaktor

13. Woche *Reinhard Zellner, Institut für Physikalische Chemie, Universität Duisburg-Essen*

Die Atmosphäre spielt für die Evolution unseres Planeten und die Entwicklung des Lebens auf der Erde eine äußerst wichtige, wenn auch längst nicht ausreichend gewürdigte Rolle. Leben auf der Erde wäre ohne eine Atmosphäre weder entstanden, noch hätte es sich dauerhaft etablieren können. Die Atmosphäre schützt vor der energiereichen Strahlung der Sonne, stellt den lebenserhaltenden Sauerstoff und den Niederschlag zur Verfügung und sorgt für die Verbreitung und Verdünnung der flüchtigen „Abfälle“ unserer Zivilisation. Wegen des relativ schnellen, aber hoch variablen, Transports von Masse und Energie ist die Erdatmosphäre das bei weitem dynamischste aller Erdkompartimente. Dass der Abstand der Erde zur Sonne gerade so ist, dass die mittlere Temperatur auf der Erde und deren Variabilität das Wasser in allen seinen drei

Phasen existieren lässt, ist eine Einzigartigkeit im Sonnensystem. Kein anderer bekannter Planet bietet diese Voraussetzungen.

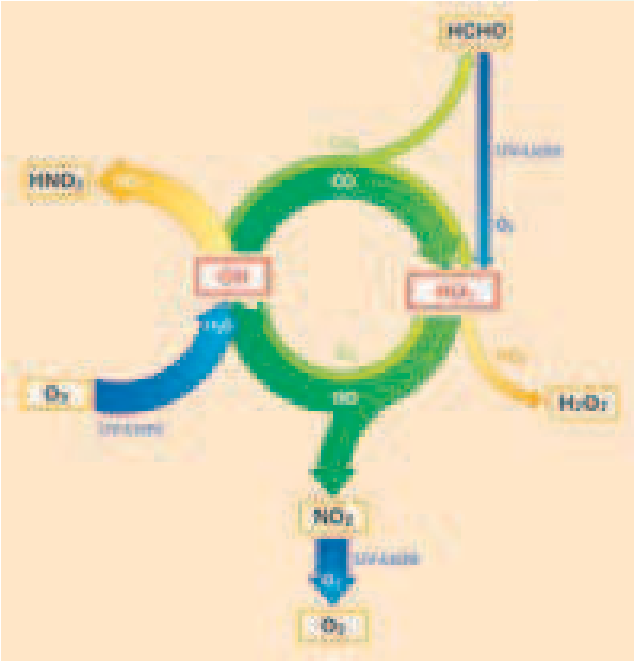
### Strahlung in der Atmosphäre

Die Erde ist – physikalisch und aus dem Weltraum gesehen – ein strahlender „schwarzer" Körper, der ständig Energie verliert – im Mittel an der Erdoberfläche 390 Watt pro Quadratmeter. Der physikalische Gegenspieler der Erde im Sinne des Strahlungsgleichgewichts ist die Sonne. Weil ihre Oberflächentemperatur so enorm viel größer ist – etwa 6000 Kelvin –, ist ihr Strahlungsspektrum zu größeren Energien und kürzeren Wellenlängen verschoben. Das Maximum liegt im Sichtbaren bei etwa 500 Nanometern; die Energieflussdichte am fiktiven Außenrand der Atmosphäre beträgt 1.37 Kilowatt pro Quadratmeter (Solarkonstante). Zu den relevanten Veränderungen von Strahlung, die durch Streuung verursacht werden, tragen auch die Wolken bei. Hier sind die streuenden Elemente die Wassertröpfchen oder Eiskristalle. Je nach Dicke und Wassergehalt der Wolke kann der Verlust der Strahlung durch Streuung bis zu 80 Prozent betragen.

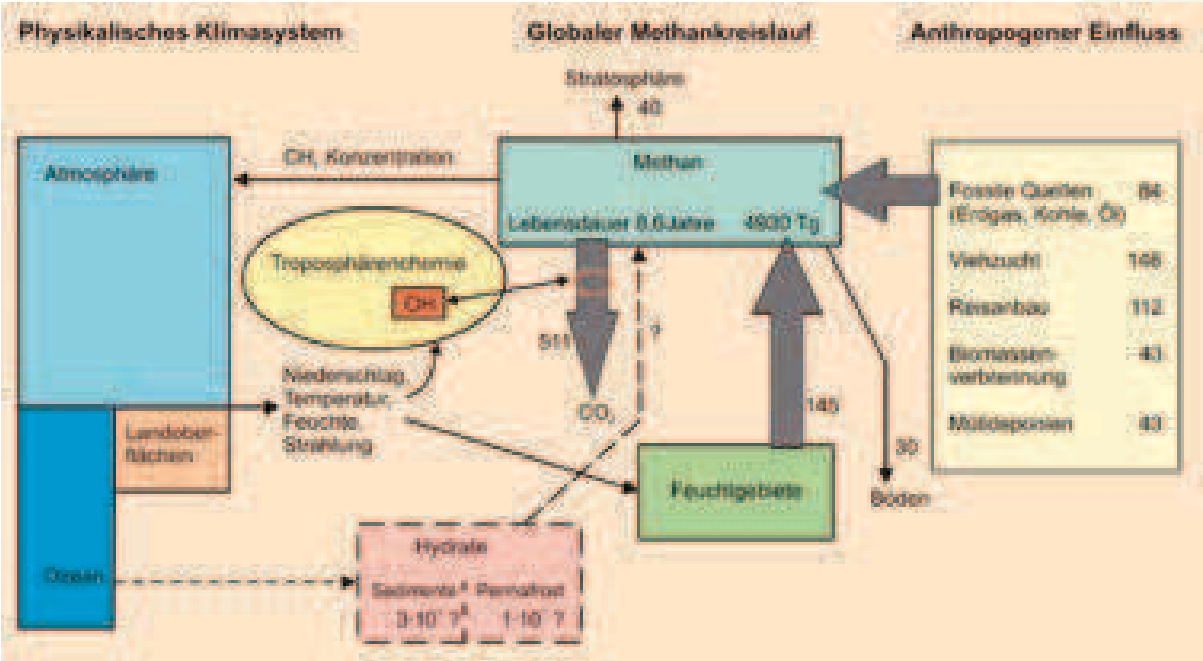
### Chemie in der Atmosphäre

Energieabsorption von Molekülen im Bereich der solaren Strahlung ist die Ursache von photochemischen und chemischen Prozessen in der Atmosphäre. Es gibt aber nur wenige Spurengase, die zu einer solchen Absorption befähigt sind. Dazu gehören insbesondere die Moleküle Ozon, Formaldehyd und salpetrige Säure sowie das Stickstoffdioxid und das Nitrat-Radikal. Obwohl die Atmosphäre im Ganzen oxidierend wirkt, ist der atmosphärische Sauerstoff immer nur indirekt beteiligt.

Die wichtigste Verbindung, die aufgrund ihrer Konzentration und Reaktivität die Oxidationskraft der unteren Atmosphäre repräsentiert, ist das Hydroxyl-Radikal. Dieses Radikal wird vornehmlich über die Photolyse des Ozons gebildet. In der Lichtabsorption




Atmosphärischer Kreislauf des $HO_x$-Radikalsystems in der unteren Troposphäre (nach Wahner et al., Abb. 5, S.167 in „Chemie über den Wolken")



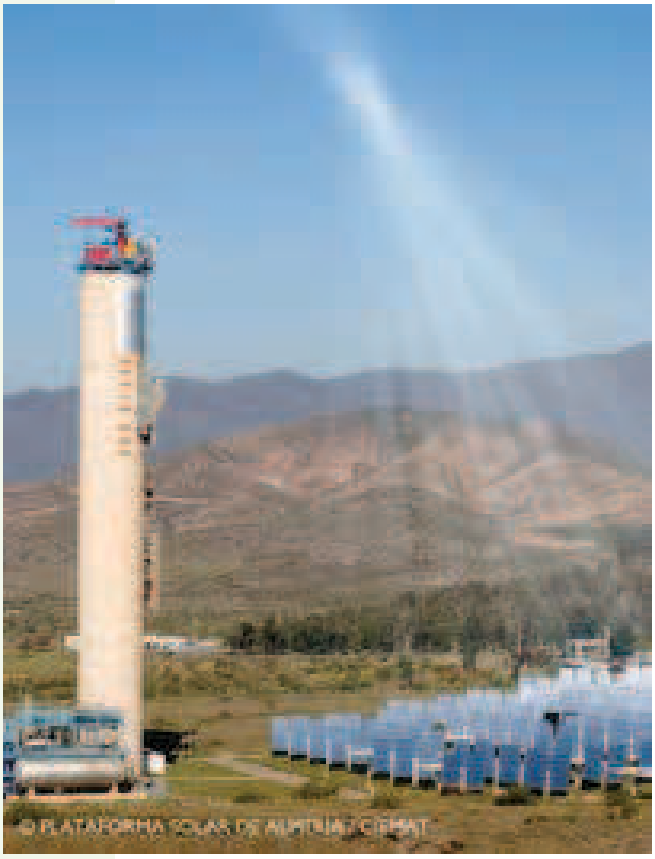

Schematische Darstellung des globalen Methankreislaufs. Die Zahlen bezeichnen Reservoirgrößen (in $Tg(CH_4)$) und Flüsse (in $Tg(CH_4)$/Jahr) (nach Zellner Abb. 2, S. 54 in „Chemie über den Wolken")

dieses Moleküls in der nahen UV-Bande werden angeregte Sauerstoffatome gebildet, die im Zusammentreffen mit Wasserdampf schnell OH-Radikale bilden. Diese OH-Radikale führen zunächst ein gewisses Eigenleben, in dem sie Teil eines eigenen Zyklus (sog. $HO_x$-Zyklus) von Bildung und Verbrauch mit dem Hydroperoxyl-Radikal sind, der durch Kohlenmonoxid und Stickstoffoxid angetrieben wird.

17. Woche

Wegen der relativ hohen chemischen Komplexität, mit der Hydroxyl-Radikale gebildet und verbraucht werden, wird die Konzentration dieses Radikals in der Regel durch Modellrechnungen bestimmt. Im globalen Mittel über alle geografischen Breiten, Jahreszeiten und über 24 Stunden beträgt ihre Konzentration etwa 1 x $10^6$ Moleküle pro Kubikzentimeter. In mittleren Breiten einschließlich der Lage der Bundesrepublik beträgt ihre mittlere Konzentration im Sommer am Tage und für wolkenlosen Himmel etwa 6 bis 10 x $10^6$ pro Kubikzentimeter; im Winter und oder während der Nacht liegt sie bei wenigen $10^5$ pro Kubikzentimeter.

Wenn Oxidantien wie das Hydroxyl-Radikal vornehmlich an dem Abbau einer Substanz beteiligt sind, dann legt deren Reaktivität auch die Lebensdauer der Substanz fest. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion mit Methan. Seine Lebensdauer beträgt etwa 8,6 Jahre. Für Methan – ebenso wie für andere Spurenstoffe – kann man versuchen, die Quellen und Senken möglichst exakt zu bilanzieren. Der Sinn einer solchen Bilanzierung ist, die Bedeutung des Methans im Klimasystem abzuschätzen und seine anthropogenen Quellen und damit die Handlungsmöglichkeit der Gesellschaft im Sinne des Klimaschutzes zu erkennen.




Solarturm, Plataforma Solar de Almería, in Südspanien (Quelle: Ciemat)

## 2.4 Solare Brennstoffe aus Wasser und Kohlendioxid

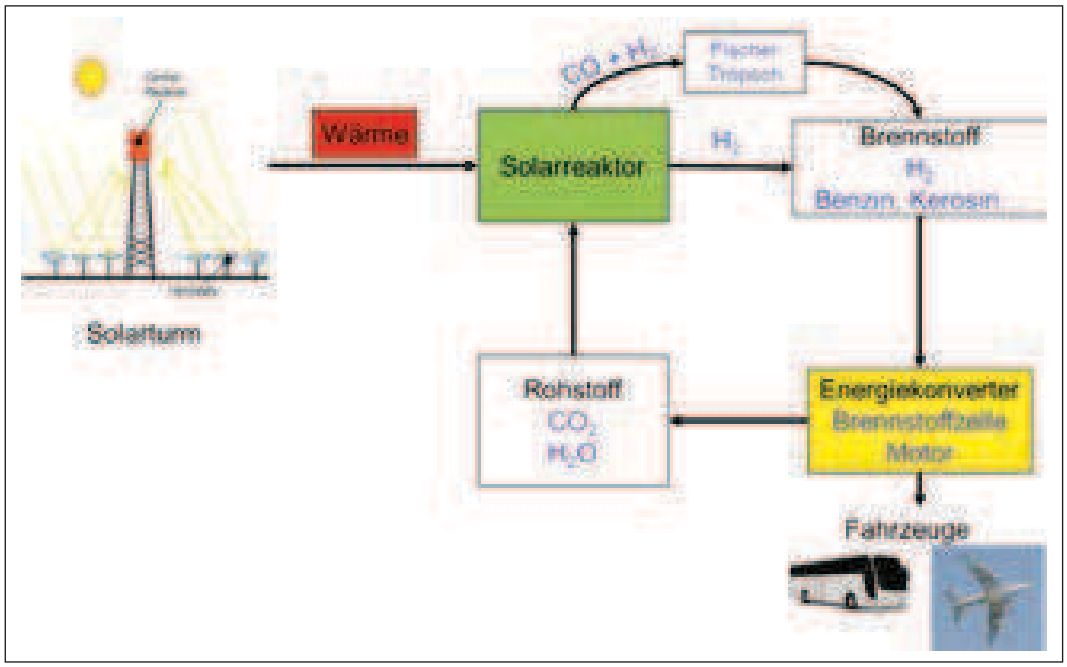
# Gebündelte Sonnenenergie

**17. Woche** *Martina Neises-von Puttkamer, Martin Roeb und Christian Sattler, DLR-Institut für Solarforschung, Köln*

Woher kommt unser Treibstoff? Dass Benzin, Diesel und Kerosin aus Erdöl gewonnen werden, dürfte bei der aktuellen Diskussion um immer knapper werdende Ressourcen und steigenden Kohlendioxid-Ausstoß den meisten Menschen bekannt sein. Doch diese Treibstoffe können auch vollständig aus erneuerbaren Energien und den Rohstoffen Wasser und Kohlendioxid gewonnen werden. Ein Weg, wie dies geschehen kann, wird seit 2012 in einer Kooperation von Forschungseinrichtungen und Universitäten aus Deutschland und der Schweiz untersucht. Im Virtuellen Institut SolarSynGas – was kurz für „solares Synthesegas“ steht – arbeiten das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), die Technische Universität Clausthal, das Karlsruhe Institut für Technologie und die Eidgenössiche Technische Hochschule Zürich zusammen.

Das Ziel der Kooperation ist, Brennstoffe aus Wasser, Kohlendioxid und Solarenergie ganz ohne fossile Rohstoffe und ohne Freisetzung von Kohlendioxid-Emissionen zu gewinnen.

Die notwendigen Rohstoffe und die Energiequelle zeichnen sich durch eine hohe Verfügbarkeit aus. Kohlendioxid lässt sich entweder aus der Luft oder zum Beispiel aus den Abgasen eines konventionellen Kohlekraftwerkes abtrennen, wodurch man es quasi wiederverwertet.




Prinzip der solaren Brennstofferzeugung (Quelle: DLR)

Der Prozess, der im Virtuellen Institut untersucht wird, läuft mittels Zuhilfenahme eines Metalloxids, kurz MO ab. Zunächst wird das Metalloxid bei hoher Temperatur reduziert und Sauerstoff abgespalten. Im zweiten Schritt reagiert das reduzierte Metalloxid mit Wasserdampf, bindet dabei den im Wasser enthaltenen Sauerstoff, und es entsteht Wasserstoff. Zudem lässt sich mit dem Prozess auch Kohlendioxid in Kohlenmonoxid und Sauerstoff zerlegen. Das Metalloxid selbst wird im Prozess wiederverwertet.

$$MO_{oxidiert} \rightarrow MOreduziert + O_2$$

$$MO_{reduziert} + H_2O \rightarrow MO_{oxidiert} + H_2$$

$$MO_{reduziert} + CO_2 \rightarrow MO_{oxidiert} + CO + 1/2\ O_2$$

Der untersuchte Prozess konvertiert einerseits Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff und andererseits Kohlendioxid in die Bestandteile Kohlenmonoxid und Sauerstoff. Es entsteht Synthesegas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid

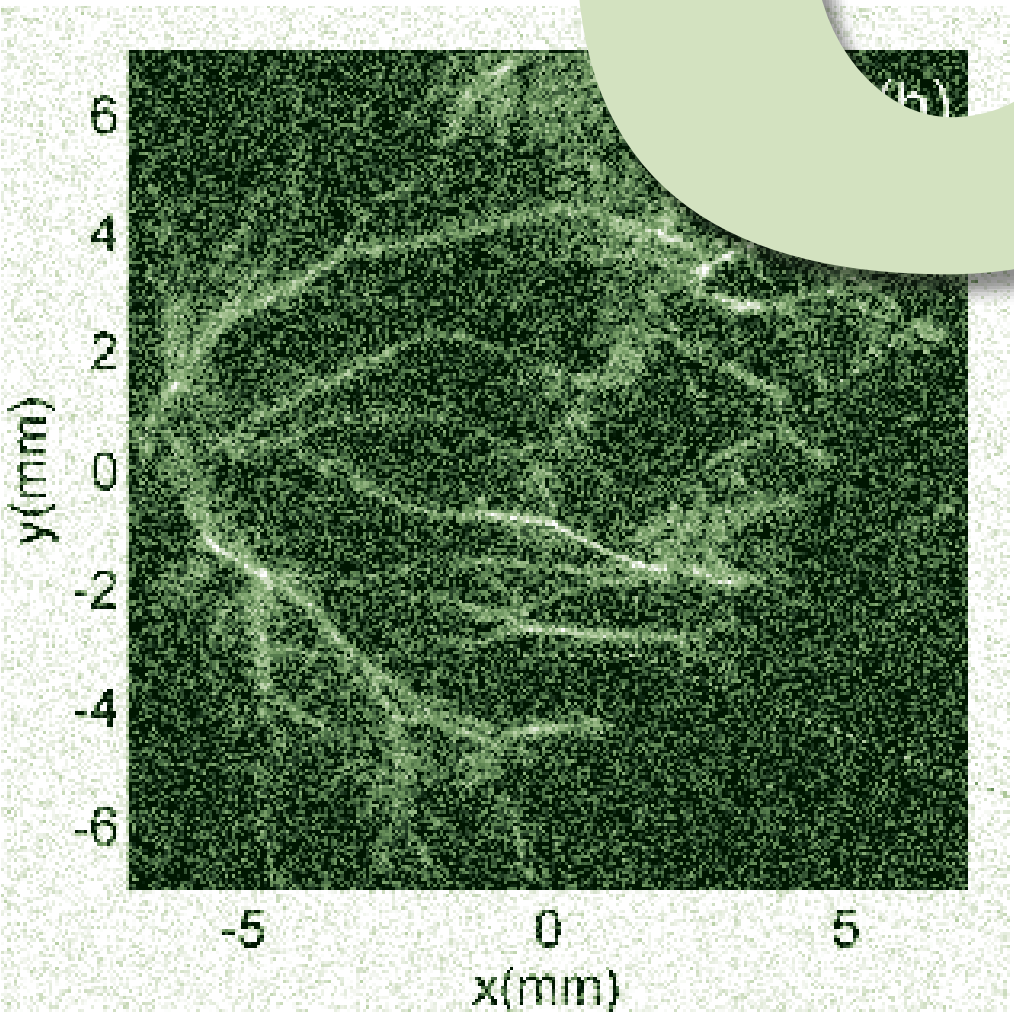
Ebenfalls ist es möglich, in diesem Prozess Wasserdampf und Kohlendioxid gleichzeitig zuzuführen, sodass direkt in einem Prozessschritt Synthesegas, also das Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, entsteht. Das Synthesegas bildet die Grundlage zur Produktion von konventionellen Brennstoffen. In gängigen industriellen Verfahren gewinnt man aus Synthesegas gasförmige sowie flüssige kohlenwasserstoffbasierte Brennstoffe, wie etwa Benzin und Kerosin.

Die notwendige Energie, um Prozesstemperaturen von bis zu 1.400 Grad Celsius zu erreichen, erhält man durch konzentrierte Sonnenenergie. Mittels großer Spiegel, den sogenannten Heliostaten, gesammelte Sonnenstrahlen werden auf eine kleine Fläche konzentriert, die auf einem Turm oberhalb des Solarfelds liegt. In einem sogenannten solaren Receiver-Reaktor, der auf dem Solarturm installiert ist, findet dann die chemische Reaktion statt, und es entsteht Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid.

Insbesondere das Metalloxid und der solare Receiver-Reaktor sind Schlüsselkomponenten, die im Virtuellen Institut weiterentwickelt werden. Dem Ziel, Brennstoffe aus erneuerbaren Rohstoffen und Energiequellen effizient und wirtschaftlich herzustellen, kommen wir dadurch einen Schritt näher.

# 3

# Licht im Dienst der Medizin



# 3 Licht im Dienst der Medizin

**Wer an Licht und Medizin denkt, dem mögen zuerst Operationslampen oder die Taschenlampe beim Augenarzt einfallen. Licht kann aber sehr viel mehr. So ist nicht nur eine gezielte Krebsbekämpfung dank superhochauflösender Lichtmikroskope möglich, auch spezielle Therapien dieser Erkrankungen sind durch Licht induzierbar, etwa die photochemische Freisetzung oder Bildung von Wirkstoffen sowie therapeutisch wirksamer Sauerstoffspezies durch Licht. Nicht zuletzt ist Licht aus der Diagnostik nicht wegzudenken, etwa bei optischen Bio- und Chemo-Sensoren, und Dank des photoakustischen Effekts sind sogar hervorragende dreidimensionale Aufnahmen von Geweben möglich.**

## 3.1 Gezielte Krebsbekämpfung mit Hilfe superhochauflösender Lichtmikroskopie

## Entwicklung von Nanofähren

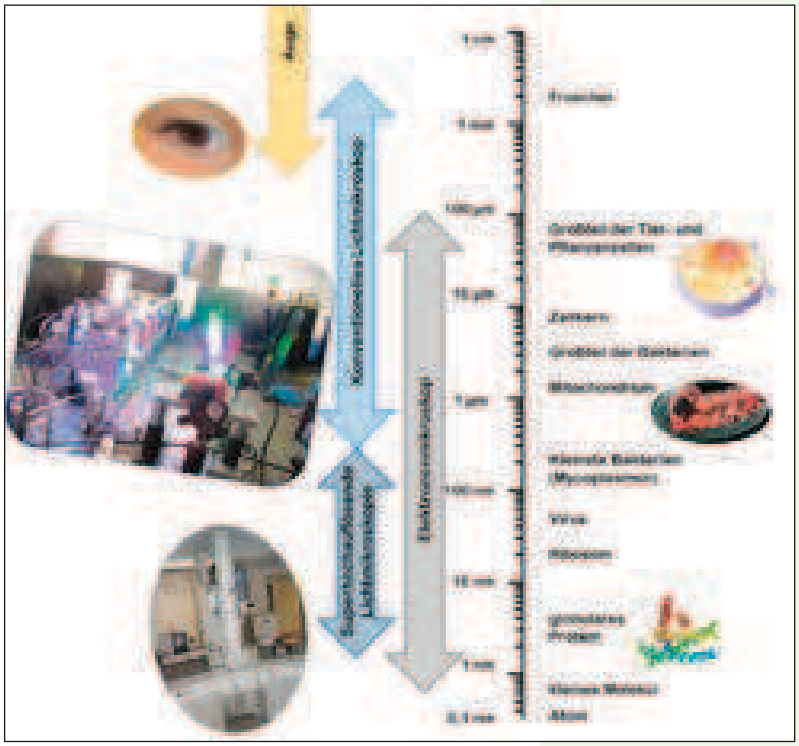
16. Woche

**16. Woche** *Veronika Weiß und Christoph Bräuchle, Department Chemie und Center for NanoScience (CeNS), Ludwig-Maximilians-Universität München*

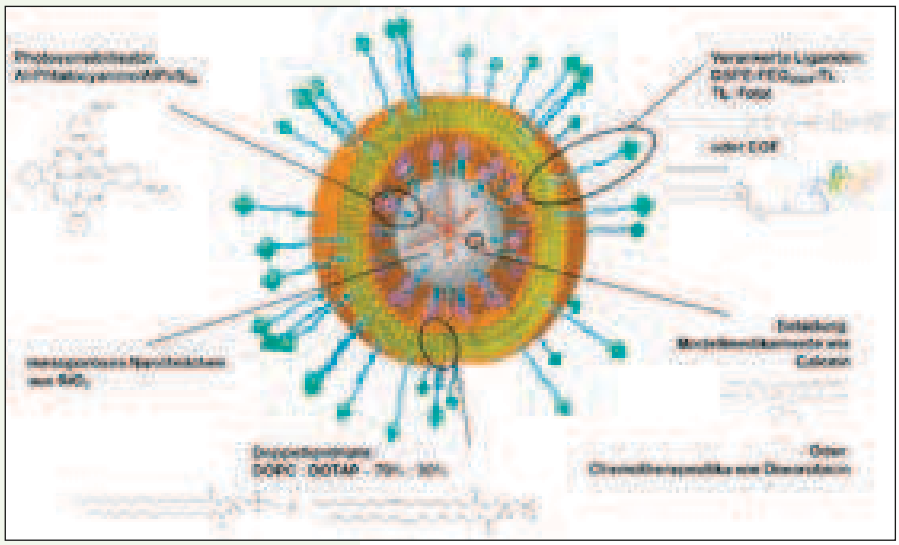
Dass der Mensch ein Interesse daran hat, das quasi Unsichtbare sichtbar zu machen, zeigt sich nicht nur in Filmen wie „Die phantastische Reise“ oder „Die Reise ins Ich“. Auch in der Wissenschaft offenbart sich dieser Drang. Da das Auge aber relativ schnell an seine Grenzen stößt, wurde die Lichtmikroskopie mit erhöhtem Auflösungsvermögen entwickelt. Sie erlaubt, tiefer in die Dinge hinein zu schauen. Es war Robert Hooke, der 1667 mit seinem Lichtmikroskop die ersten Zellen sehen konnte, und kurz danach entdeckte Antoni van Leeuwenhoek auf dieselbe Weise Bakterien im menschlichen Speichel.

Als erster konnte Ernst Abbé — vor etwa 150 Jahren Direktor bei Zeiss und für die Mikroskopentwicklung zuständig – die physikalisch bedingte Auflösungsgrenze von Mikroskopen berechnen. Seine Formeln ergaben, dass durch die Beugungsbegrenzung nur Objekte aufgelöst werden können, deren Größe die der halben Wellenlänge des verwendeten Lichts übertreffen. Dies trifft generell für elektromagnetische Strahlung zu und ist damit auch für beschleunigte Elektronen in der Elektronenmikroskopie gültig. Die Elektronenmikroskopie schafft aufgrund der kürzeren Wellenlängen, abhängig von der Beschleunigungsspannung, entsprechend höhere Auflösungen.

Die Lichtmikroskopie hat aber gegenüber der Elektronenmikroskopie den großen Vorteil, dass direkt lebende Zellen beobachtet werden können und die Objekte nicht fixiert und durch feine Präparationsschnitte aufwändig aufbereitet werden müssen. Deshalb war es ein großer Schritt nach vorne, als eine superhochauflösende Lichtmikroskopie möglich wurde. Diese ist vor allen Dingen für Fragen der molekularen Medizin von großer Bedeutung, wurde es damit doch möglich, etwa die Aggregation von Proteinen im Verlauf von Krankheiten wie Alzheimer, Parkinson oder Chorea Huntington aufzulösen und in der Zelle zu verfolgen. Für Techniken, die dies ermöglichen, wurde 2014 der Chemie-Nobelpreis an Eric Betzig, Stefan Hell und William E. Moerner vergeben. In unserem Labor wurde Superhochauflösung durch Einzelmolekülverfolgung



Größenvergleich biologisch relevanter Strukturen mit Einordnung in die verschiedenen Mikroskopietechniken



Schematische Darstellung eines Nanopartikels aus mesoporösem Siliziumdioxid mit unterschiedlichen Funktionalisierungen. Das Partikel ist beladen mit einem Modelmedikament, die Hülle wird durch eine Doppellipidschicht gebildet, in welche unterschiedliche Liganden (Folat oder Epidermaler Wachstumsfaktor/EGF) verankert sind. Die Umhüllung wird durch Belichten des Photosensibilisators geöffnet.

erstmals verwandt, um den Infektionsweg eines einzelnen Virus in eine lebende Zelle hinein detailliert zu verfolgen. Dazu wurde das Virus mit einem Fluoreszenzmolekül markiert, welches wie eine molekulare Lampe die Bewegung des Virus sichtbar gemacht hat.

Heute beobachten wir mit unseren selbst gebauten hoch- und superhochauflösenden Lichtmikroskopen in analoger Weise auch andere Nanoteilchen in ihrer Wechselwirkung mit lebenden Zellen. Auch Viren sind mit ihren Dimensionen von 10 bis 300 Nanometern typische Nanoteilchen. Dabei sind für uns vor allen Dingen synthetische Nanoteilchen von großem Interesse, die in ihrem Inneren mit Medikamenten beladen werden und die diese Medikamente im Körper eines Patienten gezielt in erkranktes Gewebe oder kranke Zellen hinein transportieren können. Es ist sofort evident, dass Nanoteilchen, die in dieser Weise als quasi intelligente Nanofähren den gezielten Transport von Medikamenten erlauben, für die Medizin von enormem Nutzen sein können. So versucht man in der Chemotherapie, die hochtoxischen Chemotherapeutika in solche Nanopartikel zu verpacken, die dann den Wirkstoff gezielt in Krebszellen transportieren. Erst dort wird das Nanopartikel geöffnet, sodass das hochtoxische Chemotherapeutikum die Krebszellen abtöten kann.

37. Woche

Hierfür hat ein Team um Christoph Bräuchle und Thomas Bein, LMU München, eine hochflexible Plattform von Nanoteilchen geschaffen, bei denen der Wirkstoff in die Poren von mesoporösen Nanoteilchen aus Siliziumdioxid eingelagert wird und die Teilchen anschließend mit einer Doppellipidmembran umhüllt und verschlossen werden. Diese Nanoteilchen werden nach heutigem Stand der Technik gefahrlos im Körper abgebaut. Die umhüllende Doppellipidmembran ist der Zellmembran sehr ähnlich und deshalb ebenfalls gut bioverträglich. In ihr sind Liganden verankert, die an Rezeptoren andocken können, die speziell auf Krebszellen zu finden sind. Damit wird erreicht, dass sich die Teilchen mit großer Sicherheit nur an Krebszellen anheften und anschließend von diesen durch den Endozytosemechanismus aufgenommen werden. Im Inneren der Krebszelle müssen die Nanoteilchen dann geöffnet werden, was in diesem Fall wieder durch Licht geschieht. Hierbei werden Photosensibilisatoren, die an das Nanoteilchen angeheftet wurden, durch rotes Licht oder nahes Infrarotlicht aktiviert, wodurch Singulett-Sauerstoff entsteht, der hochreaktiv die Doppellipidmembranhülle öffnet. Damit kann der Wirkstoff (Chemotherapeutikum) in das Zellinnere austreten und die Krebszelle abtöten.

Mit unseren hoch- und superhochauflösenden Mikroskopietechniken konnten wir die korrekte Funktion dieser Nanoteilchen an einzelnen Krebszellen im Detail nachweisen. So ist es uns beispielsweise möglich, die Aufnahme dieser Nanoteilchen über angeheftete fluoreszierende Farbstoffe im Detail zu verfolgen.

## 3.2 Photodynamische Therapie (PDT) in der Dermatologie

# Kampf gegen Hautkrebs

**37. Woche** *Percy Lehmann, Zentrum für Dermatologie, Allergologie und Dermatochirurgie – Helios Klinikum Wuppertal, Klinikum der Universität Witten/Herdecke, Wuppertal*

Hermann von Tappeiner prägte 1904 den Begriff „photodynamisch“ für einen photooxidativen Prozess, bei dem Licht durch einen Photosensibilisator absorbiert wird mit nachfolgender Generation reaktiver Sauerstoffspezies. Albert Jesionek und von Tappeiner behandelten damals schon mittels „Photodynamischer Therapie (PDT)“ Patienten mit dermatologischen Erkrankungen wie Lupus vulgaris und Basalzellkarzinomen.

Merck macht Kommunikation sichtbar –
denn wir haben uns vom klassischen Pharma- und Chemieanbieter zu einem globalen Wissenschafts- und Technologieunternehmen entwickelt. Mit unserer einzigartigen Kombination aus hoch spezialisierten Biopharma-, Life-Science- und Material-Geschäften sind wir heute in der Lage, Lösungen für globale Megatrends wie Gesundheit oder den digitalen Wandel anzubieten.

Neugierig? Entdecken Sie mehr auf **MERCKgroup.com**

WIR SCHAFFEN
Freude
AN NEUEN VERBINDUNGEN

MERCK

Das Verfahren zur Behandlung dermatologischer Erkrankungen geriet in der Folgezeit in Vergessenheit, und erst 100 Jahre später wurde es mit entsprechenden Photosensibilisatoren auf Porphyrinbasis in der Dermatologie offiziell klinisch zugelassen.Entscheidend hierbei waren die Arbeiten von James Kennedy, der 5-Aminolävulinsäure (ALA) als Prodrug äußerlich für die Behandlung oberflächlicher Hauttumoren ab 1990 einsetzte.

### Klinische Bedeutung

Hautkrebs ist nicht nur die häufigste Krebsart des Menschen, sondern verzeichnet in den letzten Jahrzehnten die größte Inzidenzzunahme aller Krebsarten. Direkt verantwortlich hierfür ist vor allem die Zunahme von Epithelialen, auch Non-Melanoma oder weißer Hautkrebs genannt. Die beiden wichtigsten epithelialen Hautkrebsarten sind das spinozelluläre Karzinom mit seinen Vorstufen, den aktinischen Keratosen, und das Basalzellkarzinom.

Als wesentliche Ursache für die explosionsartige Zunahme von Hautkrebs wird die UV-bedingte Karzinogenese angesehen. UV-Strahlung ist heute der am besten untersuchte Umweltfaktor und stellt ein komplettes Karzinogen dar. Die UV induzierte DNS-Schädigung zusammen mit der bestens erforschten UV bedingten Immunsuppression spielen hier pathogenetisch entscheidende Rollen.

Auf Grundlage dieser Mechanismen kam es durch vermehrte UV-Exposition der Bevölkerung in Mittel- und Nordeuropa seit den 1960er Jahren – Wirtschaftswunder mit mehr Freizeit und Reisen – und des demographischen Wandels, also des zunehmenden Bevölkerungsalters, zum dramatischen Anstieg von Hautkrebs.

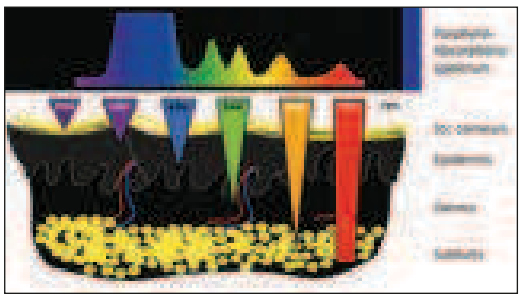
Eine weitere zunehmende Population, die sehr hoch vom epithelialen Hautkrebs betroffen ist, sind organtransplantierte Patienten. Im Jahr 2000 wurden in Deutschland 3.273 viszerale Organe transplantiert, etwa 80.000 transplantierte Patienten leben zurzeit bei uns. Unter der lebenslangen Immunsuppression konnte man die Überlebenszeit dieser Patienten deutlich verlängern. Parallel hierzu stieg die Inzidenz von Hauttumoren enorm an. Innerhalb der ersten fünf Jahre nach Transplantation treten bei etwa 40 Prozent dieser Patienten maligne und prämaligne Tumoren auf.

In der breiten Palette therapeutischer Optionen zur Behandlung dieser potenziell lebensbedrohlichen Hauttumoren hat die PDT einen fest etablierten Platz.

### Wirkmechanismus der PDT

Bei der PDT kommt es durch Aktivierung des Photosensibilisators mit Licht der entsprechenden Wellenlänge zur Entstehung von reaktiven Sauerstoffspezies (ROS). Diese ROS führen durch oxidative Modifikation zur Inhibition zellulärer Funktionen, was zum Zelluntergang und somit zur Elimination des zu behandelnden Tumors führt. Die PDT beruht somit auf der Wechselwirkung der drei Komponenten Photosensibilisator, Licht und Sauerstoff. Nach exogener, vorwiegend topischer Applikation eines Photosensibilisators oder eines Prodrugs wird der Photosensibilisator vorwiegend im Tumorgewebe angereichert oder endogen im Tumor gebildet. Etwa drei Stunden nach topischer Applikation des Medikamentes erfolgt die Bestrahlung mit einer geeigneten Lichtquelle. Diese Zeitspanne ist erforderlich, damit in den Tumorzellen der Photosensibilisator in ausreichend hoher Konzentration gebildet werden kann.

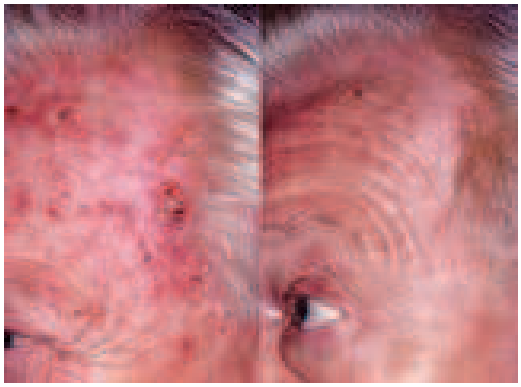
Die Bestrahlung erfolgt wegen der optimalen Absorption mit Licht des blauen, grünen oder roten Bereichs. In der Dermatologie wird vorzugsweise mit Rotlicht bestrahlt, da hier die tiefere Eindringtiefe die Behandlung des gesamten Tumors ermöglicht. Meist kommen inkohärente Lichtquellen zur Anwendung.



Die Bestrahlung erfolgt wegen der optimalen Absorption mit blauem, grünen oder roten Licht. In der Dermatologie nimmt man vorzugsweise Rotlicht, da hiermit eine tiefere Eindringtiefe möglich ist.

Zur Behandlung oberflächlicher Tumoren werden in der Dermatologie Prodrugs topisch appliziert. Die externe Applikation von 5-Aminolävulinsäure (ALA), einem natürlichen Zwischenprodukt der Porphyrinbiosynthese, führt in (prä)malignen Zellen zur

Bildung von Protoporphyrin IX, die sowohl diagnostisch mit Fluoreszenzdiagnostik als auch therapeutisch nutzbar ist. Dies war der Ausgangspunkt für die Entwicklung verschiedener Wirkstoffe bis zur klinischen Zulassung. Heute ist die PDT die Therapieoption der ersten Wahl bei disseminierten aktinschen Keratosen, Morbus Bowen sowie oberflächlich-multizentrischem Basalzellkarziom.



Links: Morbus Bowen am oberen Pol der Ohrmuschel. Rechts: Drei Stunden nach Applikation von ALA: Fluoreszenz im Tumor nach Bestrahlung mit blauem Licht aufgrund von akkumuliertem Protoporphyrin IX

## 3.3 DNA: Assoziation und Dissoziation photochromer Liganden

# Gezielt lichtgesteuert!

**47. Woche** *Heiko Ihmels, Department Chemie und Biologie, Universität Siegen*

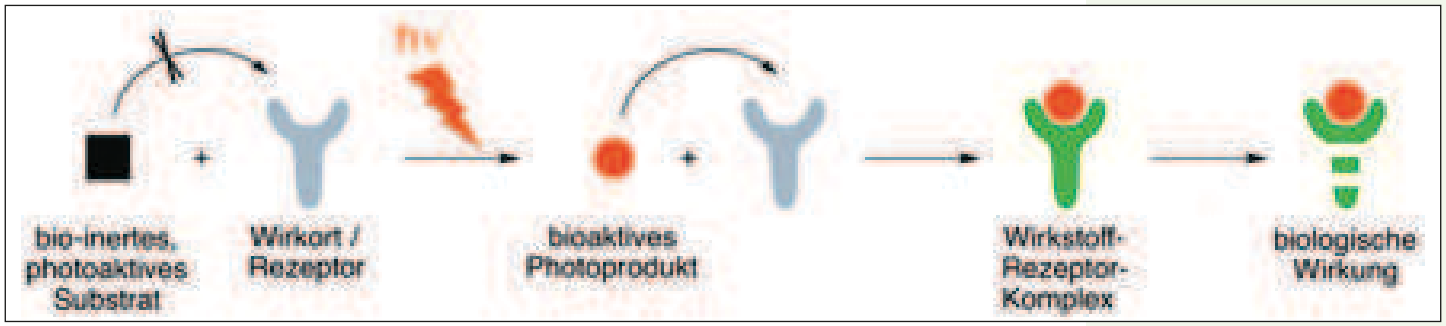
In der Photochemie setzt man Licht als Reagenz ein. Dabei löst die Bestrahlung die chemische Reaktion eines Substrats aus, ohne dass eine thermische Belastung oder eine Zugabe weiterer Chemikalien notwendig sind. Diese Art der Reaktionsführung erlaubt eine hohe lokale und zeitliche Auflösung und eine Steuerung der Reaktion durch einen externen Stimulus. Dieser Vorteil lässt sich insbesondere dann nutzten, wenn die Zugabe von Reagenzien nur mit verhältnismäßig hohem Aufwand zu realisieren ist oder wenn das System bei hohen Temperaturen nicht stabil ist. Eine derartige Situation liegt vor, wenn man eine Reaktion in einem biologischen System auslösen möchte, beispielsweise für chemotherapeutische Zwecke in einer Zelle. Im Idealfall bringt man bei diesem photochemischen Ansatz eine biologisch inaktive Verbindung an den Zielort in dem zu behandelnden Organismus und überführt sie erst an dieser Stelle durch Bestrahlung in den aktiven Wirkstoff, der dann seine chemotherapeutische Wirksamkeit entfalten kann. Der besondere Vorteil dieser Methode liegt in der Einschränkung der Nebenwirkungen, weil die inerte Vorläuferverbindung auf dem Weg zu ihrem Wirkort keine oder nur wenig biologische Aktivität aufweist und damit das gesunde Gewebe weniger schädigt. Darüber hinaus erlaubt die photochemische Aktivierung des Substrats eine gezielte Dosierung des Wirkstoffs mit Hilfe der Bestrahlungsdauer und der Fokussierung der Einstrahlung auf einen ausgewählten Bereich. Diesen photochemischen Ansatz setzt man daher schon lange Zeit erfolgreich in der photodynamischen Therapie (PDT) ein.

47. Woche

Im Bereich der photoaktivierbaren Wirkstoffe eröffnen photochrome Systeme, also Verbindungen, die durch Lichtabsorption reversibel zwischen zwei Formen geschaltet werden können, ebenfalls neuartige Möglichkeiten. Denn über die Photoaktivierung am Wirkort hinaus kann ein photochromer Wirkstoff aufgrund der Reversibilität der Reaktion auch wieder photoinduziert deaktiviert werden, wenn er nicht mehr benötigt wird. Vor diesem Hintergrund werden auch photochrome DNA-Liganden intensiv untersucht.

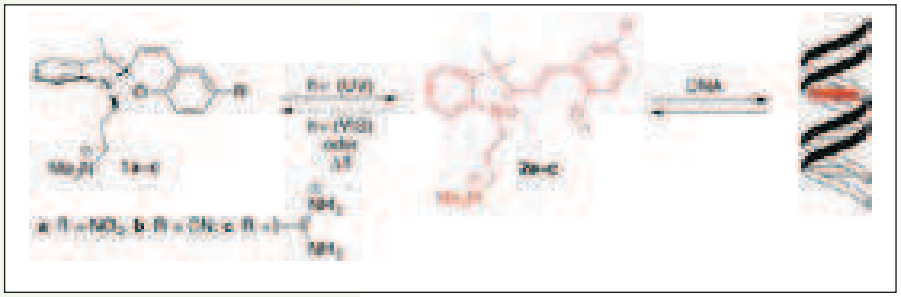
Da DNA-bindende Liganden die physiologische Funktion der Nucleinsäure deutlich beeinflussen können, sind sie wichtige Leit-

Schematische Darstellung des Prinzips der photochemischen Wirkstoffaktivierung



41. Woche

strukturen für die Entwicklung von Wirkstoffen. Allerdings ist die Anwendung von DNA-Liganden in der Chemotherapie wegen ihrer Nebenwirkungen nicht komplikationsfrei. Daher wäre es im Sinne einer photodynamischen Chemotherapie wünschenswert, die räumliche und zeitliche Kontrolle über die Bindung an die DNA durch reversibel photoaktivierbare DNA-Liganden zu verbessern. Die in diesem Zusammenhang bereits entwickelten photoschaltbaren DNA-Liganden wechselwirken nur in einer Form des photochromen Gleichgewichts mit DNA. Beispielsweise hat man mit den Spiropyranderivaten exemplarische Vertreter von photochromen DNA-Liganden vorgestellt, die aufgrund ihres großen Raumanspruchs nicht mit DNA assoziieren können. Bei Bestrahlung mit UV-Licht bilden sich hingegen die Merocyaninderivate, die mit hinreichender Affinität an die DNA binden. Diese Intercalatoren können dem DNA-Ligand-Komplex indessen wieder durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei Wellenlängen größer als 475 Nanometer entzogen werden, weil sie dadurch zurück in die nicht bindenden Spiroverbindungen überführt werden. Diese richtungweisenden Arbeiten wurden bislang zwar noch nicht in realen biologischen Systemen getestet. Langfristig dürften derartige Arbeiten jedoch eine vielversprechende Grundlage für die Entwicklung photoschaltbarer Wirkstoffe sein, die eine gezielte lichtgesteuerte Freisetzung und Deaktivierung von DNA-bindenden Chemotherapeutika ermöglichen.




Lichtinduzierte Modifikation der DNA-bindenden Eigenschaften der photochromen Spiropyranderivate 1a–c. Bei Bestrahlung mit UV-Licht bilden sich Merocyaninderivate 2a–c, die an die DNA binden. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ist die Reaktion reversibel.

## 3.4 Triplett- und Singulett-Sauerstoff

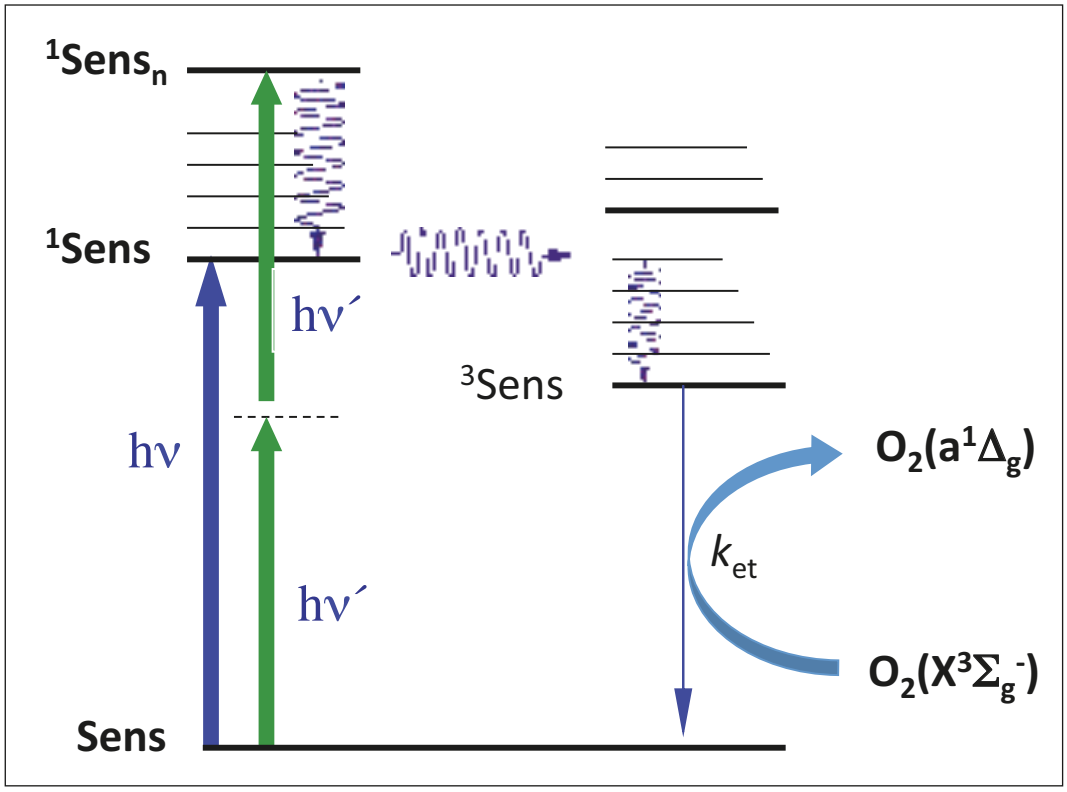
# Dr. Jekyll und Mr. Hyde

**41. Woche** *Axel G. Griesbeck, Department für Chemie, Universität zu Köln*

Die Erzählung von Dr. Jekyll und Mister Hyde beschäftigt sich mit dem Harmlosen und dem dahinter verborgenen Zerstörerischen. Können Moleküle sich auch so ambivalent verhalten? Die Antwort lautet ja: Der molekulare Sauerstoff ist dafür ein besonders markantes Beispiel, insbesondere weil er für das Leben auf unserem Planeten eine so außerordentlich wichtige Rolle spielt.

Schauen wir uns dieses ambivalente Verhalten von Sauerstoff einmal näher an. Licht spielt auf den ersten Blick gar keine Rolle, Sauerstoff erscheint uns ja als ein farbloses Gas und absorbiert somit kein sichtbares Licht. Die niedrigsten elektronisch angeregten Zustände von Sauerstoff haben im Gegensatz zum Triplett-Grundzustand, wir nennen ihn hier „Dr. Jekyll“, einen Singulett-Spinzustand und liegen 1,0 beziehungsweise 1,7 Elektronenvolt höher. Beide Zustände sind durch direkte Absorption von elektromagnetischer Strahlung eigentlich nicht zugänglich. Dies ist für das Leben auf der Erde eine wichtige Tatsache, da insbesondere der erste angeregte Zustand von Sauerstoff, der Singulett-Sauerstoff, völlig andere chemische Eigenschaften hat. Er kann in Zellen biologisch relevante Zellbestandteile wie etwa Aminosäuren oder ungesättigte Fettsäuren zerstören. Diese Eigenschaft spielt zum Beispiel bei der photodynamischen Tumortherapie eine wichtige positive Rolle.

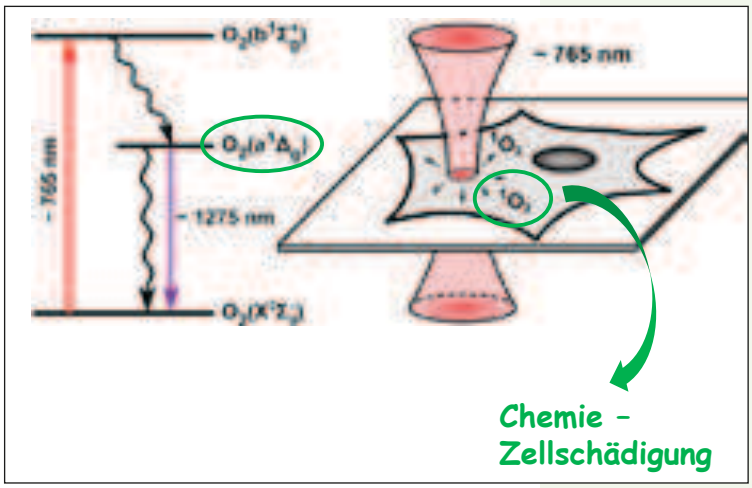
Um diesen Zustand, wir nennen ihn „Mr. Hyde 1“, gezielt zu erzeugen, kann man den Prozess der Photosensibilisierung einsetzen. Dabei wird ein Farbstoffmolekül durch Licht angeregt und erreicht dann einen relativ langlebigen Triplettzustand, der genug Energie besitzt, um durch Energieübertragung Singulett-Sauerstoff zu erzeugen. Besonders gut eignen sich dafür Porphyrinfarbstoffe, die uns von der pflanzlichen Photosynthese, die mit Chlorophyll abläuft, oder vom roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, bekannt sind. Gerade die Farbstoffe, die möglichst keine destrukti-




Ein-Photonen und zwei-Photonen-Wege zu Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_g$-$^1O_2$

ven Eigenschaften zeigen sollten, können besonders gut Singulett-Sauerstoff erzeugen.

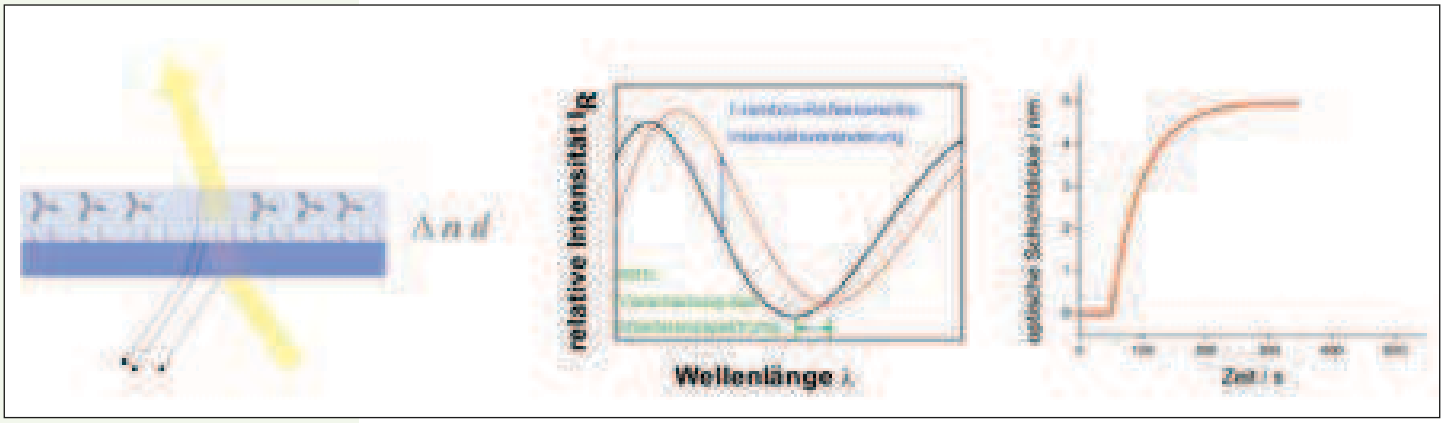
Um reaktiven Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, der in der photodynamischen Krebstherapie relevant ist, müssen geeignete Sensibilisatoren durch Licht angeregt werden, je nach Tumor in oberflächlichen zellulären Bereichen durch direkte Bestrahlung oder durch geeignete Lichtleiter, etwa bei Hautkrebs oder Speiseröhrenkrebs sowie in tiefen Schichten bei soliden Tumoren. Die Eindringtiefe von sichtbarem Licht in tiefe Zellstrukturen setzt diesem Ansatz jedoch enge Grenzen. Ein „biologisches Fenster" mit hoher Eindringtiefe besteht lediglich im Wellenlängenbereich zwischen 650 und 900 Nanometern. Um Singulett-Sauerstoff in diesem Wellenlängenbereich mit hoher Selektivität zu generieren, hat man nun erstmals ein bereits lange bekanntes Phänomen eingesetzt, nämlich dass sich ein höher angeregter Singulett-Sauerstoff, der sogenannte $1\Sigma_g$-Sauerstoff, extrem schnell und quantitativ in den gewünschten Zustand umwandelt. Dieser zweite angeregte Zustand, wir bezeichnen ihn hier als „Mr. Hyde 2", kann durch direkte Anregung mit Licht im Bereich von etwa 765 Nanometern erzeugt werden. Die




Erzeugung von Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_g$-$^1O_2$ über den $^1\Sigma_g$-Umweg

Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang ist außerordentlich klein, aber mit Hilfe eines fokussierten Laserstrahls lässt sich nach relativ kurzer Bestrahlungszeit die Schädigung von Zellen feststellen.

Der große Vorteil der Singulett-Sauerstoff-Erzeugung über den höher angeregten Zustand ist, dass keine Sensibilisatoren benötigt werden, die Eindringtiefe der Anregungsstrahlung in Gewebe hoch ist und sich auch unmittelbar keine anderen reaktiven Sauerstoffspezies wie Wasserstoffperoxid oder Superoxid bilden.




Detektion mittels Reflektometrischer Interferenzspektroskopie mit Weißlicht als Interferenzspektrum; bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge erkennt man die Intensitätsänderung bei einer Wellenlänge (© AK Gauglitz, Tübingen)

31. Woche

## 3.5 Optische Sensoren in medizinischer Diagnostik und Umweltanalytik

# Licht in der Diagnostik

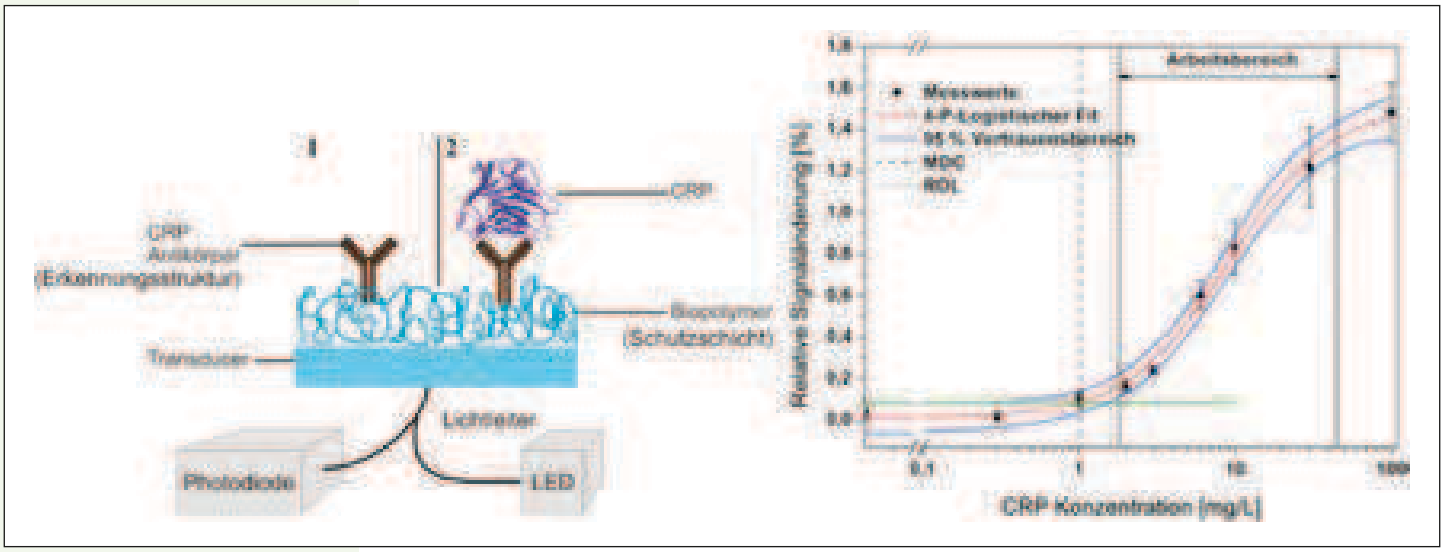
**31. Woche** *Kathrin Freudenberger, Urs Hilbig und Günter Gauglitz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Abteilung Analytische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen*

Optische Bio- und Chemo-Sensoren haben in den letzten Jahren als moderne analytische Methoden in den Bereichen der Diagnostik und der Umweltanalytik große Bedeutung erlangt. Bei diesen Sensoren setzt man Licht zur Beobachtung von Wechselwirkungen zwischen Erkennungsstrukturen und Analytmolekülen über die Messung der Absorption, Fluoreszenz oder Reflexionen ein.

Neben den in der Spektroskopie üblichen Aufbauten, in denen das Licht über Linsen, Spalte und Spiegel frei geführt wird, nutzt man in neuerer Zeit vor allem Glasfasern und Wellenleiter. In diesen wird das Licht von der Lichtquelle zu dem Ort geführt, an dem die Wechselwirkung stattfindet, und dann über ein Spektrometer beobachtet. In Glasfasern geführte Strahlung nutzt auch die Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIfS).

Ein RIfS-Biosensor besteht meist aus einer Glas- oder Polymerplatte, auf die eine Schutzschicht, zum Beispiel aus Polyethylenglykol oder Dextran, gegen unspezifische Wechselwirkungen aufgetragen wird. An diese sind Erkennungsstrukturen, wie etwa Antikörper, DNA-Sequenzen, Peptide oder Zellen, immobilisiert, mit denen Analytmoleküle spezifisch in Wechselwirkung treten, während falsche Analyten durch die Schutzschicht möglichst abgeschirmt werden. Dies ist bei komplexen Matrices wie Blut oder Milch besonders wichtig. Bei der RIfS koppelt man Strahlung aus einer Weißlichtquelle in einen Arm eines Ypsilon-Lichtleiters ein und führt sie zu dem Biosensor. Die reflektierte Strahlung lässt sich dann über den zweiten Arm des

CRP-Immunoassay: Detektion von CRP im Serum zur Schnelldiagnose einer Entzündung im Blut (© AK Gauglitz, Tübingen)



Lichtleiters beobachten. Teilweise reflektiert die Strahlung an den Phasengrenzen der Erkennungsschicht. Die reflektierten Teilstrahlen überlagern sich und zeigen ein Interferenzspektrum. Durch Wechselwirkung zwischen Erkennungsstruktur und Analytmolekül verändert sich die optische Schichtdicke der Erkennungsschicht. Das Interferenzspektrum verschiebt sich. Aus der Verschiebung kann man zeitaufgelöst den Verlauf der Wechselwirkung als Bindungskurve beobachten.

Dieser Aufbau lässt sich mittels der Beobachtung bei einer Wellenlänge – LED als Lichtquelle – miniaturisieren und in der patientennahen Diagnostik (Point of Care Testing, POCT) einsetzen.

Ein Beispiel für POCT ist die Detektion des Entzündungsmarkers „C-reaktives Protein" (CRP) im Serum. Ein Antikörper gegen CRP wird immobilisiert und das CRP in einem direkten Assay nachgewiesen. Vor der Bestimmung einer Probe erstellt man eine Kalibrierung und trägt dabei das Signal, das bei steigender CRP-Konzentration im Serum zunimmt, gegen den Logarithmus der Konzentration auf. Daraus ergibt sich eine sigmoide Kurve. Diese Messung kann schnell innerhalb weniger Minuten in einer Arztpraxis, in der Ambulanz oder auch auf Station durchgeführt werden. Bei Nutzung anderer Antikörper lassen sich mit solchen Geräten auch zum Beispiel Salmonellen-Kontaminationen in kurzer Zeit an sehr vielen Proben nachweisen.

## 3.6 Photoakustische Spektroskopie in der Analytik

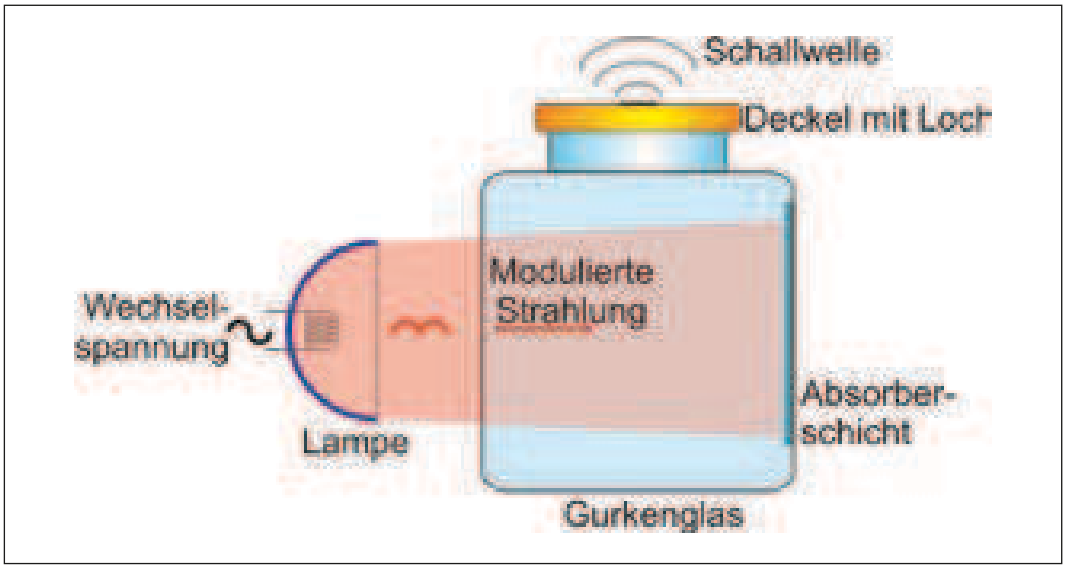
32. Woche

# Schall aus Licht

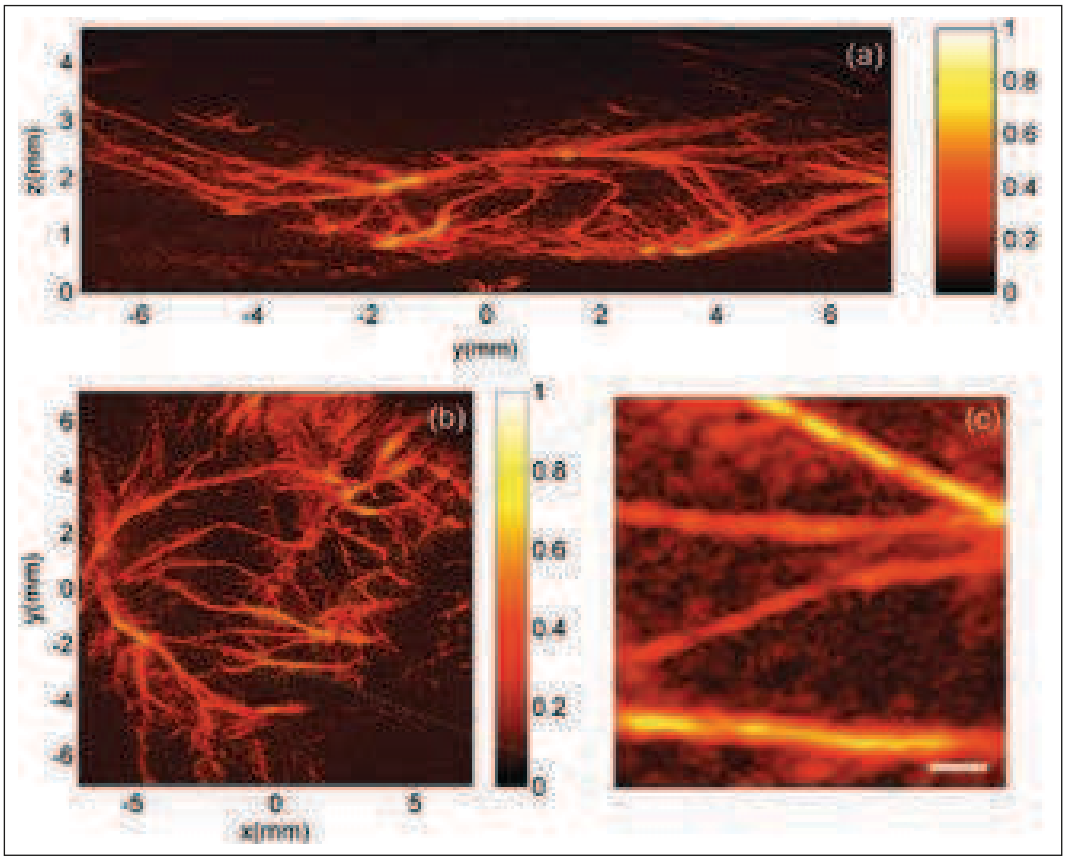
**32. Woche** *Christoph Haisch, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Technische Universität München*

Kann man Photonen hören? Dazu ein kleines Gedankenexperiment, das sich aber auch praktisch einfach umsetzen lässt: Ein Gurkenglas mit etwa einem halben bis einem Liter Inhalt wird innen auf einer Seite geschwärzt, etwa durch das Hineinhalten einer rußenden Kerze. Nachdem

Photoakustik im Gurkenglas




in den Deckel in der Mitte ein kleines Loch gebohrt wurde, wird das Glas wieder verschlossen. Wenn dieses Glas jetzt seitlich mit einer starken netzbetriebenen Lampe, zum Beispiel einem 50 Watt Halogenstrahler, beleuchtet wird, ist ein deutliches Brummen zu hören. Teilweises Abschatten des Lichts führt zu geringerer Lautstärke; bei vollständiger Abschattung verschwindet der Ton. Wie kommt dieser Ton zustande? Das Licht wird an der geschwärzten Seite des Glases absorbiert, was zu einer Erwärmung des Glases und des Gases an der Glasoberfläche führt. Diese Erwärmung wiederum resultiert in einer Expansion des Gases. Das Licht der Netz-, also der Wechselstrom-betriebenen Lampe ist moduliert mit der doppelten Frequenz des Wechselstroms; in Folge ist auch die Expansion mit einer Frequenz von 100 Hz moduliert. Eine modulierte Gasexpansion ist eine Schallwelle. Dieser




Tomographisches PA-Abbild von Blutgefäßen im musculus biceps einer Maus, erstellt mittels eines Phasenkontrast-Aufnahmesystems der PA-Signale (Darstellung als maximum projection image). Das Bild ist ein hervorragendes Beispiel für die Möglichkeiten der PA-Bildgebung in der Medizin. Dabei wurden die PA-Drucksignale über eine Phasenkontrastabbildung erfasst, sodass das gesamte Bild innerhalb von wenigen Minuten aufgenommen werden konnte.

Vorgang ist bekannt als photoakustischer (PA) Effekt, und es wird dabei tatsächlich die Absorption von Licht hörbar.

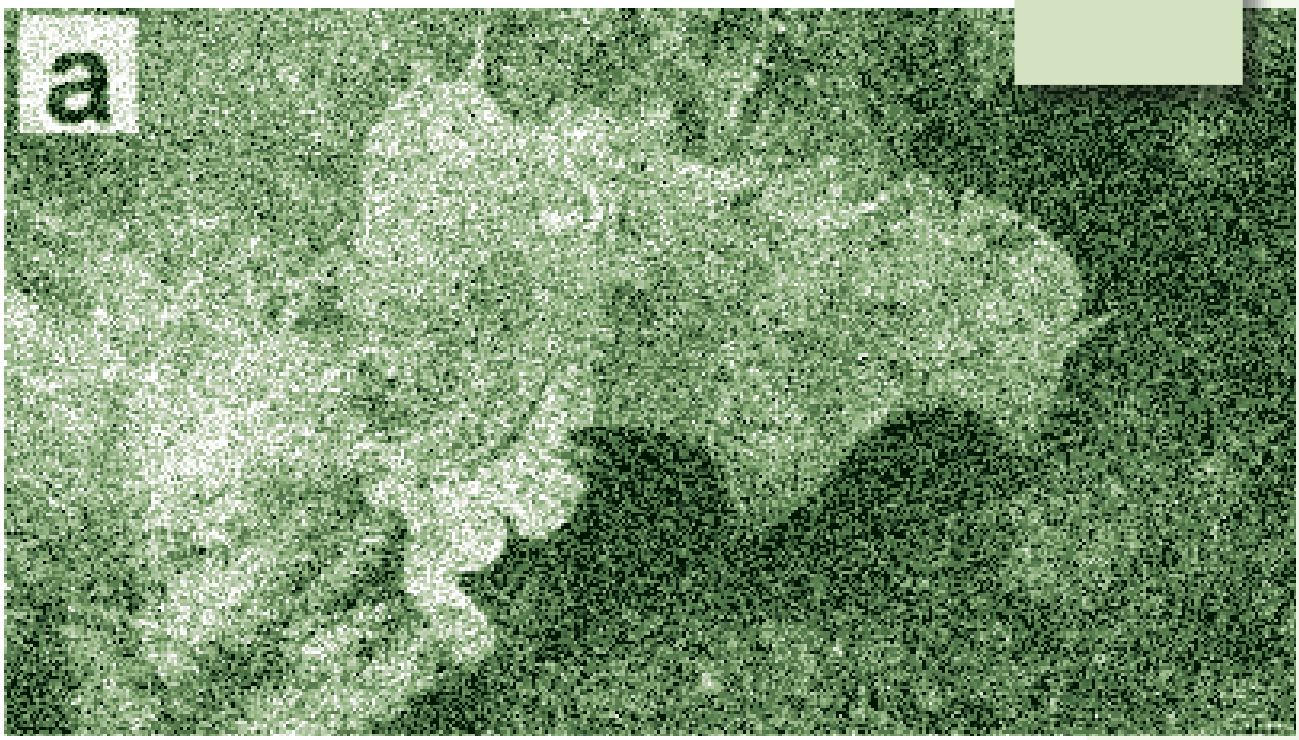
Der PA-Effekt wurde bereits 1880 von Alexander Graham Bell bei Untersuchungen zur Übertragung von Schall mittels Licht entdeckt. Seit den siebziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde er vermehrt für verschiedenste Fragestellungen in der chemischen Analytik und Materialwissenschaft untersucht und angewandt. Die meisten Untersuchungen richten sich auf die hochempfindliche Quantifizierung von Spurengasen sowie die Charakterisierung der Absorptionseigenschaften von Aerosolen.

### Medizinische Bildgebung

Ein gänzlich anderes Anwendungsfeld ist die medizinische Bildgebung, bei der hauptsächlich in das Gewebe eingekoppelte gepulste Laser eingesetzt werden, um über den PA-Effekt Ultraschallsignale zu erzeugen. Abhängig von der gewählten Wellenlänge absorbieren zum Beispiel Blutgefäße das Licht. Der PA-Effekt führt bei der Absorption von Nanosekunden-Pulsen zur Ausbildung einer Ultraschallwelle. Diese Welle, deren Intensität von der Intensität des eingestrahlten Lichtes sowie von der lokalen Absorption abhängt, breitet sich mit Schallgeschwindigkeit im Medium aus und kann an der Oberfläche des bestrahlten Gewebes zeitaufgelöst werden. Aus der Intensität des detektierten Signals lässt sich die lokale Absorption ableiten, während man aus der Zeitverzögerung zwischen dem Laserpuls und der Detektion an der Oberfläche über die Schallgeschwindigkeit die Tiefe bestimmen kann, in der die Absorption stattfand. Mittels verteilter Drucksensoren lässt sich so ein dreidimensionales Abbild der Absorptionsverteilung berechnen.

# Farbwahrnehmung, Farbmessung, Lichtquellen

4



# 4 Farbwahrnehmung, Farbmessung, Lichtquellen

**Farben können sehr unterschiedlich wirken, je nachdem von welcher Lichtquelle sie beschienen werden – und auch Menschen nehmen Farben durchaus unterschiedlich wahr. Deshalb ist es wichtig, Farben nach standardisierten Methoden messen und optische Detektoren einfach und schnell kalibrieren zu können. Effektpigmente in Lacken, optische Aufheller in Waschmitteln, LEDs mit unterschiedlichem Farbspektren oder neuartige Anwendungen von OLEDs – immer geht es auch um Farbe und wie wir sie sehen.**

## 4.1 Farbe als Qualitätskriterium

## Mehr als ein Seherlebnis

5. Woche

**5. Woche** *Brigitte Dicke und Gergana Böttner, BYK-Gardner GmbH, Geretsried*

Farbe ist ein subjektiver Sinneseindruck und wird durch unsere Stimmung, das Geschlecht und das Alter beeinflusst. Bei zehn Millionen Farben, die das menschliche Auge unterscheiden kann, ist es kein Wunder, dass wir Farben nicht im Gedächtnis behalten oder wiedererkennen können. Dennoch erlangt Farbe als Qualitätskriterium in der Industrie immer größere Bedeutung. Ein einheitlicher Farbton wird auch dann erwartet, wenn die Einzelteile eines Produkts von mehreren Lieferanten hergestellt werden. Nur der Einsatz von Farbmessgeräten mit international genormten Farbsystemen kann die Nachteile der visuellen Beurteilung ausgleichen.

### Die drei Komponenten der Farbwahrnehmung

- Lichtquelle: Farben verändern sich mit der Beleuchtung. Die verwendete Normlichtart ist deswegen durch die Menge an emittierter Energie bei jeder Wellenlänge – also die relative spektrale Energieverteilung – definiert.

- Beobachter: In der instrumentellen Farbbeurteilung beschreiben die 2°- und 10°-Normalbeobachter das menschliche Farbsehen. Der 10°-Beobachter stimmt besser mit dem visuellen Empfinden überein.

  Die Lichtquelle und der Beobachter sind durch die CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) genormt, und deren Spektralfunktionen sind in den Farbmessgeräten gespeichert.

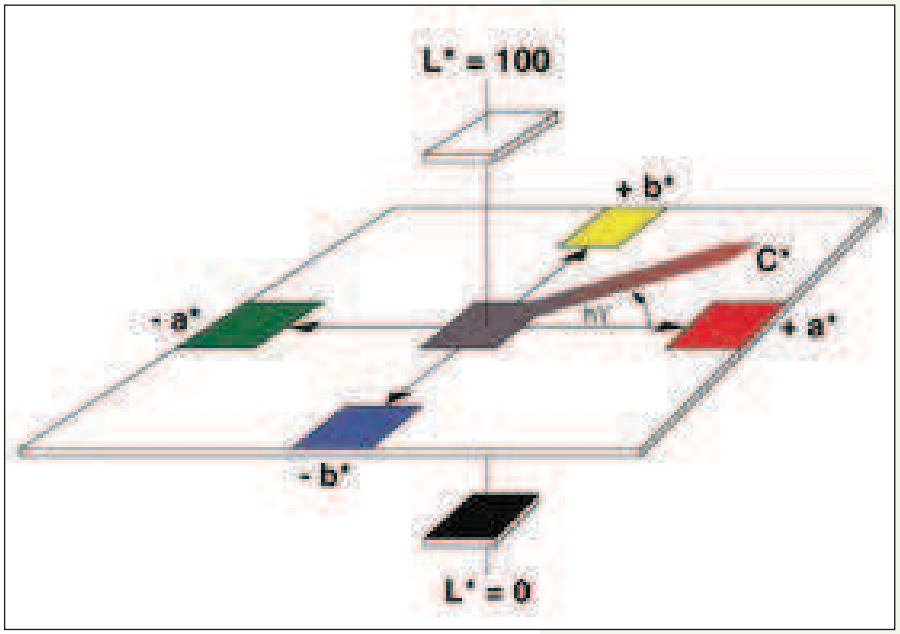
- Objekt: Moderne Farbmessgeräte messen den Anteil des reflektierten Lichts einer Probe im sichtbaren Bereich bei Wellenlängen von 400 bis 700 Nanometer. Die resultierende Reflexionskurve wird auch als „Fingerabdruck" der Farbe bezeichnet.

### Farbsysteme

Die Daten der Normlichtart, des genormten Beobachters und der gemessenen Spektralkurve werden in Farbsystemen kombiniert. So können Farbe und Farbunterschiede einfach dokumentiert und kommuniziert werden.

Das CIELAB-System, das sich heute weitgehend durchgesetzt hat, besteht aus den kartesischen Koordinaten a*, b* (Farbton) und L* (Helligkeit). Jede Farbe kann durch die Angabe der L*-, a*- und b*-Werte dargestellt werden. In bestimmten Fällen werden auch die Polarkoordinaten L*, C* (Chroma, Buntheit) und h° (Farbtonwinkel) verwendet.

L*a*b*- und L*C*h°-Farbräume



8. Woche

Damit die Farbe von Charge zu Charge konstant bleibt, muss ein Standard festgelegt und die laufende Produktion mit diesem Standard verglichen werden. Üblicherweise wird dabei der Gesamtfarbabstand zur Darstellung von Farbabweichungen herangezogen. Kunde und Lieferant müssen sich auf die zulässigen Farbunterschiede einigen. Diese Toleranzen hängen sowohl von den Anforderungen als auch von den technischen Möglichkeiten ab. Zur Feststellung der tatsächlichen Farbabweichung sollte die Abweichung der einzelnen Komponenten ΔL*, Δa* und Δb* betrachtet werden.

### Messgeometrie

In der Industrie haben sich zwei Messanordnungen durchgesetzt.

- 45/0 – Farbe, wie das Auge sie sieht
  Die 45/0-Geometrie mit Rundumbeleuchtung garantiert auf strukturierten Oberflächen exzellente Wiederholbarkeit der Messergebnisse.

- d/8 – Kontrolle des Farbtons
  Die Kugelmessgeometrie beleuchtet die Probe diffus und wird für die Bewertung der Farbe unabhängig von Oberflächenglanz oder -struktur verwendet.

Nur Messungen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, sind miteinander vergleichbar. Ein Messprotokoll sollte daher folgende Informationen enthalten: Farbmessgerät (Geometrie), Lichtart, Beobachter, Farbsystem und Probenvorbereitung.

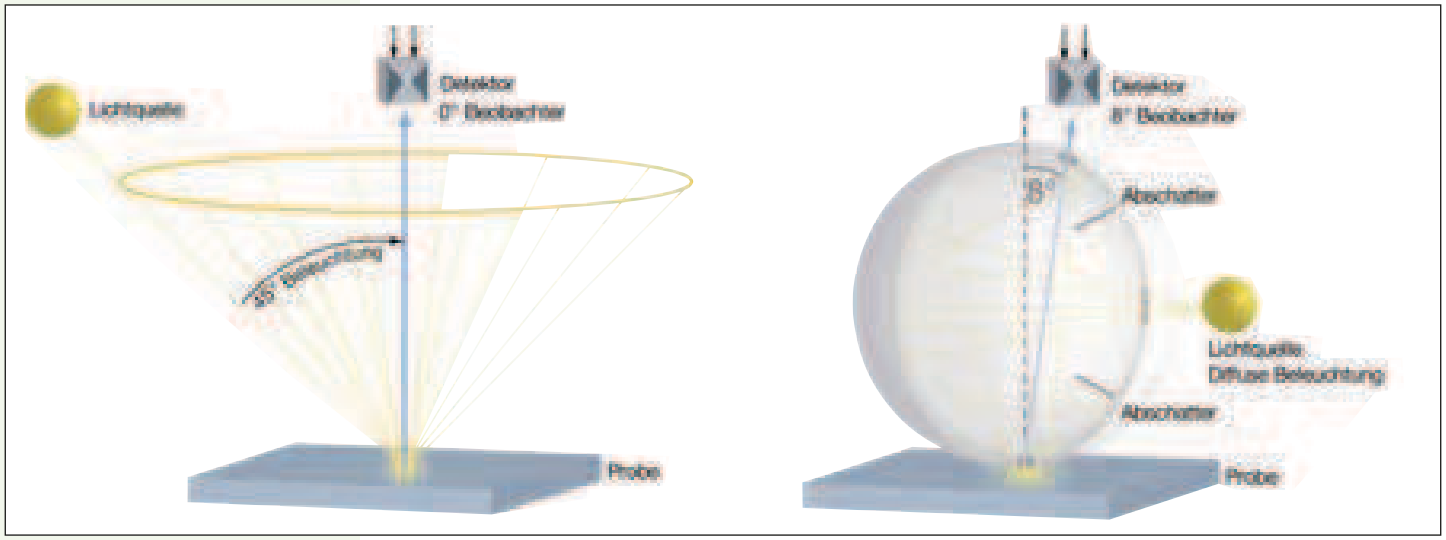
## 4.2 Effektpigmente zur Erzeugung optischer Effekte in Lacken

# Mikroskopische Licht-Manager

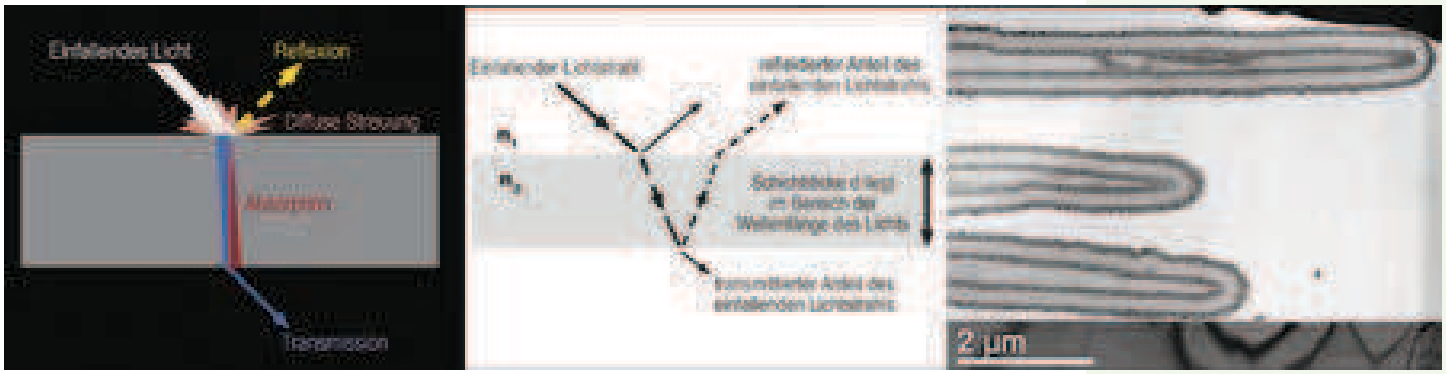
8. Woche *Adalbert Huber und Frank J. Maile, Schlenk Metallic Pigments GmbH, Roth*

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts dominieren in vielen Bereichen Effektlacke, wobei die Definition einer „Effektlackierung“ gemäß des Deutschen Instituts für Normung e.V. lautet: „Lackierung, bei der gewollt zusätzlich zur Farbe visuell wahrnehmbare Eigenschaften wie Glanz – nicht Oberflächenglanz, Winkelabhängigkeit der Farbe, Struktur oder Textur vorhanden sind.“ Um diese optischen Eigenschaften zu erzielen, setzt man Effektpigmente in der Lackrezeptur ein.

Effektpigmente in der Automobil-Interieur- und -Exterieur-Lackanwendung (Quelle: EDee Conrad/Shutterstock.com)




Rechts: 45/0-Geometrie, links: d/8-Geometrie




Links: Schematische Darstellung der Lichtmengenbilanz an einem Effektpigment-Plättchen sowie eines Lichtstrahls, der auf ein optisch dichteres Medium (Perlglanzpigment in Lack) trifft. Rechts: TEM-Schnitt von Perlglanzpigment-Partikeln (Multi-Schicht-Aufbau) basierend auf Glimmer beschichtet mit Titandioxid (Bilder: Schlenk Metallic Pigments GmbH)

Aufgrund ihrer Form, Größe sowie chemischen Zusammensetzung können sie mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung treten und fungieren quasi als Licht-Manager in Effektlacken.

Die Norm DIN 55944 unterteilt Farbmittel in Pigmente und Farbstoffe, wobei anorganische Pigmente auch anorganische Glanzpigmente beinhalten. In diese Gruppe der Glanzpigmente gehören die Metalleffektpigmente, deren hervorstechende Eigenschaft die gerichtete vollständige Licht-Reflexion an der Pigmentoberfläche ist: Metalleffektpigmente beruhen auf metallischen Legierungen von Aluminium oder Legierungen von Kupfer, wobei in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial ein silberner, goldener oder kupferfarbener Farbeindruck entsteht.

Klassische Perlglanzpigmente werden auf Basis des natürlichen Muskovit-Glimmers hergestellt. Glimmer lässt sich in kleine, atomar ebene Plättchen spalten, die man mit hochbrechenden Metalloxiden beschichtet. Transparente Interferenzpigmente beinhalten üblicherweise Titandioxid, mit dem sich alle Interferenzfarben von gelb über rot und blau nach grün erzielen lassen. Eisenoxidschichten erzeugen neben einer Interferenzfarbe zusätzlich noch eine rote Körperfarbe.

Anfang der 1990er-Jahre verstärkte man die Untersuchung von synthetischen Materialien, die anstelle von natürlichem Glimmer als Substrate zum Einsatz kommen sollten. Als Ersatz für Muskovit-Glimmer kam synthetischer Glimmer zum Einsatz, der sich durch hohe Transparenz aufgrund fehlender absorbierender Verunreinigungen im synthetisch hergestellten Fluorophlogopit auszeichnet. Produktionsmaßstab erreichten ferner zwei weitere synthetische Substrate: Siliziumdioxid und Aluminiumoxid. Der Vorteil dieser Substrate gegenüber Muskovit-Glimmer liegt in der gezielt herstellbaren einheitlichen Dicke. So ist das Substrat Bestandteil des optischen Systems. Lackierte Objekte zeigen bei Anwesenheit der beschichteten Aluminiumoxid-Flakes in der Beschichtung eine lebhaft glitzernde Oberfläche sowie einen bei feinteiligen Effektpigmenten noch nicht beobachteten brillanten Sparkling-Effekt.

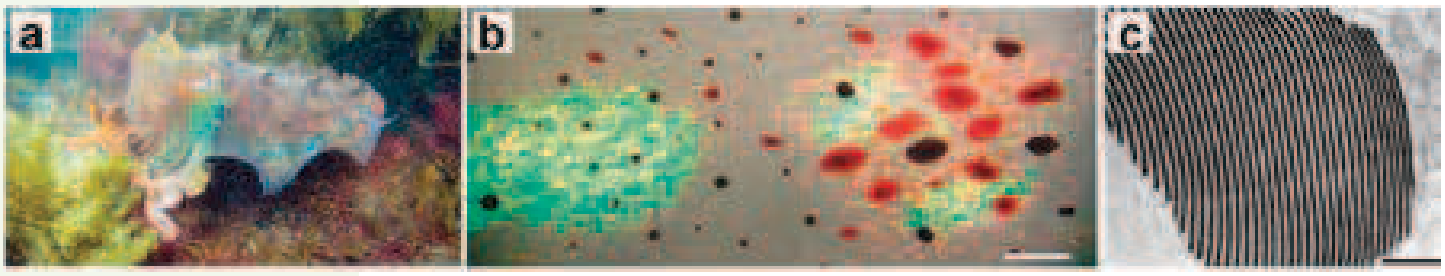
## 4.3 Schaltbare Farbigkeit in der Natur und in Materialien der Zukunft

## Farbe auf Abruf

**14. Woche** *Alexander J.C. Kühne, DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien, Aachen*

**14. Woche**

Farbe hat eine große Bedeutung in der Natur. Sie kann zum Beispiel als Signalmedium vor Gefahren warnen oder als ästhetisches Merkmal bei der Partnerwahl genutzt werden. Insgesamt stehen in der Natur drei Möglichkeiten zu Verfügung, um Farbe zu erzeugen: Absorption, Reflexion und Lumineszenz. Bei der Färbung durch Absorption wird ein Teil des sichtbaren Lichtes – Blau über Grün bis Rot mit Wellenlängen von etwa 400 bis 700 Nanometern – absorbiert und die Komplementärfarbe zurückgeworfen. Ein zweiter Weg, um natürlich Farbe hervorzurufen, basiert auf Lumineszenz. Im Gegensatz zur Absorption wird hier Licht ausgesendet und erzeugt Farbigkeit. Diesen Effekt können wir am besten nachts beobachten, wenn Glühkäfer oder Algen in einer chemischen Reaktion ein energetisch angeregtes Molekül erzeugen, das durch Aussendung eines Photons, also von Licht, in seine energetisch günstigste Form relaxiert. Die dritte Form der Farberzeugung besteht in der so genannten „Physikalischen Farbe". Im Gegensatz zur Absorption und Emission beruht die Farbigkeit hier nicht auf der speziellen elektronischen Struktur von Molekü-




a) Photo eines grün, rot und braun gefärbten Sepia. b) Nahaufnahme der Haut zeigt die grüne physikalische Färbung durch Reflexion und die rote Färbung durch Melanin-beladene Zellen. Der Skalenbalken repräsentiert 1 mm. c) Elektronenmikroskopische Aufnahme der periodischen Iridophor-Plättchen, die physikalische Farbe hervorrufen. Der Skalenbalken repräsentiert 1 µm. (Bilder: a) http://news.bbcimg.co.uk/media/images/51965000/jpg/_51965526_diverapproaches288.jpg (b & c) aus LM Mäthger et al. J. R. Soc. Interface (2009) 6, S149–S163.)

len, sondern lediglich auf der regelmäßigen Strukturierung eines Materials. Die Größenordnung der periodischen Struktur liegt im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Einfallendes Licht wird an der periodischen Struktur wiederholt gebrochen, was zu Interferenzeffekten und schlussendlich zur Reflexion führt. Dieser Effekt nutzen im Tierreich vor allem Insekten und Käfer, um Farbe zu erzeugen. Auch in der Pflanzenwelt wurden solche Strukturen in schillernden Beeren gefunden. Weiterhin findet man diese geordneten Strukturen in Gesteinen, die man als Opale kennt. Ihr reflektierendes „Farbenspiel" basiert ausschließlich auf der Wechselwirkung von Licht mit dem hochgeordneten Material.

15. Woche

In vielen alltäglichen Anwendungen nutzt man Materialsysteme, die durch diese Phänomene inspiriert sind. Sie reichen von Haut- und Haarfärbemitteln über Knicklichter bis hin zu Effektautolacken.

Besonders interessant wird es, wenn sich die oben beschriebenen Farbeffekte gezielt schalten lassen. Einige Tiere können die jeweiligen Farbeffekte kontrollieren. Sie können Pigmente auf ein größeres Volumen ausweiten oder auf kleinste Punkte konzentrieren, die Lumineszenz an- und abschalten oder die Abstände in der periodischen Struktur variieren. So wird die generierte Farbe verändert. Der Sepia-Tintenfisch, zum Beispiel, besitzt Zellen, die mit Melanin gefüllt sind. Diese Melanophoren kann er auf Abruf expandieren, um eine rote Färbung zu erzeugen. Sind die Zellen hingegen klein, dann dominiert die Farbigkeit durch Reflexion an sogenannten Iridophor-Plättchen in der Haut des Tintenfischs. So kann er Farben von Weiß bis Schwarz in verschiedenen Regionen seines Körpers erzeugen oder auch im Subsekundenbereich verändern, um beispielsweise Fressfeinde zu irritieren.

Verschiedene Ansätze zur schaltbaren Farbigkeit werden heutzutage in den Materialwissenschaften, der Photonik und der Chemie verfolgt, die die Natur zum Vorbild haben. Schaltbare Moleküle lassen sich in Materialien verwenden, um die Farbigkeit mit externen Stimuli zu schalten, und kolloidale Anordnungen beeinflusst man in ihrer gleichmäßigen Struktur, um die Reflexion zu verändern. In der Zukunft werden diese Systeme neue Anwendungen ermöglichen, die von optisch schreib- und auslesbaren Speichern bis hin zu Oberflächen mit schaltbarer Farbigkeit reichen.

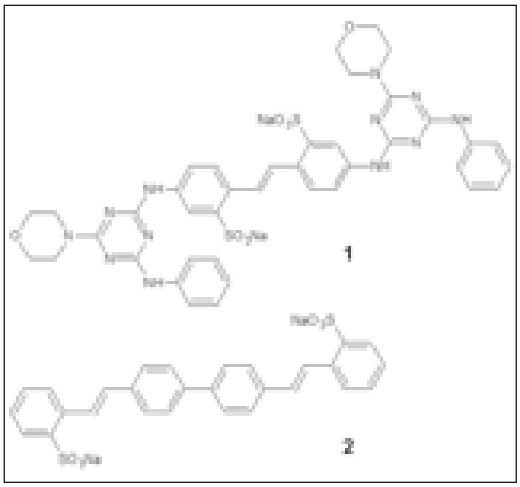
## 4.4 Optische Aufheller in Waschmitteln
## Kann Wäsche leuchten?

**15. Woche** *Michael Dreja und Mareile Job, Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf*

Die Beziehung zwischen der Chemie des Waschens und Licht ist vielleicht nicht direkt ersichtlich. Dabei war noch bis ins frühe 20. Jahrhundert die Rasenbleiche üblich, bei der die Wäsche in der Sonne mit Hilfe von UV-Licht und Singulett-Sauerstoff aufgehellt wurde, der sich katalytisch in Gegenwart von Wasser und Chlorophyll bildet. Heute dagegen werben die Hersteller von Waschmitteln mit Begriffen wie „Leuchtkraft" oder „lichtaktiv". Was passiert also beim Waschen mit der Wäsche, und was hat Licht damit zu tun?

Weiße Textilien enthalten optische Aufheller, die die natürliche Gelbfärbung von Baumwolle kompensieren. Solche Aufheller haben allerdings nur eine begrenzte Lebensdauer und werden durch den Trageprozess in ihrer Funktion beeinträchtigt. Um den Verlust auszugleichen, enthalten Waschmittel optische Aufheller, die während des Waschens auf dem Textil adsorbieren und die Wirkung erneuern. Dies verhindert die zunehmende Verringerung des Weißeindrucks und erhöht so die Nutzungsdauer der Textilien. Bei den Aufhellern handelt es sich vor allem um Stilben- oder Biphenylverbindungen. Ihre Wirksamkeit beruht auf Fluoreszenz durch UV-Anregung. Geeignet sind

Substanzen, die im UV-Licht bei Wellenlängen von 290 bis 400 Nanometern absorbieren und im sichtbaren Licht, möglichst bei 430 bis 440 Nanometern wieder emittieren.



1: Stilbenderivat (Dinatrium-4,4-bis-[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2-disulfonat): 2: Biphenylderivat (Dinatrium-4,4-bis-(2-sulfostyryl)-biphenyl). Die Sulfonatgruppen sind für die Wasserlöslichkeit der ansonsten hydrophoben Aufheller verantwortlich. [Quelle: Henkel]

Schon im 18. Jahrhunderts waren Extrakte aus der Rosskastanie oder der Esche als Aufheller bekannt. Sie enthalten fluoreszierende Glucosid-Derivate des Umbelliferons, eines im Pflanzenreich weit verbreiteten Cumarin-Derivats, unter anderem Fraxin und Aesculin.

Da optisch aufgehellte Textilien fluoreszieren und sichtbares Licht abstrahlen, wirkt sich dies als Verbesserung der Weiße, letztlich des Weißgrades aus. Besonders dramatisch kann sich der Unterschied im Weißgrad nach mehreren Wäschen auswirken. Man spricht dann von „Vergrauen", einem komplexen Zusammenspiel von Schmutzablösung, -umverteilung und -ablagerung auf dem Textil. Je nach Textilart macht sich Vergrauung unterschiedlich stark bemerkbar.

Effekt der Vergrauung von Baumwolltextilien nach drei Waschzyklen in Waschmitteln mit unterschiedlicher Leistung in Bezug auf den Weißgraderhalt. [Quelle: Henkel]

Waschmittel sind im Laufe der Zeit immer leistungsstärker geworden, gleichzeitig konnte man die eingesetzte Menge stark reduzieren. Dies hat den „ökologischen Fußabdruck" für diese Produkte stetig verbessert. Maßgeblich dafür ist der partielle Ersatz von Tensiden durch andere effizientere Bestandteile wie Enzyme. Die Absenkung der Waschtemperatur von 40 auf 30 Grad Celsius spart etwa ein Drittel Energie, eine Absenkung von 60 auf 40 Grad Celsius sogar fast die Hälfte. Normal verschmutzte Wäsche wird heute bereits bei 20 Grad Celsius sauber. Mit der Einsparung kann man dann für mehr Licht an anderer Stelle sorgen. Wenn man beispielsweise alle Maschinenwäschen innerhalb der EU von 40 auf 30 Grad Celsius absenken würde, könnte allein die eingesparte Energie die öffentliche Straßenbeleuchtung in Deutschland für mehr als drei Jahre sicherstellen. Somit sorgt nachhaltiges Wäschewaschen für „Highlights" beim Energiesparen.

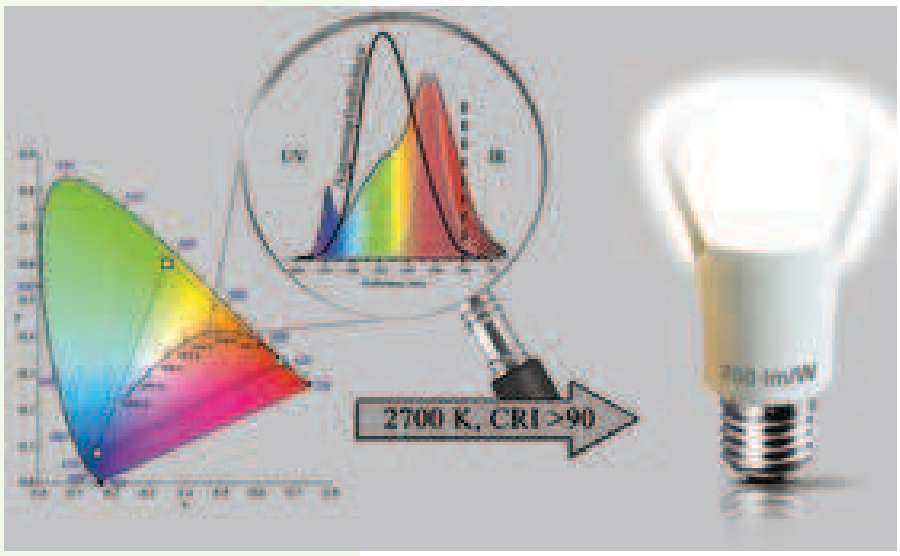
## 4.5 Weiße LEDs: Licht mit Spitzenleistung

18. Woche

# Erst gelb – jetzt rot

**18. Woche** *Philipp Strobel und Wolfgang Schnick, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München*

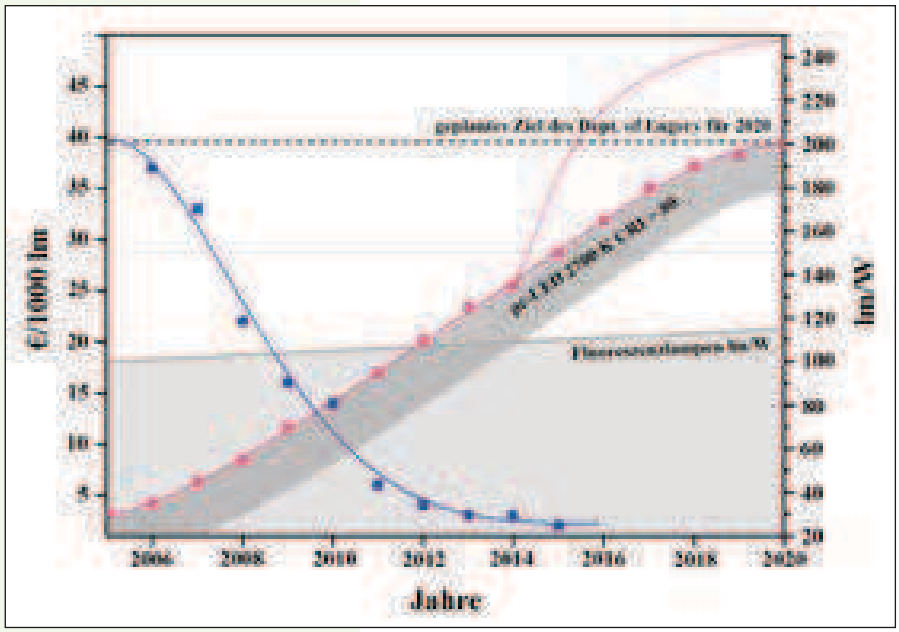
Weißes Licht ist nicht gleich weißes Licht! Durch unterschiedliche Farbtemperaturen (Correlated Color Temperature, CCT) und Spektralanteile nimmt man unterschiedlichste Eindrücke wahr. Mit neu entwickelten energieeffizienten leuchtstoff-konvertierenden LEDs ist es nun gelungen, warmweißes Licht mit Farbtemperaturen zwischen 2.700 und 3.000 Kelvin mit exzellenter Farbwiedergabe (Color Rendering Index, CRI) von über 90 darzustellen. Der Farbwiedergabeindex CRI gibt an, wie gut Farben bei Beleuchtung mit künstlichem Licht im Vergleich zu einem idealen schwarzen Strahler, wie etwa die Sonne mit einem CRI von 100, bei gleicher CCT wahrgenommen werden können. Diese Art von Licht konnte bisher nur durch ineffiziente Glühlampen emittiert werden.




Links: schematisches CIE-Diagramm mit Schwarzstrahlerkurve; Mitte: Emissionsspektrum einer warmweißen LED mit einem CRI größer 90; Rechts: next-generation-Retrofit-LED

Das erforderliche kontinuierliche Spektrum für eine gute Farbwiedergabe ist die Herausforderung bei der Entwicklung weißer LEDs. Ein solches Spektrum erhält man, indem man auf einen blau-emittierenden Halbleiterchip verschiedene, miteinander harmonierende Hochleistungsleuchtstoffe aufbringt. Die Entwicklung eines solchen Chips wurde aufgrund des großen ökologischen Potenzials mit dem Physiknobelpreis 2014 gewürdigt. Das blaue Licht des Halbleiters wird durch die gelben, grünen und roten Leuchtstoffe teilweise in langwelligeres Licht umgewandelt. Es entsteht weißes Licht nach dem Prinzip der additiven Farbmischung.

Die Leistungsentwicklung von LED-Leuchtmitteln mit 2.700 K (rot) und Fluoreszenzlampen im Vergleich. 1.000 lm (≈ Lichtstrom einer 80-W-Glühbirne) sind ab 2 € (blau) zu erhalten.




Um das ökologische Potenzial von LEDs noch besser auszunutzen, will man besonders die Lichtausbeute von warmweißen LEDs mit hohem CRI von über 90 verbessern. Dies gelingt, wenn das Emissionsprofil der weißen LED an den Verlauf der Schwarzstrahlerkurve angepasst und die Emission außerhalb des menschlichen Sehvermögens auf ein Minimum reduziert wird. So sind besonders im roten Spektralbereich Leuchtstoffe mit einem sehr schmalen Profil (kleiner/gleich 50 Nanometer) und geringer Infrarot-Emission erforderlich. Mit neuen Materialien, die diesen Anforderungen entsprechen, lassen sich bis zu 30 Prozent energieeffizientere LEDs entwickeln und so zukünftige Effizienzvorgaben einhalten.

Die Wahl von Hochleistungsleuchtstoffen liegt aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität zunehmend bei (Oxo-) Nitridosilikaten und –aluminaten. Synthetisiert werden diese Verbindungen meist unter Hochtemperaturbedingungen bis 2.000 Grad Celsius unter Luftausschluss. Als Edukte eignen sich Metalle sowie binäre Nitride und Fluoride und Precursoren wie Siliziumdiimid. Durch Zugabe geringer Anteile der Elemente Europium oder Cer bei der Synthese zeigen diese Stoffe nach Anregung mit blauem Licht Lumineszenz. Technisch am weitesten verbreitet ist noch das gelb emittierende, mit dreiwertigem Cer dotierte Yttrium-Aluminium-Granat, das wegen nicht vergleichbaren Resultaten in der Farbwiedergabe in steigendem Maßstab durch rot und grün emittierende (Oxo-) Nitride in LEDs abgelöst wird. Eine vor kurzem entwickelte Verbindung, ein mit zweiwertigem Europium dotiertes Nitridoaluminat, überzeugt durch eine außergewöhnlich schmalbandige rote Emission mit hoher Effizienz und wird möglicherweise schon in der nächsten Generation von Hochleistungs-LEDs zu finden sein. So wird mit fortschreitender technischer Entwicklung von LED-Komponenten und durch die Erforschung neuer Hochleistungsleuchtstoffe der Preis für LEDs weiter sinken, und die Ausgaben für Strom zur Lichterzeugung werden weiter reduziert.

## 4.6 Millionen Lichter — Top Thema der GDCh

# Chemiker bringen Licht ins Dunkle

**20. Woche** *Renate Hoer, GDCh, Frankfurt, Thomas Eberle und Matthias Bremer, Merck, Darmstadt*

„Millionen Lichter" sind Besuchern der 32. Achema am 16. Juni 2015 in Frankfurt aufgegangen, denn zum Internationalen Jahr des Lichts 2015 hatte die Gesellschaft Deutscher Chemiker zu diesem Thema eingeladen. Messebesucher konnten sich – umrahmt von Musik/Licht-Showeffekten – über Funktionsweisen von Displays, Bildschirmen, Flachbildschirmen – LCs, LEDs und OLEDs informieren.

**LCD – Wie die Bilder laufen lernten:** Mit einem kurzen Blick in die jüngere Vergangenheit erläuterte Matthias Bremer die Funktionsweise moderner Flüssigkristall-Bildschirme.

Als der Botaniker Friedrich Reinitzer sich um 1888 mit den Inhaltsstoffen der Karotte beschäftigte, stellte er fest, dass manche vom Cholesterol abgeleitete Verbindungen beim Schmelzen zwei unterschiedliche flüssige Phasen zeigten, von denen die bei tieferer Temperatur vorliegende ungewöhnliche optische Eigenschaften aufwies. Im ersten Viertel des zwanzigsten Jahrhunderts sammelten viele Wissenschaftler weitere Erkenntnisse über diesen „flüssigkristallinen" Zustand. Eine Anwendung in Displays war aber noch lange nicht abzusehen. Erst 1971 endete der „Dornröschenschlaf" der Flüssigkristalle mit der Erfindung der „verdrillten Zelle". LCDs (liquid cristal display), eingebaut in Armbanduhren oder Taschenrechner, gelangten in unseren Alltag.

Flüssigkristalle sind die Basis flacher Bildschirme

Etwa zur gleichen Zeit fand George Gray an der Universität Hull in England Flüssigkristalle, die für praktische Anwendungen hervorragend geeignet waren. Bei Merck in Darmstadt begannen Wissenschaftler mit der industriellen Forschung von Displaymaterialien.

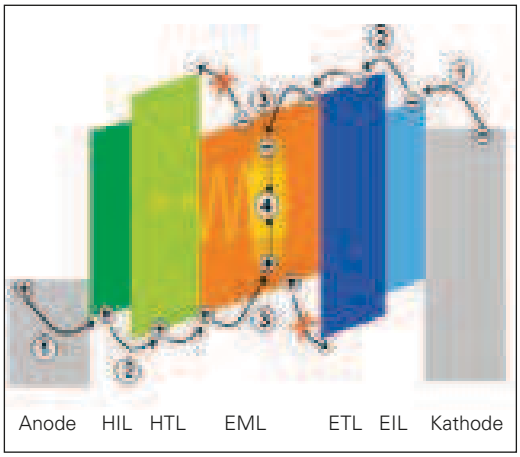
Die weitere Entwicklung haben viele selbst miterlebt: Die ersten flachen Monitore auf LCD-Basis eroberten die Büros der Welt ab dem Ende der 1990er Jahre, und mit der Wende ins neue Jahrtausend kamen großformatige flache Fernseher in unsere Wohnzimmer. Die jüngste Vergangenheit brachte den Boom der „Smart Phones" und des mobilen Internets, die uns den Computer und den Fernseher „für die Westentasche" bescherten. Eine rasante Entwicklung, die bestimmt für weitere Überraschungen gut ist.

**OLED – Die leuchtende Zukunft:** Organische Leuchtdioden, die jüngste spektakuläre Entwicklung auf dem Licht- und Displaysektor, waren das Thema von Thomas Eberle. Demnach wird das Bewusstsein für umweltschonende Energiequellen und einen möglichst niedrigeren Energieverbrauch wird immer größer. Bei Beleuchtungen haben Organische Lichtemittierende Dioden (OLEDs) viele Vorteile wie niedrigen Stromverbrauch, geringe bis keine Wärmeerzeugung, Umweltfreundlichkeit sowie lange Lebensdauer. Da OLEDs aus der Fläche leuchten, ultradünn und stufenlos dimmbar sind und keine Schatten werfen, sind sie als flexibles Bauelement bei Innenraum- und Außenraumbeleuchtungen sowie im Automobilbau einsetzbar.

Auch für die Display-Industrie sind sie von großem Interesse. Denn im Vergleich zur gängigen LCD-Technologie ist jeder Pixel selbstleuchtend. Dadurch ergeben sich ein besserer Kontrast bei uneingeschränktem Blickwinkel sowie ausgezeichnete Schwarzwerte. Zudem funktionieren sie über einen größeren Temperaturbereich und benötigen keine Hintergrundbeleuchtung. All dies führt zu einem geringen Stromverbrauch.

Die Funktionsweise von OLEDs beruht auf der Umwandlung von elektrischer Energie

in Licht. Die einfachsten OLED bestehen aus einer dünnen Schicht eines organischen halbleitenden Materials, das auf ein mit einer transparenten Indium-Zinn-Oxid-Elektrode beschichtetes Substrat aus Glas oder Kunststoff aufgebracht wird. Auf dem organischen Material wird wiederum eine metallische Kathode aufgetragen. Durch Anlegen einer Spannung werden an den Elektroden positive und negative Ladungsträger erzeugt, die durch Hoppingprozesse von Molekül zu Molekül aufeinander zu wandern und in der emittierenden Schicht (EML, emissive layer) zu einem Elektron-Loch-Paar rekombinieren. Es entsteht ein Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand. Der angeregte Zustand geht unter Lichtemission in den elektronischen Grundzustand zurück.




Schema zur Funktionsweise einer mehrschichtigen OLED. HIL: hole injection layer, HTL: hole transport layer, EML: emissive layer, ETL: electron transport layer, EIL: electron injection layer

Hocheffiziente OLEDs haben einen Multischichtaufbau. Zur besseren Überwindung der Injektionsbarrieren und einer gleichmäßigen Ladungsträgerinjektion werden sogenannte Loch- und Elektroninjektionsschichten zwischen Anode beziehungsweise Kathode und der EML verwendet. Zusätzlich gibt es spezielle loch- oder elektrontransportierende Schichten, um die unterschiedlichen Transporteigenschaften organischer Moleküle für Löcher oder Elektronen auszugleichen. Insgesamt können so die Leistungsdaten einer OLED deutlich verbessert werden.

OLEDs lassen sich mit zwei grundlegenden Techniken herstellen: Abscheidung der organischen Materialien mittels Vakuum oder Drucktechniken. Die seit längerem etablierte Vakuumdeposition ist für die Display-Produktion geeignet. Drucktechniken zum Herstellen von OLEDs, die definierte Formulierungen aus Polymeren oder kleinen Molekülen und Lösungsmittel benötigen, sind dafür noch nicht ausgereift. Sie werden jedoch derzeit in Pilotanlagen entwickelt, denn das Verfahren ist kostengünstiger beim Beschichten großer Flächen, vor allem für große, hochaufgelöste Displays.

Vor diesen beiden Vorträgen überraschten Amitabh Banerji, Universität Köln, und Claudia Bohrmann-Linde, Universität Tübingen, mit einem gemeinsamen Experimentalvortrag: „Vom Blattgrün zum Flatscreen“. Sie erläuterten, wie Flüssigkristalle funktionieren und wie man eine einfache organische Leuchtdiode selbst bauen kann. Beide Vorträge sind in dieser Broschüre dokumentiert (s. S. 14 und 15).

25. Woche

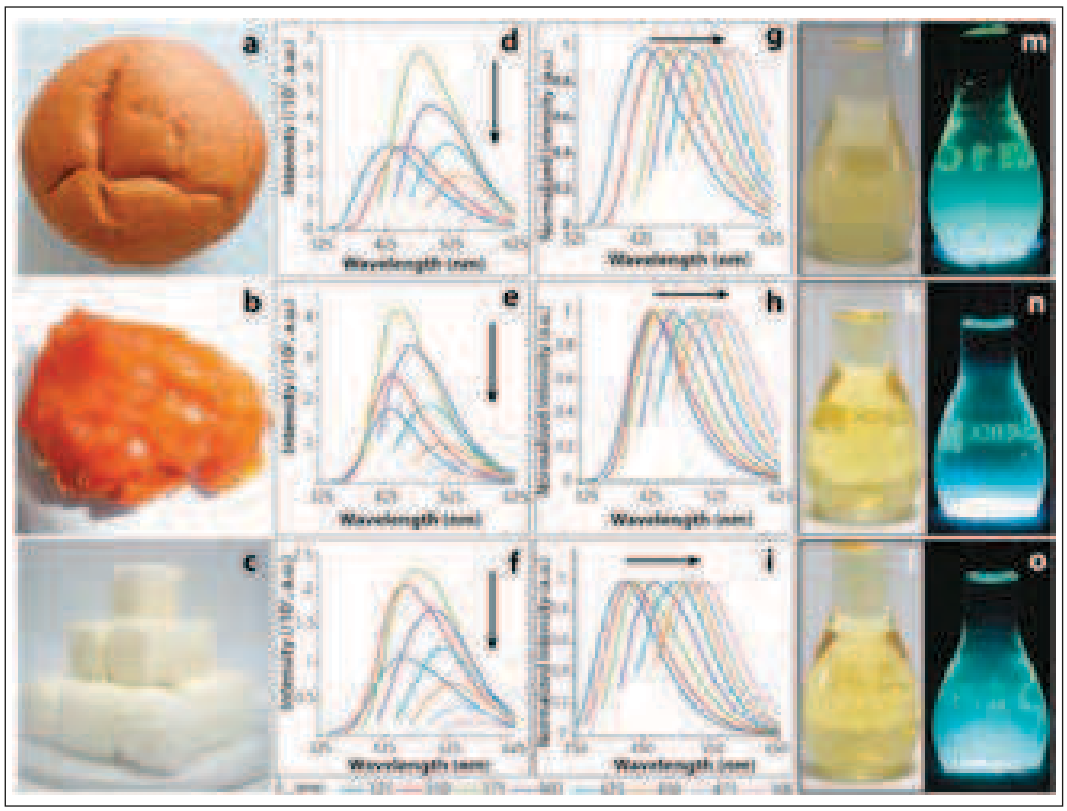
## 4.7 Fluoreszierende organische Nanoteilchen als neuartige lichtemittierende Materialien

# Leuchtende Winzlinge

**25. Woche** *Horst Hartmann, IAPP, Technische Universität Dresden*

Bekanntlich sind die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen meist sehr temperaturempfindlich und schon bei Temperaturen wenig über 100 Grad Celsius strukturell leicht veränderbar. Dabei können verschiedene Reaktionen ablaufen, die zu einer Vielzahl von Produkten führen. So wurden zum Beispiel im Zuckerkaramel, der sich beim Erhitzen des Rohrzuckers auf etwa 160 Grad Celsius bildet, mehr als 400 und in stärkehaltigen Backwaren mehr als 4.000 verschiedene Verbindungen nachgewiesen, deren Strukturen jedoch bisher weitgehend unbekannt blieben. Fest steht aber, dass es sich bei den hier ablaufenden Reaktionen vor allem um verschiedene Kondensationsreaktionen handelt, die zur Bildung höhermolekularer Verbindungen führen. Sie enthalten in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer zahlreiche ungesättigte und aromatische Strukturelemente, deren Bildung an einer zunehmenden Farbvertiefung während des Erhitzens erkennbar ist.

Neuerdings wurde bekannt, dass in den sich bildenden Stoffgemischen fluoreszierende Substanzen enthalten sind, die eine Nanostruktur besitzen. Diese werden im

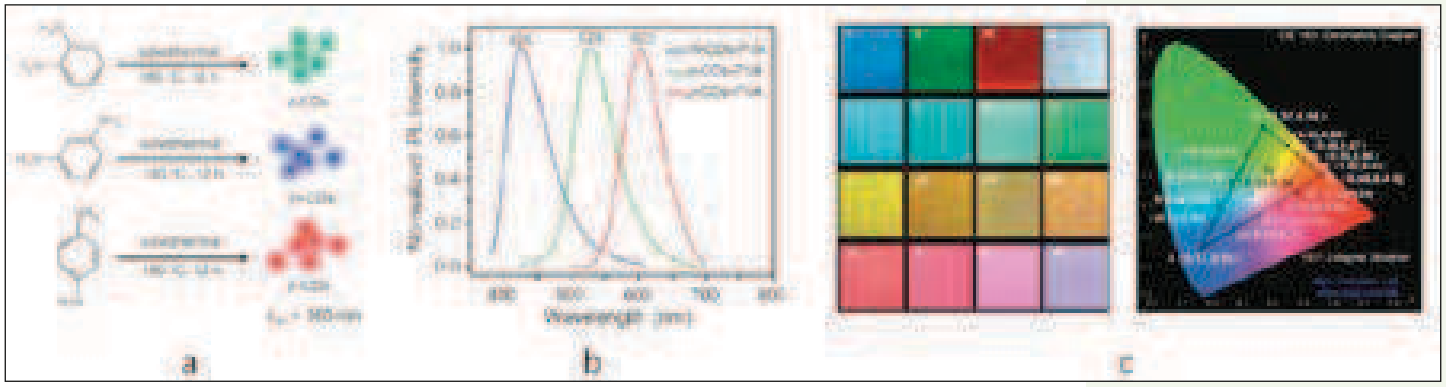



Absorptions- und Emissionsspektren der aus Brot (a), Karamell (b) und Zucker (c) isolierten CNDs sowie und Fotos ihrer wässrigen Suspensionen bei Tages- (j-l) und UV-Licht (m-o); mit Erlaubnis reproduziert aus Scientific Reports 2012, 2, 383

allgemeinen als C-Dots oder C-Nano-Dots (CNDs) bezeichnet und sind Teil einer größeren Klasse von Stoffen, die sich auch bei einer thermisch induzierten Kondensation aus einfachen organischen Verbindungen, wie etwa aus Phenylalanin, Tryptophan sowie aus Mischungen von Zitronensäure mit Ethylendiamin, Aminoantipyrin oder Rohrzucker bilden. Alternativ entstehen CNDs aber auch durch einen gezielten chemischen Abbau hochmolekularer Verbindungen mit ausgedehnten π-Systemen, die delokalisierte Elektronen besitzen, wie etwa aus verschiedenen Graphen-Typen, die zum Beispiel in ruß- oder graphithaltigen Materialien nachgewiesen wurden. Zu ihr Gewinnung in reiner Form ist es allerdings erforderlich, relative aufwändige Trennverfahren nachzuschalten.

Die neuartigen CNDs haben, obwohl erst seit Kurzem hinreichend bekannt, schon rasch größeres praktisches Interesse gefunden. So wurden sie zum Beispiel als Fluoreszenzindikatoren zum Nachweis verschiedener anorganischer und organischer Stoffe, als Lichtemitter in organischen Leuchtdioden sowie wegen ihrer geringen Toxizität als Fluoreszenzmarker für gewisse biologische Materialien, wie verschiedene Bakterien- und Zelltypen, DNA-Stränge, Blut oder bestimmte Therapeutika, verwendet. Sie eignen sich zudem zur Sichtbarmachung von Krebszellen sowie als Sensibilisatoren bei der Photodynamischen Therapie (PDT). Hierzu ist es allerdings meist erforderlich, ihre Oberfläche gezielt zu funktionalisieren, damit sie sich selektiv an das jeweilige Material andocken können. Dafür stehen

CNDs-Ausgangsmaterialien (a), ihre Absorptions- (b) und Emissionsspektren in PVC (c) in verschiedenen Mischungen sowie zugehörige CI-Koordinaten; mit Erlaubnis reproduziert aus Angew. Chem. 2015, 127, 5450



aber etablierte Methoden der Biochemie, Biotechnologie und Medizintechnik zur Verfügung.

Ein besonders interessanter Typ von CNDs wurde vor einem Jahr beim Erhitzen isomerer Phenylendiamine in Ethanol auf 180 Grad Celsius erhalten, wobei blau-, grün- oder rot-emittierende CNDs mit bisher noch unbekannter Struktur entstanden. Die Emissionen dieser CNDs besitzen Farbkoordinaten, mit denen sich das gesamte sichtbare Farbenspektrum und damit auch durch Farbmischung weißes Licht erzeugen lässt.

33. Woche

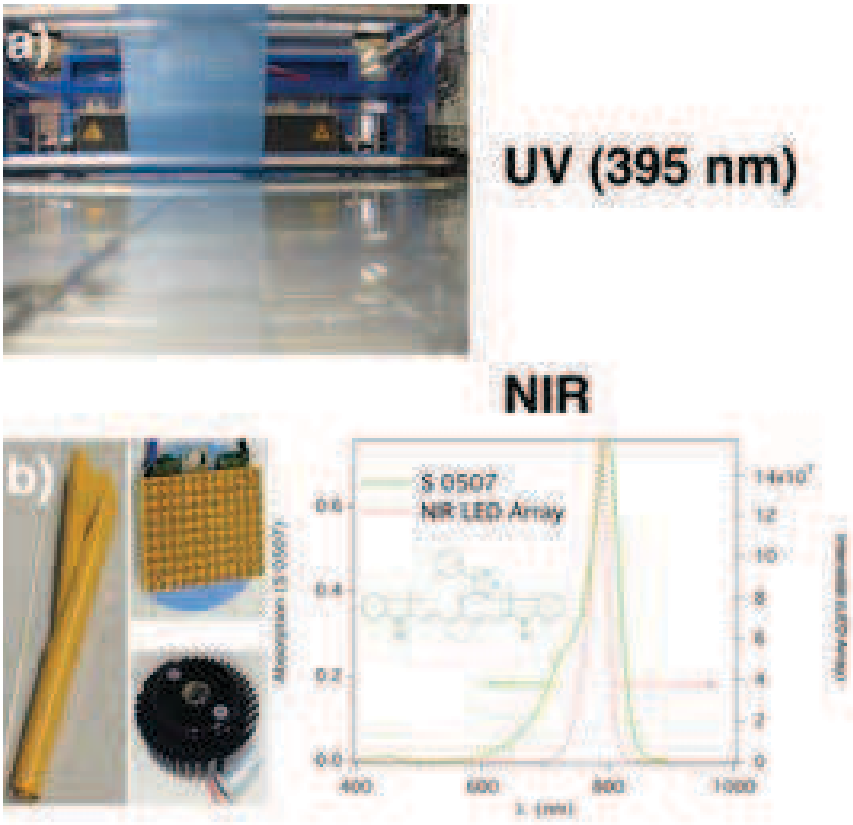
## 4.8 Lichtquellen für die Lackchemie

## Von Ultraviolett bis Infrarot

**33. Woche** *Bernd Strehmel, Christian Schmitz und Thomas Brömme, Institut für Lacke und Oberflächenchemie (ILOC), Hochschule Niederrhein, Krefeld*

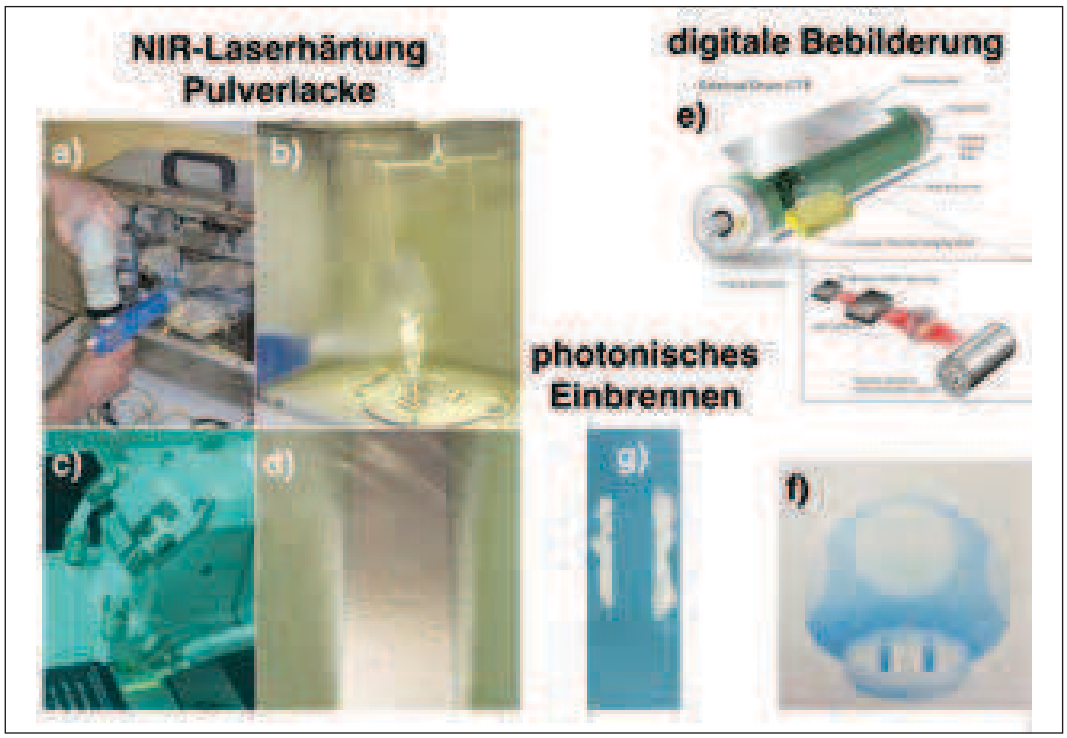
Verschleiß durch Korrosion verursacht weltweit einen Schaden von etwa $2{,}2 \times 10^{12}$ US-Dollar. Allerdings hilft der Korrosionsschutz nur, Zerstörungen im Wert von etwa $0{,}67 \times 10^{12}$ US-Dollar zu vermeiden. Deshalb besteht aus volkswirtschaftlicher Sicht ein enormer Bedarf an der Entwicklung von Verfahren, die ressourcenschonend und energieeffizient zu einer Verminderung von Korrosion beitragen. Dazu zählt gegenwärtig auch die UV-Technologie mit geeigneten Lichtquellen als photonische, energieschonende Fertigungstechnologie. Diese Technologie verwendet Quecksilberstrahler in vielen technischen Bereichen, um photoinduzierte Polymerisationen zur Oberflächenveredlung auszulösen. Die dabei verwendeten dotierten Strahler mit Wellenlängen zwischen 350 und 400 Nanometern sowie 400 bis 450 Nanometern erzeugen ein spektrales Profil, das dem Absorptionsspektrum einiger wichtiger technischer Chromophore sehr ähnlich ist. Andererseits sind UV-LEDs eine alternative Strahlungsquelle und können zu einer Energieeinsparung von etwa 70 bis 80 Prozent führen. Photopolymere, die mit Quecksilber-Lampen und UV-LEDs arbeiten, sind generell vielfältig einsetzbar im UV-Druck, beim Korrosionsschutz, in der Möbel- und Holzindustrie sowie in der Automobilindustrie.

Anwendungen von UV-LEDs (mit freundlicher Genehmigung von Easy-Tec) und NIR-LEDs im Lack




Lichtquellen mit einer Emission im Nahinfrarotbereich (NIR-LEDs) sind eine interessante Alternative. Sie können bei richtiger Auswahl eines NIR-Absorbers zusätzlich Wärme in das System transportieren, was beispielsweise zu einem besseren Verlauf von Beschichtungen führt. Das Maßschneidern dieser NIR-Absorber ermöglicht nahezu eine quantitative Strahlungsaufnahme. Mit NIR-LEDs ist es möglich, Beschichtungen chemisch zu verfestigen, die UV-absorbierende Komponenten enthalten.

In den letzten Jahren hat man Lasersysteme entwickelt, die im NIR emittieren und optische Elemente enthalten, die aus dem gaußförmigen Strahlprofil eines NIR-Diodenlasers eine einzige Linie mit vergleichbarer Intensität erzeugen. So ist bei mehreren Kilowatt Ausgangsleistung eine Linienlänge von mehreren Metern und eine Linienbreite von weniger als 100 Mikrometern möglich. Insbesondere Kleine und Mittlere Unternehmen (KMU) haben diese Technologie im Zeitraum zwischen 2005 und 2009 in Deutschland für den Druckbereich entwickelt und erfolgreich zur physikalischen Trocknung von Offsetfarben eingesetzt. Diese Laser können bei mehreren Wellenlängen – 790, 808, 915 und 980 Nanometer – simultan betrieben werden.




NIR-Laser zum Aushärten von Pulverlacken: a) Vorbereiten des Applizierens, b) Applizieren des Pulverlacks, c) NIR-Laser mit Linienfokus zum Belichten, ausgehärteter Pulverlack bei Bestrahlung mit einem NIR-Laser mit Linienfokus. e) digitale Bebilderung von lithografischen Materialien (Quelle: Kodak) (f) und deren photonisches Einbrennen (g) mit NIR-Lasern mit Linienfokus

Weitere Anwendungsgebiete dieser Laser sind Verklebungen und Verschweißen von Kunststoffteilen oder auch das Härten von Pulverbeschichtungen. Letztere zählen zu den Beschichtungstechniken, die frei von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) sind. Somit ist es eine grüne Beschichtungstechnologie, da kein Lösemittel zum Applizieren notwendig ist. Zudem hat man NIR-Absorber eingearbeitet, um nach der Laserbelichtung eine optimale Verfilmung zu erhalten.

Eine weitere, ausschließlich in der Industrie entwickelte Technologie ist die maskenlose Computer to Plate Technologie (CtP). Heute existieren prinzipiell drei spektrale Bereiche zur digitalen Bebilderung: violette Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 405 Nanometern, grüne frequenzverdoppelte Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 Nanometern und NIR-Halbleiterlaser mit Wellenlängen von 808 oder 830 Nanometern. Die Belichtung erfolgt auf einer rotierenden Trommel, wobei das lichtempfindliche Material mit einem NIR-Laser belichtet wird. Dabei werden die einzelnen Bildelemente in Form quadratischer, 10x10 Mikrometer großer Pixel übertragen. Diese sind mit einem NIR-Diodenlaser photonisch einbrennbar.

## 4.9 Absolute und spektrale Kalibrierung von optischen Detektoren durch die Sonne

## Einfach und schnell

38. Woche

**38. Woche** *Michael Schmitt, Universität des Saarlandes, Physikalische Chemie, Saarbrücken*

Die Kenntnis der Leistung und der Anzahl von Photonen ist für diverse wissenschaftliche und industrielle Forschungen sowie Anwendungen relevant, insbesondere für jene, die als „Grüne"-Strahlungsquelle die Sonne nutzen. Heutzutage ist es möglich, einzelne Photonen zu erfassen, jedoch gibt es keine gut bekannte, einfache, wellenlängenübergreifende Methode der Quantifizierung von hohen Bestrahlungsstärken. Bei technisch relevanten Bestrahlungsstärken im Bereich zwischen 50 und 900 Watt pro Quadratmeter ergibt sich beispielsweise für eine Xenonlampe mit 110 Watt pro Quadratmeter eine Photonenzahl von etwa $2x10^{20}$ Photonen pro Sekunde und Quadratmeter.

Aufgrund diverser Einflussfaktoren wie Quantenausbeute des Detektors, Verluste durch Aufbau oder Verluste innerhalb der Spektrometers können die notwendigen Informationen für eine absolute und spektrale Kalibrierung und Quantifizierung trotz der signifikanten Weiterentwicklung „erwerbbarer" lichtleitergekoppelter Sys-

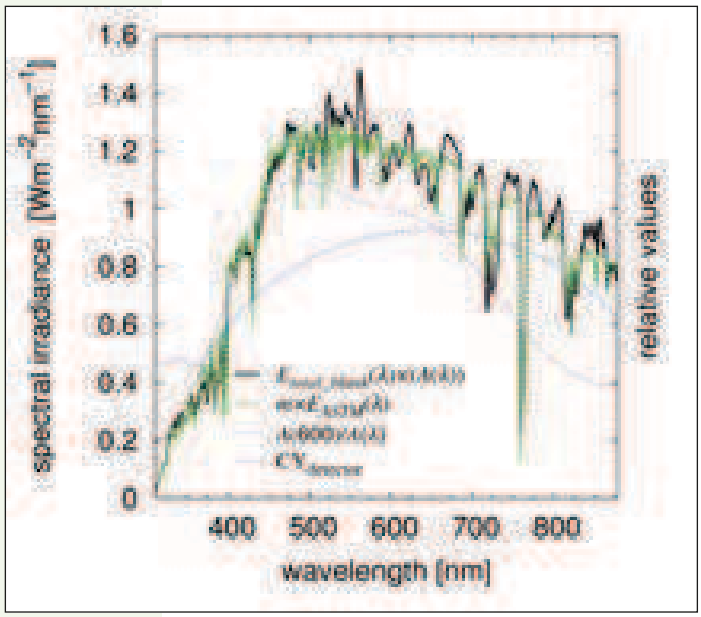
teme bisher nicht direkt gemessen oder berechnet werden. Im Rahmen einer zweijährigen Messreihe habe ich eine „einfache“ Methode zur absoluten und spektralen Kalibrierung von lichtleitergekoppelten Detektionseinheiten zur anschließenden Bestimmung der Photonenzahl am Ort der Probe entwickelt. Ziel war eine reproduzierbare Prozedur, die auch bei begrenzten Mitteln zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

Zum Kalibrieren wird eine breitbandige Lichtquelle mit wohlbekannter Bestrahlungsstärke benötigt, die in demselben Bereich liegt, wie der zukünftig zu messende Photonen-Fluss. Hier bietet sich die Sonne an, da ihre totale und diffuse Strahlungsleitung in Deutschland „flächendeckend“ von geeichten Pyranometern der höchster Klasse (secondary standard) kontinuierlich überwacht wird. Die entwickelte Prozedur besteht aus wenigen Schritten:

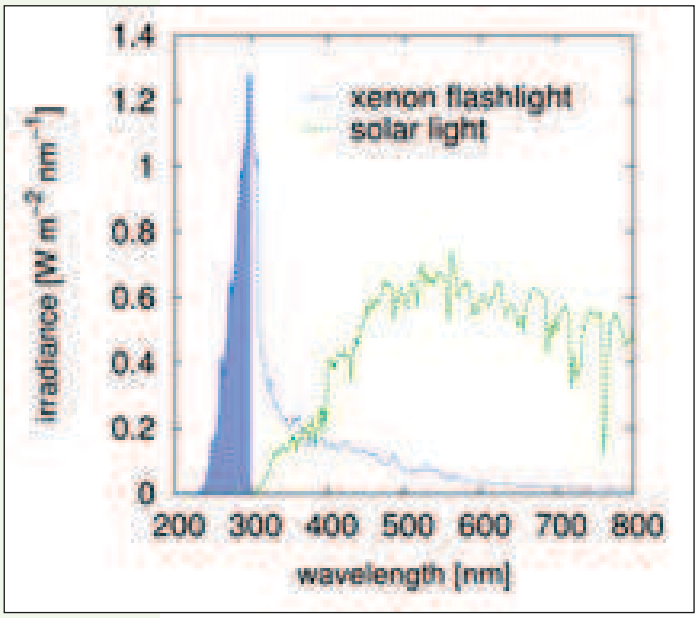
1. Multiple Erfassungen der Zählereignisse der direkten solaren Strahlung mittels geeigneter Filter
2. Erfassung der relativen Zählereignisse der direkten solaren Strahlung durch eine Lochblende
3. Berechnung der korrekten direkten Strahlungsleitung aus den geeichten Pyranometerdaten
4. Statistische Analyse der relativen Messungen, woraus sich nur ein Spektrum bekannter Strahlungsleistung ergibt
5. Korrektur der wellenlängenabhängigen Quantenausbeute des Detektors durch Vergleich mit Referenzspektrum (ASTM G173-03, Standard der internationalen Standardisierungsorganisation ASTM International).

Die Studie hat gezeigt, dass bei vollständiger Beleuchtung des Detektors die tatsächlich genutzte Strahlungsleistung am Ort der Bestrahlung bestimmt werden kann. Auch zeigten die Untersuchungen, dass die Sonne als Strahlungsquelle für vergleichende Messungen, etwa bei Photo-Katalyse- oder Photo-Degradationsuntersuchungen, nur bei kontinuierlicher Überwachung durch ein geeichtes Pyranometer geeignet ist.

Durch die beschriebene Vorgehensweise für die Kalibrierung kann mit Hilfe der kalibrierten Einheit aus Detektor, Lichtleiter und Einsammellinse „jedwede“ Lichtquelle mit hoher Bestrahlungsleistung und Photonenanzahl schnell kalibriert werden.




Nutzung einer Korrekturfunktion A(λ) zur absoluten und spektralen Kalibrierung des lichtleitergekoppelten Detektionssystems (CY = Angaben zur Zeilenempfindlichkeit durch den Hersteller) (Quelle: M. Schmitt)




Absolute, kalkulierte Strahlungsleistung einer Xenon-Blitzlichtlampe (ohne Hochpassfilter) im Vergleich zur Einstrahlung durch die Sonne (Quelle: M. Schmitt)

# 5

# Chemische Informationen aus Licht

# 5 Chemische Informationen aus Licht

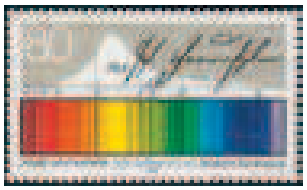
**Licht kann wertvolle Informationen transportieren. Dies machen sich seit etwa 150 Jahren zahlreiche analytische Methoden zunutze. Chemolumineszenz-Messungen gehören ebenso dazu wie die STED-Mikroskopie oder die Plasmamassenspektroskopie. Mit unterschiedlichen Lichtquellen lassen sich Zeolithe genauer bestimmen, mit Laserlicht Atomzahlen messen und sogar Moleküle sortieren. Plasma-Licht schließlich liefert Erkenntnisse über geringste Spuren,und die Infrarotanalytik nutzt die Licht-Materie-Wechselwirkung mit Hilfe metallischer Nano-Strukturen, um hochsensitiv zu sein.**

## 5.1 Chemische Analytik
## Information aus Licht

4. Woche

**4. Woche** *Gerhard Schlemmer, AnCon Weimar*

Spektral zerlegtes Licht enthält wertvolle Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Strahlungsquelle. Physiker und Astronomen legten die Grundlagen für die Spektralanalyse, entdeckten die dunklen Linien im Sonnenspektrum, erklärten die Rotverschiebung der Spektrallinien entfernter Galaxien und formulierten aus diesen Erkenntnissen die Urknalltheorie. Die Spektroskopie ist wesentliche Grundlagen für das Verständnis des Alls um uns. Die Nutzung der Eigenschaften des Lichts als Informationsquelle für die Analytische Chemie ist jetzt etwa 150 Jahre alt. Die Verbindung des physikalischen Verfahrens der Spektralanalyse mit der daraus gewonnenen Aussage über die chemische Natur und Quantität von Stoffen ist die Geburtsstunde der modernen Analytischen Chemie.

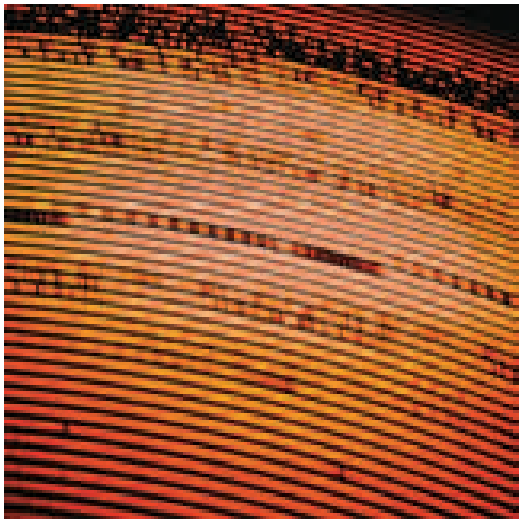


Deutsche Bundespost Sondermarke zum 200. Geburtstag von Joseph von Fraunhofer (1987)

Zunächst stand die atomspektroskopische Elementbestimmung anhand von Emissionslinien im Zentrum der Entwicklung. Elektrische Entladungen durch Funken, Bögen und Glimmentladungen lieferten bis dahin unerreichbar schnelle, richtige und präzise Ergebnisse für die Elementbestimmung in der Metallurgie. Zeitlich parallel hierzu entwickelte sich um etwa 1930 die Molekülspektroskopie. Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und, in sehr viel geringerem Maß, die Atomfluoreszenzspektroskopie eröffneten ab etwa 1960 mit ihren verschiedenen, der Anwendung angepassten Atomisierungsverfahren den Weg in die Ultraspurenbestimmung von Elementen. Seit dieser Zeit lassen sich Spuren- und Ultraspurenkonzentrationen mit bisher unerreichter Selektivität einfach und schnell bestimmen. Die Möglichkeiten moderner Spektroskopie eröffneten zum Beispiel den Umweltlaboren, den Lebensmittelkontrolleuren, der Qualitätssicherung in der Produktion oder der Produktkontrolle im internationalen Handel schnelle und kostengünstige chemisch-analytische Information.

Die optische Emissionsspektroskopie der Elemente (OES) erlangte durch die Entwicklung leistungsfähiger induktiv gekoppelter Kleinplasmen (ICP) den entscheidenden Entwicklungsschub. Die ICP-OES übernahm seit etwa zwei Jahrzehnten einen erheblichen Teil der quantitativen Messaufgaben überall dort, wo viele Elemente in vielen Proben bestimmt werden müssen. Entscheidend für den Durchbruch der Technik waren neben der enormen Leistungsfähigkeit der Ionenquelle insbesondere die rasche Entwicklung von Halbleiterdetektoren und Datenverarbeitungsverfahren, die komplexe Spektren simultan in Sekunden erfassen und verarbeiten können. Die Möglichkeiten spezieller, den Technologien angepasster aktiver Pixelsensoren haben auch dazu geführt, dass die klassischen Spektrometer mehr und mehr durch Échelle-Systeme abgelöst wurden, die für die Astronomie entwickelt wurden, über ein kompaktes optisches Design verfügen und zweidimensionale Spektren liefern.

In der Molekülspektroskopie hatten sich in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts die Verfahren der UV-VIS, der Nahinfrarot(NIR)- und der Infrarot(IR)-Techniken mit ähnlicher



Échelle-Spektrum der atomaren und molekularen Absorptionslinien im Sonnenlicht (Quelle: Stefan Florek; Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e. V., Institutsteil Berlin)

Geschwindigkeit weiterentwickelt. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) haben seit den 1970er Jahren die dispersiven Geräte fast vollständig ersetzt. Die Geschwindigkeit der modernen Datenaufzeichnung hat es möglich gemacht, bildgebende Verfahren in die Spektroskopie einzuführen. Die dreidimensional aufgelösten Rotationen und Schwingungen der Moleküle enthalten einen Reichtum an chemischer Information, die in sämtlichen Sparten unseres wissenschaftlich und technisch erfassten Lebensbereichs, von der Umwelt bis zur Medizin, zur unverzichtbaren Informationsquelle geworden ist. Der Absorptionsspektometrie steht dabei die Molekülfluoreszenz-Spektroskopie zur Seite, die insbesondere im Bereich der Biochemie die Basis einfacher und schneller Bestimmungen geworden ist.

Auch lange bekannte und einst wenig genutzte Techniken haben im 21. Jahrhundert eine eindrucksvolle Renaissance erfahren, beispielsweise die Raman-Spektroskopie. Dieses Verfahren gehörte zu den frühesten technisch angewendeten Methoden der Molekülspektroskopie. Obgleich der Aufbau eines Raman-Spektrometers recht einfach ist, stand das Verfahren, das auf inelastischer Streuung von Licht an Molekülen beruht, lange Zeit im Schatten der sehr viel empfindlicheren Absorptions- und Fluoreszenzverfahren. Die Entwicklung extrem lichtstarker Laser und hochempfindlicher Detektoren führte zu annehmbaren Empfindlichkeiten. Mit Oberflächeneffekten konnten zusätzliche Signalverstärkungen um viele Zehnerpotenzen erreicht werden. Die Bioanalytik profitiert von einer anderen wichtigen Eigenschaft der Raman-Spektroskopie: Wasser, Hauptbestandteil organischen Materials, ist, ganz im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, kaum Raman-aktiv. Daher kann gerade der Fingerprint von großen organischen Molekülen mit hohem Wasseranteil mit der Raman-Spektroskopie sehr gut erfasst und ausgewertet werden. Raman-Spektroskopie ist daher heute für die Bioanalytik unverzichtbar geworden.

Das Verständnis der Eigenschaften von Licht und dessen Nutzung für Technik und Naturwissenschaft hat unsere Welt im Laufe nur eines Jahrhunderts wesentlich verändert. Davon haben auch die Chemie und die Analytik wesentlich profitiert. Dieser Prozess ist weit vorangeschritten doch die Zukunft hält noch viele aufregende Entwicklungen bereit.

26. Woche

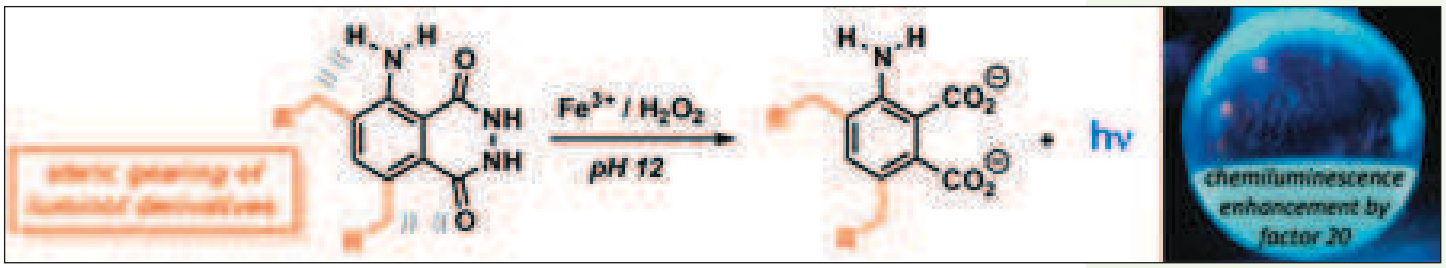
## 5.2 Analytik mit Chemilumineszenz

## Leuchtendes Blut

**26. Woche** *Axel G. Griesbeck, Department für Chemie, Universität zu Köln*

Nach vielen sonntäglichen Tatortfilmen kann der Fernsehzuschauer selbständig jeden noch so kleinen Blutfleck auf dem Badewannenrand auffinden, wenigstens theoretisch. Obwohl dem Beobachter der Begriff Chemilumineszenz wenig sagt, weiß er, dass man erst etwas sprühen und dann mit einer UV-Lampe beleuchten muss, um das schreckliche Geschehen der letzten Nacht durch Lumineszenz, genauer mit Luminol-Chemilumineszenz, sichtbar zu machen.

Luminol-Chemilumineszenz, gut aufgehoben in den Händen einer Chemie-Doktorandin




Verstärkung der Luminol-Chemilumineszenz durch Kernsubstitution

Der Begriff der Lumineszenz beschreibt lediglich die Leuchterscheinung; was dieses Leuchten auslöst, geht daraus nicht hervor. Eine mögliche Energiequelle für Leuchtprozesse ist der elektrische Strom, entweder bei thermisch ausgelöstem Leuchten z. B. in Glühlampen, bei Entladungsleuchten, z. B. Energiesparlampen, oder bei der Elektrolumineszenz in LEDs oder OLEDs. Aber auch Leuchtprozesse, die durch Reiben, Ultraschall oder Radioaktivität ausgelöst werden, sind bekannt.

Bio- und Chemilumineszenz sind grundsätzlich identische Phänomene. Ihre Unterscheidung ist manchmal irreführend. In beiden Fällen sind chemische Prozesse Ursache der Lumineszenz, im Falle biolumineszenter Organismen durch Enzyme katalysiert. Wer kennt nicht die faszinierende Biolumineszenz des Glühwürmchens, bzw. von Leuchtkäfern, die je nach Art unterschiedliche Lichtsignale abgeben können. Wie nun die oben erwähnte Luminol-Chemilumineszenz funktioniert, ist erstaunlicherweise immer noch nicht vollständig geklärt. Die Ingredienzien sind bekannt: Oxidationsmittel, Base, das Luminol selbst und ein Katalysator. Der Eisenporphyrinkomplex im Blut kann dieser Katalysator sein, aber auch andere Metallkomplexe. Sowohl bei chemi- als auch den biolumineszenten Prozessen müssen Hochenergiezwischenstufen durchlaufen werden, deren Energieinhalt über oder nahe dem elektronisch angeregter Moleküle liegt. Da diese energiereichen Intermediate meist über Oxidationsprozesse gebildet werden, sind oft Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Superoxid als Reagenzien involviert und führen zur Bildung von 1,2-Dioxetanen, 1,2-Dioxetanonen oder bicyclischen Endoperoxiden.

Die Natur hält ebenfalls eine Vielzahl an potenziell chemilumineszenten Substanzen bereit: sogenannte Luciferinen, also „Lichtträger". Diese Verbindungen umfassen ein erstaunlich breites Spektrum an organischen Strukturen, denen gemeinsam ist, dass sie unter oxidativer Aktivierung Hochenergiezwischenstufen bilden. Damit diese Prozesse unter den milden physiologischen Bedingungen ablaufen können, sind entsprechende Enzyme, Luciferasen, vonnöten. Lucerferine werden in Kombination mit geeigneten Luciferasen zu extrem empfindlichen Nachweisreagenzien in bioanalytischen Verfahren, wie zum Beispiel Western Blots, eingesetzt. Diese Verfahren erlauben den Nachweis von Analyten beispielsweise von Adenosintriphosphat (ATP) bis in den Subattomolbereich (1 Attomol = $10^{-18}$ Mol), das heißt bis zu zeptomolaren Größenordnungen (1 zmol = $10^{-21}$ Mol).

Kann die Synthesechemie überhaupt noch etwas zu diesem so intensiv untersuchten Forschungsgebiet beitragen? Kleine strukturelle Veränderungen der Ausgangsstoffe bewirken häufig starke Veränderungen der Leuchterscheinungen. Somit bleiben für den Synthesechemiker noch viele Herausforderungen sowohl bei der Optimierung bekannter als auch bei Realisierung neuer Stoffe, die für empfindliche analytische Zwecke eingesetzt werden können oder auch nur für Weihnachtsvorlesungen.

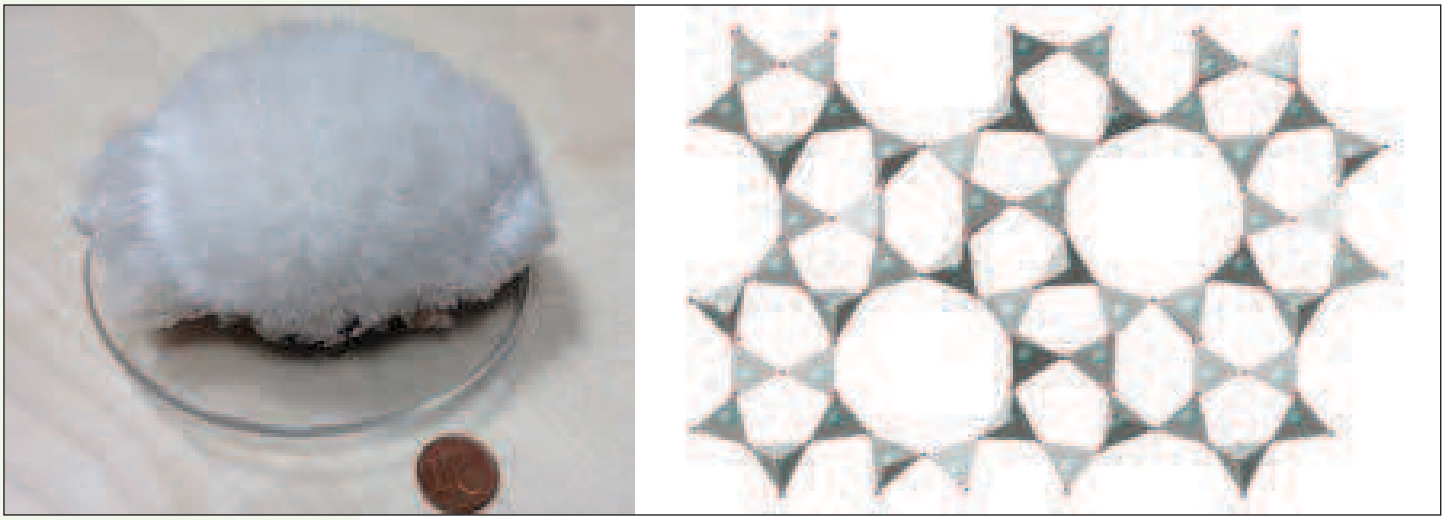
## 5.3 Poröse Katalysatoren im richtigen Licht

44. Woche

# Von groß zu klein

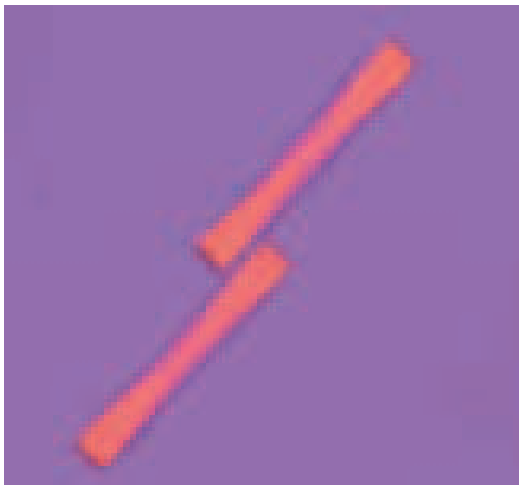
**44. Woche** *Claudia Weidenthaler und Wolfgang Schmidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr*

Der Begriff „Licht" bezeichnet oft nur den sichtbaren Anteil elektromagnetischer Strahlung. „Licht" aus anderen Wellenlängenbereichen liefert jedoch mannigfache Informationen über Eigenschaften von Feststoffen. Diese komplementären Informationen erlauben erst in Summe eine vollständige Beschreibung von Materialeigenschaften, etwa von Zeolithen.



Links: Natürlich vorkommender Zeolith „Mesolith“, rechts: Kristallstruktur von synthetischem Zeolith ZSM-5: atomarer Aufbau mit Poren aus Zehnringen

Zeolithe sind kristalline, poröse Alumosilikate, die als Adsorbentien, Molekularsiebe, Ionentauscher oder Katalysatoren Verwendung finden. Ihre Kristallstrukturen sind von Hohlräumen oder Kanälen, den Poren, durchzogen. Die Durchmesser der Poren sind meist kleiner als ein Nanometer und enthalten neben Kationen oft adsorbierte Moleküle. Zeolithe sind effiziente Ionenaustauscher, und nur Moleküle bestimmter Größen können in ihre sehr kleinen Poren eindiffundieren. Aus diesem Grund sind Zeolithe sehr selektive Adsorbentien und Katalysatoren. Protonen in den Zeolithporen werden leicht auf Moleküle übertragen, was Zeolithe wiederum zu sehr starken Feststoffsäuren macht. Durch Behandlung bei hohen Temperaturen können auch aktive Lewis-Säurezentren entstehen. Infrarotspektroskopie liefert hier wertvolle Informationen zur Acidität der Materialien. Bindet beispielsweise Pyridin an die entsprechenden Säurezentren, so werden Bindungen im Pyridinmolekül leicht verändert. Dadurch kommt es zu Verschiebungen charakteristischer resonanter Schwingungen des Pyridins im infraroten Licht. Aufgrund unterschiedlicher Verschiebungen der Schwingungen lassen sich Brönsted- oder Lewissäurezentren identifizieren. Heizt man eine entsprechende Probe auf, desorbiert Pyridin thermisch von den Säurezentren. Die dafür erforderliche Temperatur ist charakteristisch für die Stärke der Säurezentren.



Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines Zeoliths

Sichtbares Licht macht Zeolithkristalle direkt sichtbar. Optische Mikroskopie mit polarisiertem Licht liefert Informationen über die Ausrichtung kristalliner Strukturen in einem Kristall. Verwachsungen der Kristallstrukturen oder anisotrope Ausrichtungen adsorbierter Moleküle in den Poren von Zeolithen kann man auf diese Weise beobachten.

Der atomare Aufbau von Zeolithen ist mit Röntgenstrahlung zugänglich. Die einfallende Strahlung wechselwirkt mit den Elektronen der Atomhüllen und wird unter bestimmten geometrischen Bedingungen definiert gebeugt. Die Röntgenbeugungsmuster der gebeugten Strahlen enthalten die Strukturinformationen kristalliner Verbindung. Elektronen haben aufgrund der Welle-Teilchen-Dualität ebenfalls den Charakter von elektromagnetischer Strahlung. Ein Elektronenstrahl ist somit elektromagnetische Strahlung mit besonders kleiner Wellenlänge. Wird ein Elektronenstrahl auf Objekte gelenkt, wird ein Teil der Elektronen von der Oberfläche re-emittiert, ein anderer Teil der Elektronen durchdringt das Objekt. Die entsprechenden Elektronen lassen sich ortsaufgelöst detektieren.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie, also der Rückstreuung von der Oberfläche, erhält

man somit Abbildungen der Objekte, die photographischen Aufnahmen ähneln. Bei der durchdringenden Transmissionselektronenmikroskopie erhält man Projektionen der Elektronendichten innerhalb der Objekte. So können sehr kleine Objekte untersucht werden. Zeolithkristalle mit Größen von etwa 100 Mikrometern können mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie erfasst werden. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen machen sogar die Poren von Zeolithen sichtbar, die nur 0,5 Nanometer – ein Nanometer ist ein Millionstel Millimeter – groß sind.

## 5.4 STED-Mikroskopie

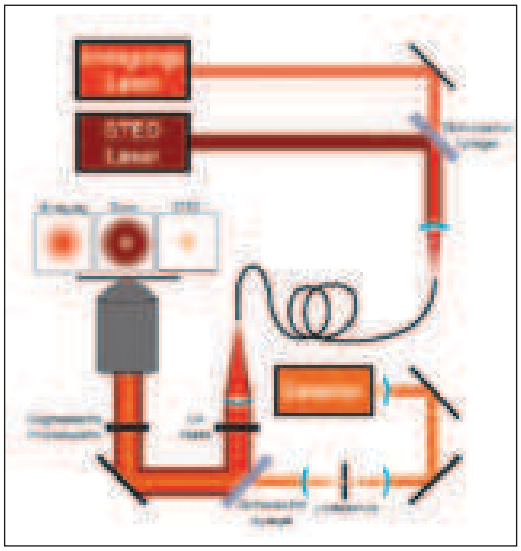
# Super aufgelöst!

**46. Woche** *Von Olaf Schulz und André Devaux, PicoQuant, Berlin*

Zellstrukturen und Proteine kann man mittels Fluoreszenzmikroskopie sehr spezifisch abbilden. Damit sind auch Untersuchungen an Prozessen in lebenden Zellen möglich. Ein Nachteil dieser Methode ist die beugungsbegrenzte räumliche Auflösung der optischen Mikroskopie, die durch die Welleneigenschaften des Lichts bedingt ist.

Stimulated emission depletion (STED)-Mikroskopie ist eine der ersten Fernfeldtechniken, die eine Superauflösung ermöglicht. Diese Technik hat Stefan Hell 1994 erstmals beschrieben und 1999 experimentell realisiert. Heutzutage bieten verschiedene Hersteller entsprechende Geräte kommerziell an, wodurch auch die Anwendung außerhalb von spezialisierten Laboren möglich ist.

Die Methode basiert auf der Abregung von Fluorophoren, also von fluoreszierenden Substanzen, mit einem Laserstrahl durch stimulierte Emission. Wird ein angeregtes Fluorophor mit Licht am roten Ende des Fluoreszenzspektrums bestrahlt, kann das Molekül zum Übergang in den Grundzustand durch Aussenden eines Photons mit exakt derselben Wellenlänge stimuliert werden. Diese Moleküle können nicht mehr spontan Licht emittieren, da sie nicht mehr im angeregten Zustand sind. Im Mikroskop wird das spontane Fluoreszenzlicht von dem STED-Laser und der stimulierten Emission getrennt.




Die Kernkomponenten eines easy-STED Systems, wie z.B. das MicroTime 200 STED von PicoQuant, sind der Anregungs- und STED-Laser, die in eine gemeinsame optische Faser eingekoppelt werden, eine λ/4 Platte, ein dichroitischer Spiegel und eine Phasenplatte. Das emittierte Licht der Probe passiert den dichroitischen Spiegel und wird auf die Lochblende fokussiert, bevor es zum Detektor geführt wird.

46. Woche

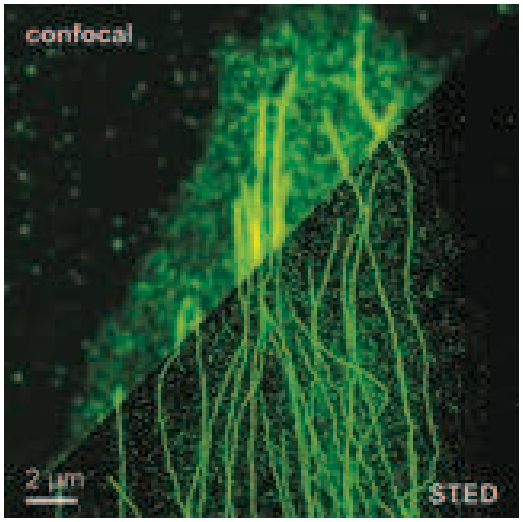
Hintergrund der verbesserten Auflösung ist ein Trick: Der STED-Laser verfügt über ein ringförmiges Profil, das auch „Donut“ genannt wird. Durch die Überlagerung des STED- und Anregungslasers lassen sich die Fluorophore in diesem Ring abregen, womit Fluoreszenzlicht nur von einem sehr kleinen Punkt aus detektiert wird. Der kleinere Anregungsfokus ermöglicht räumliche Auflösungen, die jenseits der Beugungsgrenze liegen.

Für die bestmögliche Bildqualität müssen Anregungsfokus und „Donut“ räumlich perfekt aufeinander ausgerichtet sein. Im einfachsten Fall, auch „easySTED“ genannt, kombiniert man zuerst die beiden Laser und verändert sie anschließend so, dass nur der STED-Laser die Donut-Form erhält. Kernelement ist hier eine segmentierte Phasenplatte, die die Polarisation des STED-Lasers schrittweise ändert und zur Bildung der Ringform in der Fokalebene, also in der Ebene der Brennpunkte, führt.

Die Effizienz des STED-Prozesses hängt maßgeblich von den Eigenschaften des STED-Lasers ab. Ein kürzlich von uns entwickelter 765 Nanometer Laser ist auf optimale STED-Effizienz ausgelegt. Er hat eine Pulsbreite von einigen Hundert Picosekunden. Das ist optimal, um eine höchstmögliche Auflösung zu erreichen bei gleichzeitigem Minimieren der Veränderung des untersuchten Materials durch das Laserlicht.

Die Problematik des Photobleichens muss man bei dieser Methode immer beachten, da für die Deaktivierung der Fluorophore eine relativ hohe STED-Laserleistung nötig

ist. In den letzten Jahren hat man aber fluoreszierende Materialien mit hoher Photostabilität und Kompatibilität mit biologischen Proben entwickelt.




Die mittels STED-Mikroskopie (rechts unten) aufgenommenen Bilder zeigen feine Strukturen und Details, die in Bildern der konventionellen Fluoreszenzmikroskopie (links oben) nicht sichtbar sind. Dieses Beispiel zeigt die Tubulin-Struktur einer Vero-Zelle. Vero-Zellen stammen aus einer etablierten Zelllinie, die aus normalen Nierenzellen von Grünen Meerkatzen (Chlorocebus) gewonnen wurde.

Die STED-Mikroskopie ist für sich genommen schon sehr leistungsstark, da die verbesserte räumliche Auflösung zusätzliche strukturelle Informationen bietet. Im Zusammenspiel mit zeitaufgelösten Messmethoden lassen sich aber noch mehr Eigenschaften erfassen, etwa die chemische Umgebung der Fluorophore oder deren Diffusionsgeschwindigkeit.

27. Woche

## 5.5 Element(bio)imaging mit LA/ICP-MS

# Vom Laserschuss zum Bild

**27. Woche** *Uwe Karst, Christina Köppen, Michael Sperling und Martin Vogel, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster und European Virtual Institute for Speciation Analysis (EVISA) Münster*

Zur Untersuchung der Elementverteilung in menschlichem und tierischem Gewebe beschießen Forscher an der Universität Münster ihre Proben mit einem Laser. Durch Kopplung an die Plasmamassenspektrometrie erhalten sie dabei analytische Informationen.

### Kopplungstechniken

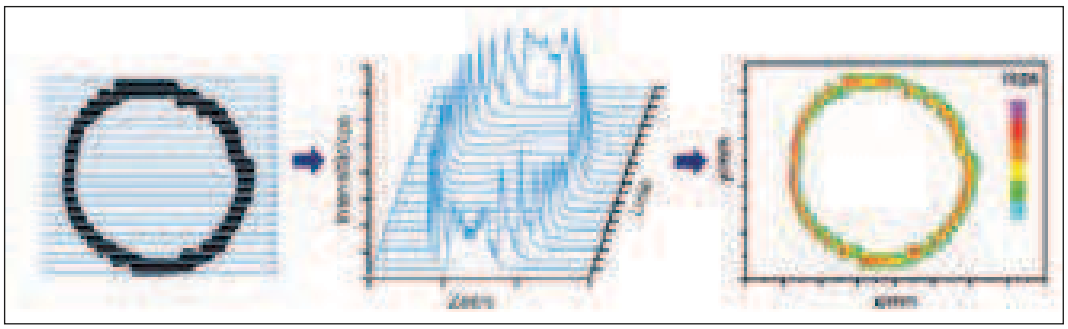
Die analytischen Kopplungstechniken helfen dabei, Fragen aus vielen Bereichen der Natur- und Lebenswissenschaften zu beantworten. Dabei kombiniert man zwei ursprünglich unabhängige analytische Methoden, etwa die Flüssigchromatographie (LC) und die Massenspektrometrie (MS), so, dass mehr Information über eine Probe erhalten wird.

### Laserablation und ICP-MS

Die Kopplung der Laserablation (LA) mit der induktiv gekoppelten Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS) erlaubt es, viele Elemente in Gewebeschnitten im Spurenbereich zu bestimmen. Dabei wird die Probe in einer Kammer punktweise mit einem Laserstrahl beschossen. Die verwendete Laserwellenlänge, meist 213 Nanometer, liegt im UV-Bereich. Kommerzielle Instrumente erlauben Spotgrößen zwischen vier und 200 Mikrometern. Die Gruppe von Detlef Günther an der ETH Zürich konnte mit Hilfe eines Femtosekunden-Lasers und einer neuartigen Ablationszelle sogar Auflösungen im Bereich von einem Mikrometer erzielen.

Kombination von Laserablation (LA) und induktiv gekoppelter Plasmamassenspektrometrie (ICP-MS)

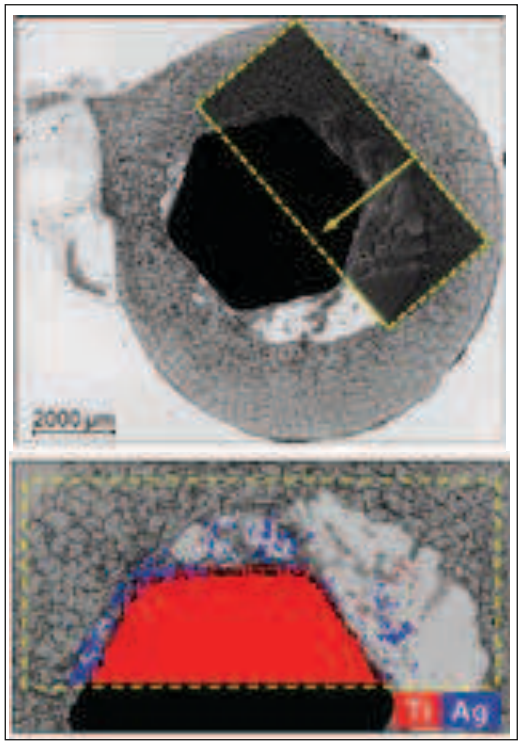
Durch den Beschuss wird die Probe abgetragen, von einem Gasstrom in das mehrere tausend Grad heiße Plasma gebracht, und so werden alle abgetragenen Probenbestandteile vollständig atomisiert. Die Molekülinformation geht dabei verloren: Die Probe wird somit auf die Ebene ihrer Elementzusammensetzung „heruntergebrochen“. Nach Atomisierung und Ionisierung gelangen die Elementionen dann in das MS, wo sie detektiert werden. Man erhält dadurch für jeden Spot die zugehörige qualitative und quantitative Elementinformation. Die Probe wird in der gerade beschriebenen Weise zeilenweise abgerastert. Nach Umwandlung des Signals mittels einer Software erhält man dann ein Bild der Elementverteilung – daher der Name „Element(bio)imaging“.



Prinzip der Bildgebung bei der LA/ICP-MS.

**Element(bio)imaging von Silber im Gewebe**

Gemeinsam mit der Experimentellen Orthopädie des Universitätsklinikums Münster haben wir mit der LA/ICP-MS das Verhalten von Titanimplantaten in Knochengewebe untersucht. Die Implantate waren mit nanopartikulärem Silber beschichtet, das bakterizid wirkt. Silber konnte so bis zu einer Entfernung von 750 Mikrometern von der Implantatoberfläche detektiert werden. Diese Untersuchungen erlauben es, zu beurteilen, wie sich Silber im Gewebe verhält und ob durch eine eventuelle Mobilisierung des Silbers eine weitere Verteilung im Organismus zu erwarten ist.




(Oben) Implantat im Knochen. Der mittels LA-ICP-MS untersuchte Bereich ist gelb markiert. Der Pfeil zeigt die Richtung des Laserscans an. (Unten) Überlagerte Elementverteilungen von Titan (49Ti, rot) und Silber (109Ag, blau) im ablatierten Bereich

Auch über die Atemwege kann nanopartikuläres Silber in den Organismus gelangen. Da der Organismus solche Partikel als Fremdkörper behandelt, ist es wichtig, aufzuklären, in welcher Form sie im Lungengewebe vorliegen. Hierzu hat die Arbeitsgruppe Karst eine LA/ICP-MS-Methode entwickelt, die die quantitative ortsaufgelöste Detektion von Einzelpartikeln in Geweben erlaubt. Mit Hilfe dieser Einzelpartikel-LA-ICP-MS lassen sich einzelne Nanopartikel in festen Proben mit guten Nachweisgrenzen bestimmen und Aussagen über die Größenverteilung der Partikel treffen.

Für das Element(bio)imaging ist die Kombination von Laserlicht zur Ablation und der Plasmamassenspektrometrie zur Detektion eine leistungsstarke Methode, die die Beantwortung vieler Fragen erlaubt. In Zukunft werden einige der Herausforderungen sein, die Ergebnisse dieser Methode mit anderen Imagingverfahren zu verknüpfen und die Auflösung der Systeme weiter zu verbessern.

## 5.6 Ultraspurenanalytik mit Laserlicht

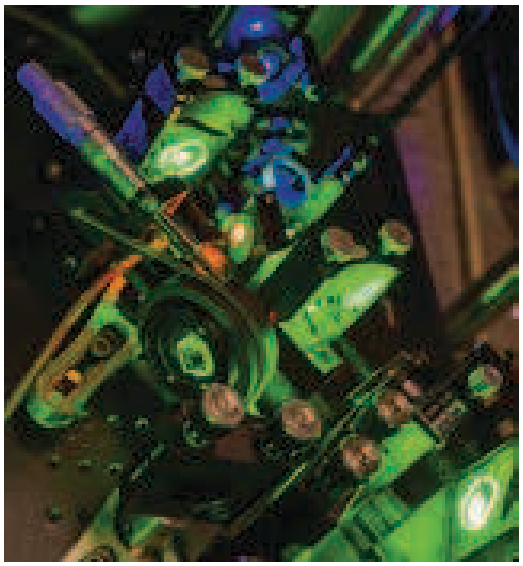
7. Woche

## Geringste Atomzahlen nachweisbar!

**7. Woche** *Klaus Wendt, Gerd Passler, Tobias Reich und Norbert Trautmann, Institut für Kernchemie und Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz*

Die Bestimmung langlebiger Radionuklide im Ultraspurenbereich ist mit der laserspektroskopischen Methode der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) möglich. Diese Methode übertrifft die Empfindlichkeit konventioneller radiometrischer Verfahren um mehrere Größenordnungen. Durch stufenweise Anregung optischer Übergänge mittels präzise abgestimmtem Laser-

licht ionisiert man die untersuchte Spezies, trennt sie in einem Massenspektrometer ab und bestimmt sie anschließend quantitativ. Das Isotopenverhältnis des gesuchten Elements liefert wichtige Zusatzinformationen, wie etwa Ursprung oder Alter einer radioaktiven Kontamination. Wissenschaftler der Johannes Gutenberg-Universität Mainz setzen das Verfahren seit vielen Jahren ein und optimieren es ständig weiter.

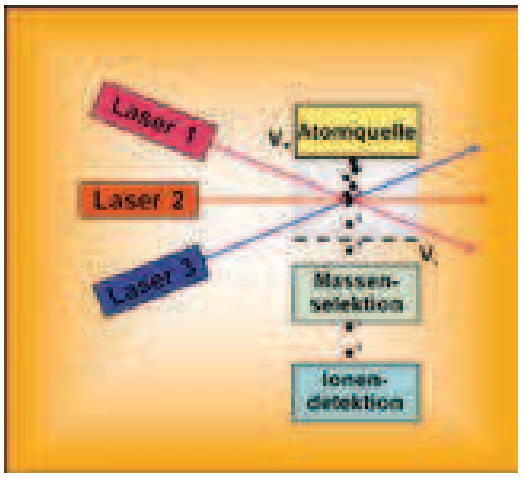


Einblick in einen der abstimmbaren Titan: Saphirlaser für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Die Resonanzionisation mit Lasern eignet sich vor allem zur Spurenanalytik von langlebigen Radioisotopen der Elemente Plutonium, Neptunium und Technetium. Diese α- und β-Strahler resultieren im Allgemeinen aus der Nutzung der Kernenergie, beziehungsweise dem Fallout früherer Kernwaffenexplosionen. In allen Fällen ist die Bestimmung des Absolutgehalts und der Isotopenzusammensetzung von höchstem Interesse. Die Methode erlaubt auch die Untersuchung grundlegender Fragestellungen, zum Beispiel die Bestimmung der Ionisationspotenziale radioaktiver Aktinidenelemente, die teilweise nur in geringsten Atomzahlen zur Verfügung stehen, oder die präzise Analyse optischer Anregungsspektren in komplexen atomaren Systemen.

### Messverfahren und Resultate

Das Messprinzip beinhaltet mehrere Schritte: Nach einfacher chemischer Aufbereitung, wobei häufig chromatografische Verfahren genutzt werden, verdampft man die Probe von einem Tantalfilament ins Ultrahochvakuum und reduziert sie dabei durch eine aufgesputterte Titanschicht zum Atom. Die entstandenen neutralen Atome überführt man über verschiedene resonante optische Übergänge mit jeweils präzise abgestimmtem Laserlicht in hochangeregte atomare Zustände und ionisiert sie im Anschluss. Hierzu dienen mehrere abstimmbare Laser, die mit hoher Repetitionsrate im Bereich von zehn Kilohertz, einer Leistung im Wattbereich sowie perfekter Synchronisation der individuellen Laserpulse arbeiten. Wichtig sind dabei die Wellenlängenkontrolle und -stabilität. Für Plutonium müssen dazu synchron drei Laserpulse mit Wellenlängen von 420, 847 und 750 Nanometern eingestrahlt werden. In einem Flugzeit-Massenspektrometer lässt sich für jeden Laserpuls das gesamte Massenspektrum aufzeichnen und damit eine hohe Empfindlichkeit garantieren. Für den Ultraspurennachweis der Plutoniumisotope erreicht man eine Nachweiseffizienz von besser als $10^{-5}$, was einer Nachweisgrenze (LOD) von einer Million Atomen entsprechend einem Gewichtsanteil von 0,4 Femtogramm in der Probe entspricht. Ein Femtogramm ist ein billiardstel Gramm! Für das besonders umweltrelevante Plutonium-Isotop $^{239}$Pu resultiert aus diesen Werten eine Nachweisgrenze der radioaktiven Belastung von wenigen Mikrobecquerel pro Probe, die um mehrere Größenordnungen niedriger liegt als diejenige der auf Nachweis der α-Strahlung basierenden α-Spektroskopie. In Mainz führt man mit RIMS-Routineuntersuchungen verschiedene Umweltproben, wie zum Beispiel Klärschlamm, Bodenproben oder Nahrungsmitteln unter anderem aus Tschernobyl oder dem Umfeld der Wiederaufbereitungsanlage Sellafield durch.




Schematische Prinzipskizze der Resonanzionisations-Massenspektrometrie zur Ultraspurenbestimmung von Radionukliden

22. Woche

## 5.7 Holographische Photopolymere für die diffraktive Optik mit Laserlicht

# Moleküle sortieren

**22. Woche** *Thomas Fäcke, Covestro Deutschland AG, Leverkusen*

Bei der Bearbeitung von Materialien spielt Laserlicht eine zunehmend größere Rolle: Vom Schweißen, Schneiden bis zur Lithographie werden täglich neue Anwendungen erschlossen. Das Auflösungsvermögen dieser Techniken ist dabei allerdings meist begrenzt durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts.

Bei der hier beschriebenen Methode ist die Auflösung höher als die der verwendeten Lichtwellenlänge. Um das zu erreichen, nutzt man die Eigenschaft von Laserlicht, kohärent zu sein, was bedeutet, dass sich die Phasenverschiebungen zwischen den Wellenzügen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung nicht ändern. Durch diese räumliche Phasenbeziehung entsteht bei Überlappung der Wellen Interferenz.

Neuartige lichtempfindliche Materialien erlauben es nun, dass in Bereichen hoher Lichtintensität eine Polymerisation von Kettenmonomeren gestartet wird, während dies in Bereichen niedriger Lichtintensität nicht stattfindet.

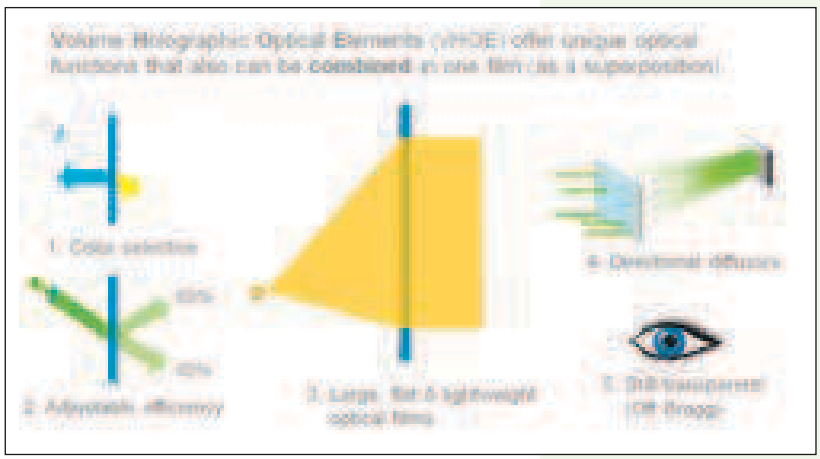
Diese Materialien – auch häufig generalisiert Photopolymere genannt – bestehen aus Photoinitiatoren, Schreibmonomeren und einer Matrix. In Bereichen hoher Lichtintensität werden Photoinitiatoren aktiviert, und dort wachsen Polymerketten. Anschließend sind die Monomere in der lokalen Umgebung der aktiven Wachstumszentren weitgehend verbraucht. Somit beginnen die Monomere, die sich in den vormals dunklen Bereichen destruktiver Interferenz befunden haben, in die Bereiche zu diffundieren, wo sich nun Schreibmonomere in geringerer Konzentration aufhalten. Dieser Mechanismus wird reaktionsgetriebene Diffusion genannt und ist somit ein rein lichtinduzierter Prozess zum „Sortieren von Molekülen". Da die Schreibmonomere einen höheren Brechungsindex aufweisen als die Matrix, wird das ursprüngliche Interferenzmuster des Laserlichts als Brechungsindexmuster abgebildet – ein Phasenhologramm entsteht.

Weitgehend bekannt ist, dass man so dreidimensionale und vollfarbige Bilder erzeugen kann. Neu dagegen ist, dass sich dieser Mechanismus auch für neue Optikfunktionen verwenden lässt.

Photopolymere können als frequenzselektiver optischer Filter verwendet werden. Dabei ist es egal, welche konkreten Winkel man für die Optikfunktion benötigt, da die Winkelauswahl im Belichtungsprozess erfolgt. Dies ist ein besonderer Vorteil gegenüber anderen optischen Filmen. Strahlteiler sind eine weitere Anwendung, wobei auch die Beugungseffizienz vorgegeben werden kann! Ein besonderer Vorteil von solchen Phasenhologrammen ist es,

Schematische Darstellung der Polymerisation mit Hilfe von Laserlicht. Diese reaktionsgetriebene Diffusion ist ein rein lichtinduzierter Prozess zum „Sortieren von Molekülen". 1: Streifenförmige Bereiche hoher Lichtintensität. 2 und 3: Wachsende Polymerketten. 4 – 10: Diffusion der reaktiven Monomer ein helle Bereiche, wo diese polymerisieren. Dadurch wird das ursprüngliche Interferenzmuster des Laserlichts als Brechungsindexmuster abgebildet.

Verschiedene Optikfunktionen von Photopolymeren, als 1: Frequenzselektiver optischer Filter; 2: Strahlteiler; 3: dünne, leichtgewichtige Folien; 4: gerichteter Diffusor oder 5: ohne optische Funktion



dass sie als dünne, leichtgewichtige und große Folien verwendet werden können. Ein vorwärts beugender Diffusor ist eine weitere Optikfunktion, die kein konventionelles, refraktiv wirkendes Äquivalent besitzt und für zahlreiche Anwendungen interessant ist. Schließlich sind Phasenhologramme aus anderen Winkeln gesehen ohne optische Funktion – also transparent.

Anwendungen für derartige Folien findet man in vielen Industrien. So können damit transparente Projektionsschirme, automobile Head-up-Displays und moderne Videobrillen hergestellt werden. Auch als optisches Sicherheitsmerkmal in Ausweisen und Banknoten findet man derartige Materialien. Genauso kann man sie als Frequenzfilter und dispersive Elemente für Spektrometer und Teleskope nutzen. Die Anwendungen sind so vielfältig, wie es die Optik als Schlüsseltechnologie selbst ist – nur sind die Baukomponenten flach geworden dank diffraktiver Optik, also der Lichtbeugung an periodischen Strukturen, den Photopolymeren.

29. Woche

## 5.8 Spektroskopiker entschlüsseln Informationen im Plasma-Licht

# Der vierte Zustand

**29. Woche** *Wolfgang Buscher, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Angewandte Atomspektroskopie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster*

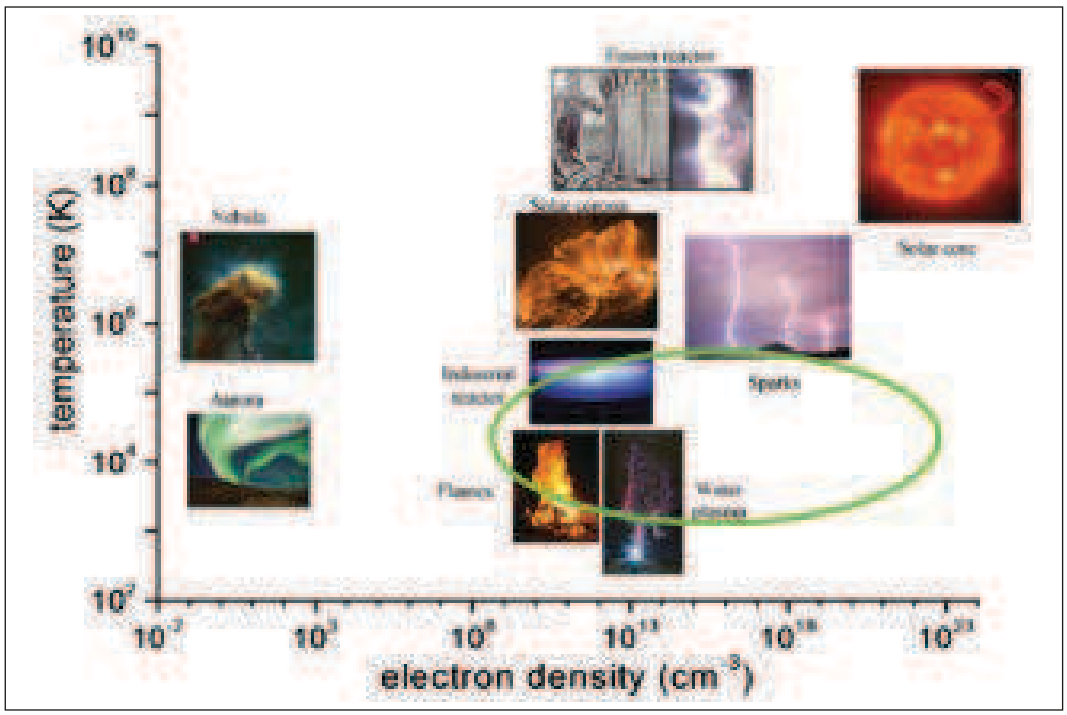
Die Plasma-Spektroskopiker an der Universität Münster nutzen die besonderen Eigenschaften von Plasmagas für analytische Zwecke. Sie sind in der Lage, die in den Lichtemissionen von Plasmen – das sind ionisierte und meist sehr heiße Gase – enthaltenen analytisch-chemischen Informationen zu entschlüsseln und so qualitative und quantitative Analysen praktisch aller Arten von Proben zu ermöglichen. Mit der Plasmaspektroskopie steht den Analytikern eine hocheffiziente Methode zur Verfügung, die es ihnen erlaubt, selbst geringste Spuren von Inhaltsstoffen in zu analysierenden Proben aufzuspüren.

### Plasma – der vierte Aggregatzustand der Materie

Neben den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig gibt es einen weiteren Zustand, in den Materie durch Zufuhr von Energie überführt werden kann – das Plasma. Durch thermische, elektrische oder die Energie elektromagnetischer Strahlung lassen sich die Atome eines Gases ionisieren, sodass neben den neutralen Gasatomen oder -molekülen Kationen und freie Elektronen vorliegen. Führt man solchen ionisierten und somit auch elektrisch leitfähigen Gasen kontinuierlich weitere Energie zu, so entwickelt sich unter bestimmten Rahmenbedingungen ein chaotischer Zustand von Zusammenstößen hochenergetischer Teilchen, wodurch sich die Energie im gesamten energieversorgten Volumen des Gases verteilt und immer wieder neue elektronische Anregungs- und Ionisationsprozesse auftreten. Ein Plasma ist also ein ganz oder teilweise ionisiertes Gas, das hochenergetische Teilchen enthält.

Beim Blick in den sternklaren Nachthimmel sehen wir das von den Spektroskopikern so begehrte Resultat derartiger Plasmaprozesse. Jeder leuchtende Stern im Weltall – wie auch unsere Sonne – befindet sich im Plasmazustand. Der vierte Aggregatzustand ist also wohl der mit Abstand häufigste Zustand im Universum.

Die dort hoch angeregten Elementarbestandteile der Sterne emittieren große Mengen an Strahlungsenergie, von sehr kurzwelligen und energiereichen Gammastrahlen bis zu den langwelligen Radiowellen. In diesem elektromagnetischen Strahlungsspektrum ist auch der relativ kleine Wellenlängenbereich von 400 bis 700 Nanometern enthalten, den das menschliche Auge als Licht wahrnimmt. Plasmen haben je nach den Rahmenbedingungen, unter denen sie entstehen, unterschiedlichste Eigenschaften. Es existieren verschiedenste Arten von Plasmen, wobei völlig unterschiedliche Elektronendichten und Temperaturen auftreten. Im Spektroskopie-Labor erzeugen die Analytiker gezielt derartige Plasmen, um deren Eigenschaften für Element- und Molekülanalysen zu nutzen. Dabei verwenden sie in der Regel Edelgase wie Helium oder Argon, denen mit verschiedenen Techniken elektrische oder elektromagnetische Energie zugeführt wird. Wegen der besonders hohen Energiezustände von im Plasma angeregten Edelgasatomen und -ionen sind diese besonders gut dazu geeignet, ihre Energie durch Stöße mit den zu analysierenden Elementen auf diese zu über-




Plasmen gibt es in vielen verschiedenen Arten, deren Eigenschaften vorrangig durch ihre Elektronendichten und Temperaturen bestimmt werden. Analytische Plasmen finden sich im grün eingekreisten Bereich.

tragen. Ihrerseits angeregt, emittieren die gesuchten Analyten beim Übergang von höheren zu niedrigeren Anregungszuständen daraufhin ihre elementcharakteristische Linienstrahlung bei ganz bestimmten Wellenlängen. Diese sind mit wenigen Pikometer Wellenlängenbreite überaus scharf. Sie ergeben sich aus den Energiedifferenzen der beteiligten Energiezustände, zwischen denen der Energieübergang stattfindet. Diese scharfen „Elementlinien" des Lichts sind dem Spektroskopiker natürlich für alle Elemente genauestens bekannt, sodass nach entsprechender Wellenlängenseparation die Elemente, aus welchen die zu untersuchenden Proben zusammengesetzt sind, präzise und mit hoher Empfindlichkeit gemessen werden können.

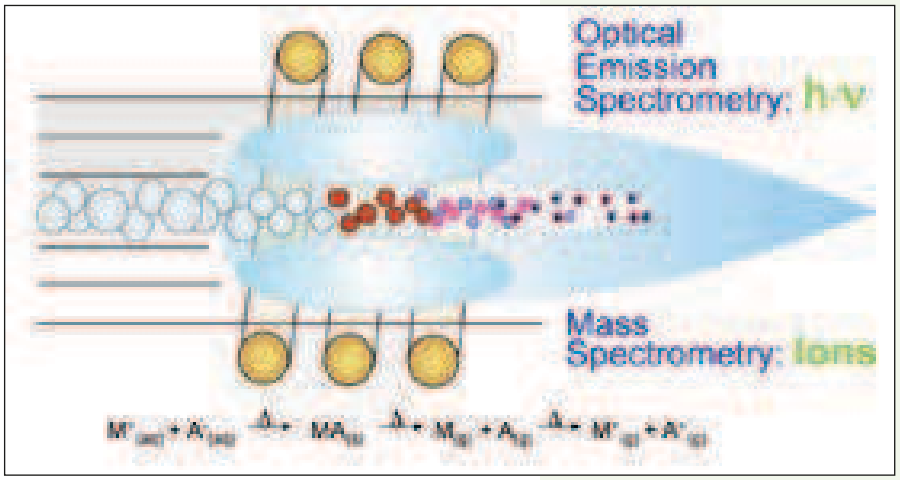
## 5.9 Spektroskopiker entschlüsseln Informationen im Plasma-Licht

# Argon eingespart

**30. Woche** *Wolfgang Buscher, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Angewandte Atomspektroskopie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster*

### Spezielle Plasma-Anregungsquellen

Die Gruppe Angewandte Atomspektroskopie im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Münster beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Entwicklung besserer Plasma-Anregungsquellen für die spektrometrische Analytik. Ziele sind dabei stets die Verbesserung der Anregungseffizienz der neuen Plasmaquellen im Vergleich zu bestehenden ähnlichen Techniken und möglichst eine deutliche Erhöhung der Wirtschaftlichkeit derartiger Systeme. Eine dieser Entwicklungen soll hier kurz vorgestellt werden.




Schematischer Aufbau eines induktiv gekoppelten Plasmas und der Prozesse darin

### SHIP – das Statische Hochempfindlichkeits-ICP

Die wichtigste Plasma-Anregungsquelle der modernen analytischen Chemie ist das induktiv gekoppelte Plasma (ICP). Hierbei leitet man hohe Flüsse von 15 bis 20 Liter pro Minute des Edelgases Argon in spezieller Abstimmung durch konzentrisch angeordnete Röhren meist aus Quarzglas, wobei

30. Woche

das äußere Rohr die inneren um einige Zentimeter überragt. Dieses Ende befindet sich in der Induktionsspule eines Hochfrequenz-Generators, der für die Energiezufuhr zur Erzeugung des Plasmas genutzt wird. Werden nun bei eingeschaltetem Generator mittels Tesla-Spule freie Elektronen in das strömende Argon geleitet, so nehmen diese die Energie – etwa ein Kilowatt – des hochfrequenten Wechselfeldes auf und übertragen sie durch Stöße der Argonatome auf das Gas, das schließlich bei fortgesetzter Energiezufuhr ein Argon-Plasma ausbildet.

Die Plasmaforscher in Münster haben lange getüftelt, bis es ihnen gelang, eine ganz neue ICP-Torch (Entladungsröhre für das ICP, „torch" vom englischen Wort für Fackel) zu entwickeln, die von außen mit einfacher Druckluft gekühlt wird. Bei herkömmlichen ICPs dient nämlich der äußere Argon-Strom von immerhin 12 bis 15 Liter pro Minute lediglich dazu, das Plasma mit einem relativ kühlen Gasstrom zu umhüllen, sodass keine Wechselwirkungen mit Luft und dadurch spektrale Interferenzen auftreten. Zudem soll das äußere Quarzrohr vor dem heißen Plasma geschützt werden. Dieses äußere Quarzrohr hat man bei der neuen Torch entfernt, das mittlere bis in die HF-Induktionsspule verlängert und es zusätzlich kugelförmig ausgeführt, sodass sich in der Kugel ein fast statisches Plasma ausbilden konnte, das nur noch 0,6 Liter pro Minute an Argon benötigt.

Das vom SHIP-Plasma emittierte Licht wird „von vorne", also durch den Kamin der SHIP-Torch hindurch, spektralanalytisch gemessen. Mit einem hochauflösenden Spektralapparat lassen sich, wie beim Regenbogen, die einzelnen Farben des Lichts voneinander trennen, sodass die charakteristischen Linien der Elemente bei den bekannten Wellenlängen sichtbar und präzise quantifizierbar werden.

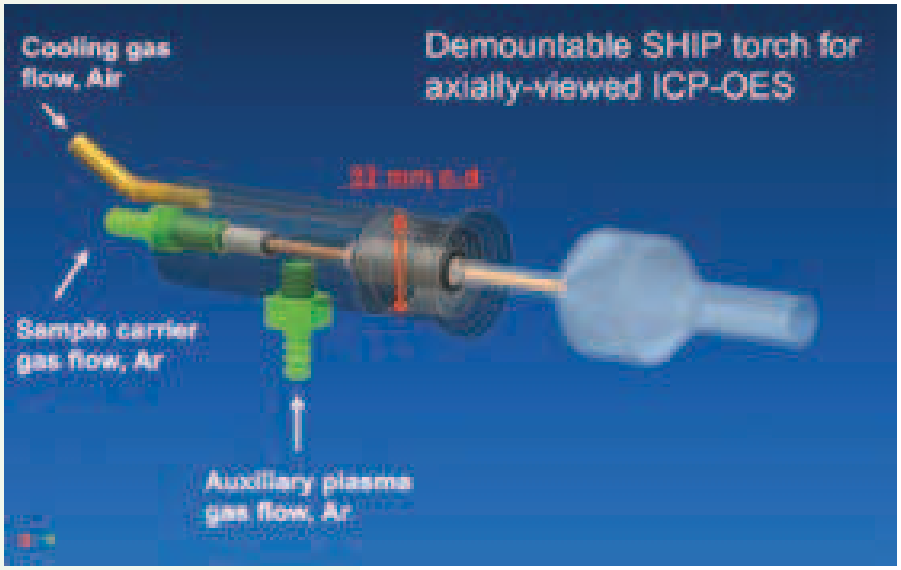
Mit der SHIP-Anregungsquelle ist eine Entwicklung gelungen, mit der sich mehr als 95 Prozent des teuren Argons einsparen lassen, ohne signifikante Einbußen an analytischer Qualität hinnehmen zu müssen.

**Ausblick**

Eine weitere Lichtquelle mit Plasma als analytischem Hilfsmittel soll an dieser Stelle nur kurz als Ausblick vorgestellt werden: Die Glimmentladung (GD für englisch: glow discharge).

Diese Art der Plasmaerzeugung setzt man routinemäßig seit Jahrzehnten für die Oberflächenanalytik und Tiefenprofilierung ein, wobei fast alle Elemente des Periodensystems hiermit erfasst werden. Das Plasma überzieht auf einem kleinen Fleck von bis zu einem Zentimeter Durchmesser die Probe und sputtert diese Atomlage für Atomlage mit der Zeit ab. Dadurch lässt sich zeitlich aufgelöst genau verfolgen, welche Elementzusammensetzung die jeweils abgesputterte Schicht aufweist. Auf diese Weise lassen sich mit einer Tiefenauflösung von bis zu zehn Nanometern Elementtiefenprofile messen.

Seit wenigen Jahren nehmen die Münsteraner Spektroskopiker an neuen, spannenden Entwicklungen dieses Plasmatyps teil. Ziel ist es, die Fläche des Glimmentladungsplasmas wesentlich zu vergrößern und dann mit speziellen Kameras elementselektive, monochromatische Bilder dieser großen Fläche zu erzeugen. Derartige Bilder zeigen dann je nach gewählter Wellenlänge die Verteilungsmuster der Zielelemente auf der Probenoberfläche und in einer bestimmten Tiefenschicht. Diese Methode steckt noch in den Kinderschuhen, aber wir dürfen gespannt sein, wann auf diesem Gebiet die nächsten interessanten Ergebnisse veröffentlicht werden.




Die SHIP-Torch (Statisches Hochempfindlichkeits-ICP), die bei gleicher analytischer Leistungsfähigkeit mit nur 0,6 L/min Argon auskommt, und die von außen mit Pressluft gekühlt wird.

## 5.10 Hochsensitive infrarot-spektroskopische Analytik mittels plasmonischer Feldverstärkung

# Gefüllte Schlitze

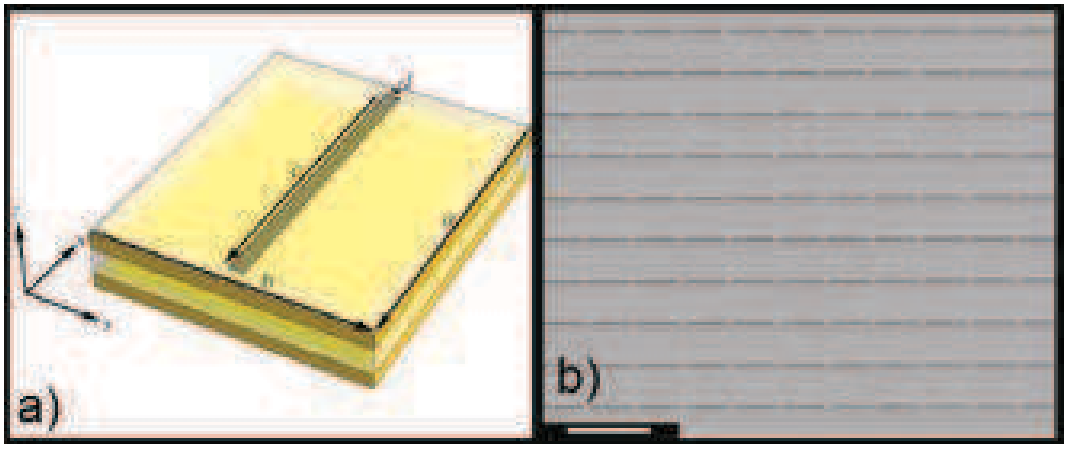
**50. Woche** *Thomas G. Mayerhöfer und Jürgen Popp, Institut für Physikalische Chemie und Abbe Center of Photonics, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Leibniz-Institut für Photonische Technologien, Jena*

Die Schwingungsspektroskopie erlaubt die Label-freie Detektion von anorganischen, organischen und biologischen Stoffen anhand ihrer Struktur und den davon abgeleiteten spezifischen molekularen Eigenschaften, die sich im IR- oder Raman-Spektrum als chemischer Fingerabdruck manifestieren. Um allerdings auch für geringste Konzentrationen sensitiv zu sein, ist es vorteilhaft, sich einer zusätzlichen Licht-Materie-Wechselwirkung mit Hilfe von metallischen Nano-Strukturen und der in ihnen induzierten Plasmonen, den Schwingungsquanten der Plasmawellen, zu bedienen. Für die IR-Spektroskopie empfiehlt sich der Einsatz von strukturierten metallischen Oberflächen. Die einfachste Möglichkeit einer geeignet strukturierten, plasmonisch-aktiven Oberfläche besteht darin, Stäbchen aus Gold mit einer Länge von etwa einem Mikrometer und einer Dicke von 50 Nanometern auf einem Glassubstrat abzuscheiden. Dabei ist die Resonanzwellenlänge von der Länge des Stäbchens abhängig. Auch die entsprechend komplementäre Struktur, die aus Schlitzen in einer metallischen Schicht besteht, ist plasmonisch aktiv. Tatsächlich kann die Anregung von Plasmonen dafür sorgen, dass durch Löcher in einer Metallplatte deutlich mehr Licht einer bestimmten Wellenlänge hindurchtreten kann, als man geometrisch, also aufgrund der Flächen der Löcher, erwarten würde. Damit wird eine Verstärkung der Lichtintensität im Inneren der Schlitze erreicht. Diese Verstärkung erhöht sich, wenn man auf einer unstrukturierten Schicht aus Gold eine Schicht aus einem Dieletrikum und darauf wiederum eine Goldschicht aufbringt und aus letzterer periodisch Schlitze von einem Mikrometer Länge und 50 Namometern Breite über Elektronenstrahllithografie herausschneidet.

Optimiert man den Abstand zwischen den Schlitzen, wovon die Resonanzwellenlänge abhängt, zusammen mit der Schichtdicke des Dielektrikums – zum Beispiel 90 Nanometer –, der Dicke der strukturierten Goldschicht von 50 Nanometern und der Breite der Schlitze von 50 Nanometern, so erhält man bei einer bestimmten Wellenlänge quasi perfekte Absorption. Da das einfallende Licht aber in der dielektrischen Schicht und an dessen Grenzflächen zu den beiden Goldschichten absorbiert wird und beide Goldschichten mit 50 Nanometern optisch dick und praktisch undurchlässig sind, bedeutet das, dass alles Licht dieser Wellenlänge durch die Schlitze hindurchtreten muss und dort konzentriert wird.

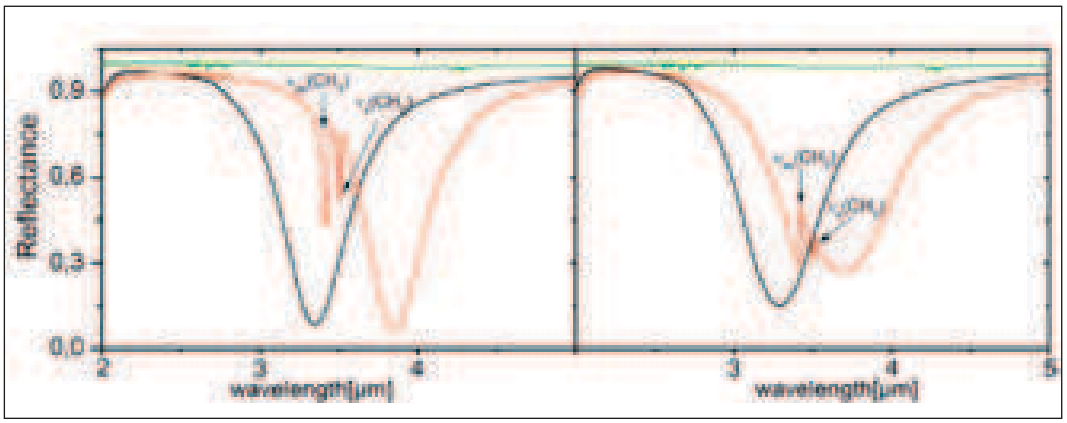
Um weiterhin den Analyten in dem Schlitz zu konzentrieren, kann man eine weitere Schicht, beispielsweise aus Siliziumdioxid, über der zweiten Goldschicht abscheiden, bevor man die Schlitze herausschneidet. Damit ist eine Goldoberfläche nur noch in den Schlitzen zugänglich. Sollte der Analyt nicht selbst bevorzugt an Gold anbinden, lässt sich eine Konzentration über entsprechende Fängermoleküle erreichen.

Für den prinzipiellen Nachweis, dass das oben skizzierte Substrat funktioniert, hat




Struktur des IR-aktiven Schlitzsubstrats. a) Struktur der Elementarzelle des Schlitzsubstrats b) SEM Bild, a = 1100 nm, b = 910 nm, c = 1000 nm, d = 50 nm

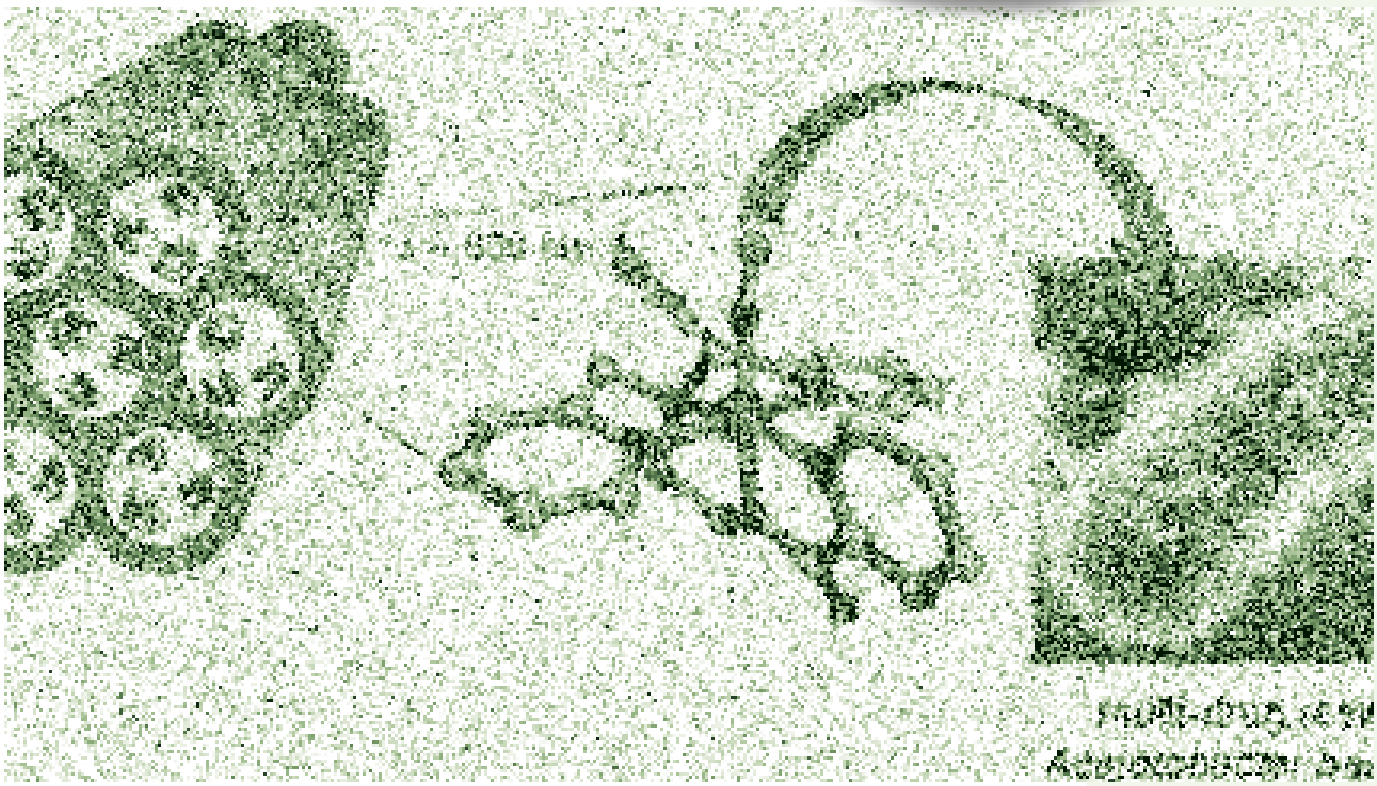
man einen Standardanalyt, der selbst gut an Gold anbindet, nämlich Octadecanthiol, ausgewählt. Octadecanthiol besteht neben der Thiolgruppe nur aus einer Kette aus Methylen-Gruppen, die in einer Methyl-Gruppe endet. Dementsprechend wurde die Resonanzwellenlänge auf die Valenzschwingung der Methylen-Gruppen abgestimmt. Die entsprechenden Banden sind der Plasmonenresonanz im Spektrum überlagert. Tatsächlich ist die Intensität erheblich stärker, als man für eine monomolekulare Schicht erwarten würde, was durch die Konzentration des Analyten in den Schlitzen erreicht wird. Aufgrund dieser Effekte könnten sich Schlitzsubstrate zu einem ultimativen Werkzeug für die analytische IR-Spektroskopie entwickeln.




Vergleich der experimentellen Spektren von mit Octadecanthiol gefüllten Schlitzen (linkes Bild) mit den simulierten Spektren (schwarze Kurven: senkrecht zur Schlitzachse polarisiertes Licht, ungefüllte Schlitze; rote Kurven: senkrecht zur Schlitzachse polarisiertes Licht, gefüllte Schlitze; grüne Kurven: parallel zur Schlitzachse polarisiertes Licht, gefüllte Schlitze)

# 6

# Entdeckung und Untersuchung lichtinduzierter Prozesse



# 6 Entdeckung und Untersuchung lichtinduzierter Prozesse

**Die Geschichte der Fotografie ist ein bekanntes Beispiel erfolgreicher fotochemischer Entdeckungen. Ähnlich verhält es sich mit der Drucktechnologie, die erst seit einigen Jahrzehnten auf lichtinduzierten Prozessen beruht. Heute ist hier Laserlicht das Mittel der Wahl. Aus den Materialwissenschaften sind photochrome organische Verbindungen genauso wenig wegzudenken wie die lichtinduzierte Freisetzung kleiner Moleküle in der Medizin. Die Femtosekundenspektroskopie erlaubt die Untersuchung ultraschneller, durch Photoanregung ausgelöster Reaktionen und Elektronentransferprozesse, die durch laserspektroskopische Methoden, bei denen Licht nicht nur Auslöser, sondern auch Sonde ist, zugänglich sind.**

## 6.1 Agfa und die beschaulichen Anfänge der Fotografie

## Paris – Berlin – Wolfen

23. Woche

**23. Woche** *Heinz Mustroph, FEW Chemicals GmbH, Bitterfeld-Wolfen*

Heute ist eine Kommunikation ohne Bilder kaum vorstellbar. Aber erst zum Beginn des 19. Jahrhunderts begannen Erfinder, zielstrebig an Verfahren zu arbeiten, die das Abbild einer Camera obscura photochemisch aufzeichnen konnten.

Nach Vorarbeiten von Joseph Nicéphore Niépce entwickelte Louis J. M. Daguerre ein Verfahren zur Fotografie mit Silberiodid. Nachdem er einen verwertbaren technischen Stand erreicht hatte, wandte sich Daguerre an François Arago, Sekretär der Französischen Akademie der Wissenschaften, und weihte ihn in die Geheimnisse der Fotografie auf Basis von Silberiodid ein. Am 7. Januar 1839 teilte Arago der Französischen Akademie der Wissenschaften die Erfindung von Daguerre und Niépce mit und empfahl der Regierung den Ankauf, um sie als „Geschenk der Nation" der Welt zu übergeben. In einem extra dafür verabschiedeten Gesetz gab die französische Regierung 1839 das Verfahren für jedermann zur Nutzung frei, und am 19. August 1839 erfolgte die Bekanntgabe der Erfindung mit allen technischen Details in Paris. Das Jahr gilt als das Jahr der Erfindung der Fotografie.

Zum Ende des 20. Jahrhunderts war die Silberhalogenidfotografie nach mehr als 150 Jahren am Ende ihres technologischen Lebenszyklus angelangt. Das „Internationale Jahr des Lichts und der lichtbasierten Technologien – 2015" war ein sehr guter Anlass, anhand der Anfänge der Fotografie bei der Agfa in Berlin an diese Technologie zu erinnern.

Carl Alexander Martius, ehemaliger Assistent von August Wilhelm von Hofmann in London, und Paul Mendelssohn-Bartholdy stellten als „Gesellschaft für Anilinfabrication" am 23. März 1867 einen Antrag zur Errichtung einer Fabrikanlage in Berlin-Rummelsburg. Diese Firma fusionierte im Jahr 1873 mit Jordans „Chemische Fabrik" in Treptow zur „Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrication" (Agfa).

Farbstoffetikett der Agfa Ende des 19. Jahrhunderts

Bis zu diesem Jahr war die Fotografie mit Silberiodid farbenblind, da das gelbe Silberiodid nur im blauen Spektralbereich emp-

findlich ist. Prinzipielle Abhilfe ermöglichte Hermann Wilhelm Vogel, Professor an der Technischen Hochschule in Berlin, der in diesem Jahr die spektrale Sensibilisierung entdeckt hatte. Er suchte neue Farbstoffe, die sich als Sensibilisatorfarbstoffe eigneten, und erhielt von der Agfa Chinolinrot, wodurch die Firma das erste Mal mit der Fotografie in Berührung kam.

45. Woche

Der entscheidende Impuls für die Beschäftigung der Agfa mit der Fotografie kam von Momme Andresen. Ursprünglich eingestellt als Farbstoffchemiker, hatte er sich schon in seiner Jugendzeit mit der Fotografie beschäftigt und sie als Hobby später weiterbetrieben. Seine Versuche mit Trockenplatten und dem seit 1880 bekannten Hydrochinon als Entwickler befriedigten ihn nicht. Deshalb erprobte er aromatische Aminoverbindungen, die ihm als Ausgangsstoffe für neue Farbstoffe zur Verfügung standen, und fand im p-Aminophenol einen ausgezeichneten Entwickler, den die Agfa 1891 unter dem Namen „Rodinal“ auf den Markt brachte.

Etikett Rodinal (Quelle: CHIUZ)

Die Produktionsaufnahme dieses und weiterer Entwickler durch die Agfa und vor allem der erfolgreiche, ständig steigende Absatz – viele Menschen entdeckten in der Fotografie eine neue künstlerische Beschäftigung – bewogen die Unternehmensleitung, die Produktion weiterer fotografischer Artikel aufzunehmen, zuerst lichthoffreie Negativplatten, gefolgt von Diapositiv- und Röntgenplatten.

Nach dem Start in die Silberhalogenidfotografie entwickelte sich das Geschäftsfeld rasant weiter, mit Kinefilm, Tonfilm sowie Colorplatten und -filmen und führte zur Gründung der Filmfabrik in Wolfen. Diese blühte auf zur größten Filmfabrik in Europa und zur zweitgrößten in der Welt.

Der Beitrag ist eine Kurzfassung der Beiträge in *„Chemie in unserer Zeit“:* 2014, 48, 424–438; 2014, 49, 182–194 und 2015, 49, 124–136.

## 6.2 Offsetdruckplatten für Laserbelichtung

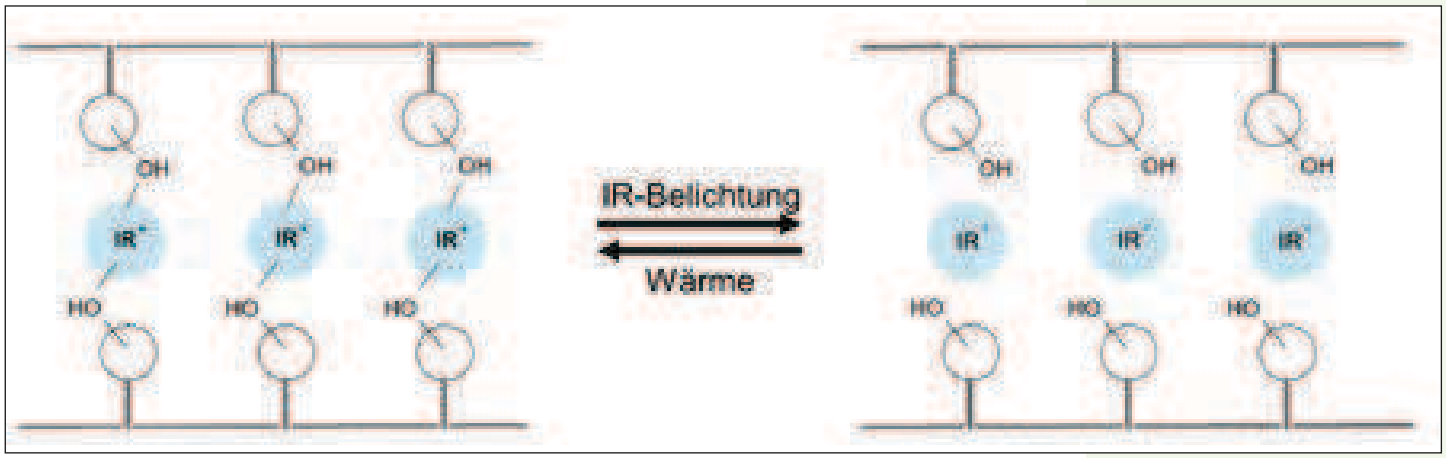
# Druck mit Licht

**45. Woche** *Harald Baumann, Kodak Graphic Communications GmbH, Osterode*

Industriell gefertigte gedruckte Produkte wie Zeitungen, Bücher, Bildbände, Prospekte, Poster, Etiketten oder Verpackungsmaterialien stellt man in mehr als 60 Prozent der Fälle mit Hilfe lithographischer Druckplatten her. Im Unterschied zu Druckformen für den Hochdruck, Tiefdruck oder Siebdruck, bei denen Bild- und Nichtbildstellen durch ein unterschiedliches Oberflächenprofil repräsentiert werden, liegen beim Offsetdruck druckende und nichtdruckende Bereiche näherungsweise in einer Ebene. Die bildmäßige Differenzierung beruht ausschließlich auf unterschiedlichen Oberflächenenergien. Als Trägermaterial dient Aluminium mit einer hydrophilisierten Aluminiumoxidschicht.

Die Druckplattenherstellung veränderte sich ab Ende der 1980er Jahre entscheidend durch die Entwicklung der Laser- und Computertechnologie. Die Laserbelichtung ersetzte die Belichtung mit UV-Licht im Kontakt mit Silberhalogenidfilmen. Heute nutzt man ultraviolettes Licht mit Wellenlängen von 405 Nanometern (NUV) vorzugsweise für Zeitungen und Infrarotes Licht mit Wellenlängen von 810 bis 830 Nanometern (NIR) für alle anderen Anwendungen. Als Begriff zur Beschreibung der direkten Belichtung von Druckplatten mit Lasern hat sich Computer-to-Plate (CtP) weltweit durchgesetzt.

Die lichtempfindlichen Schichten können positiv oder negativ arbeiten: positiv bedeutet höhere Löslichkeit und negativ bedeutet geringere Löslichkeit der belichteten Bereiche. Die Weiterverarbeitung erfolgt vorwie-



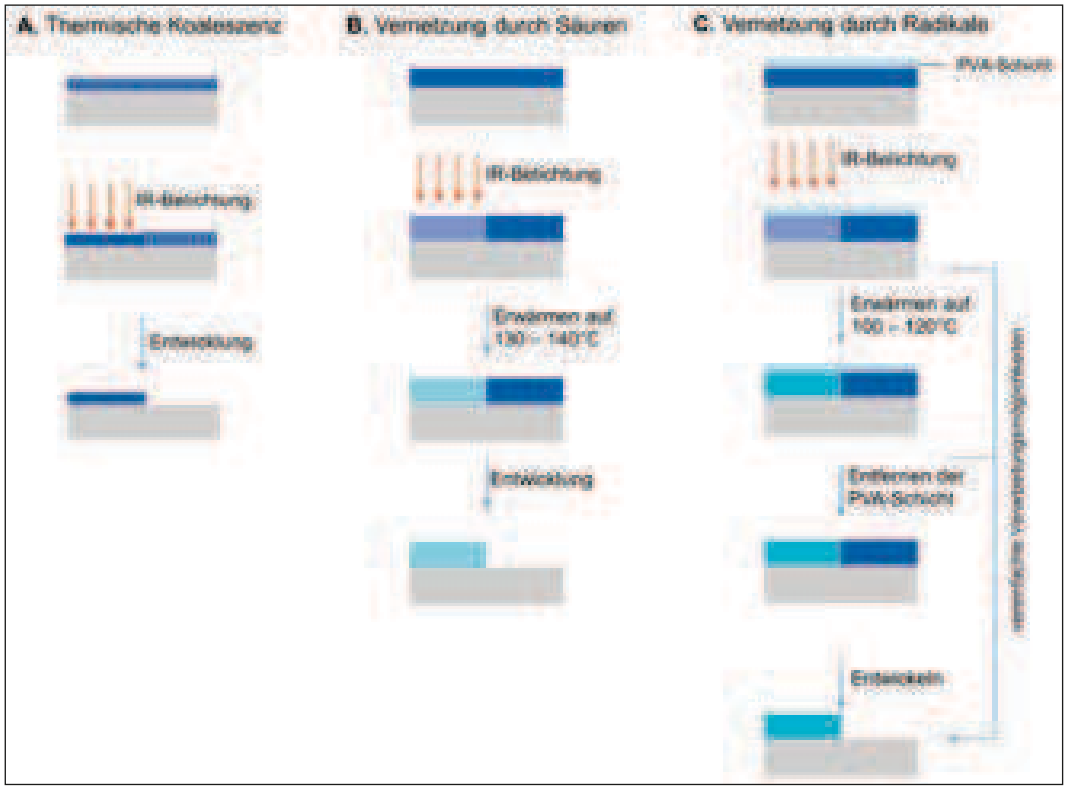

Wichtigstes Wirkprinzip von positiv-arbeitenden CtP-Druckplatten

gend noch durch einen wässrigen Entwicklungsschritt.

Am weitesten verbreitet sind positiv-arbeitende NIR-empfindliche Computer-to-Plate-Systeme. Ihre Chemie beim Beschichtungsprozess und der anschließenden thermischen Konditionierung der Polymere mit phenolischen Hydoxy-Gruppen beruht auf Wasserstoffbrücken zu kationischen Farbstoffen. Diese Strukturen sind in der Prozesslösung, dem Entwickler, schwer löslich. Wärme, die bei der NIR-Belichtung durch einen NIR-Absorber frei wird, spaltet die Wasserstoffbrücken, wodurch die belichteten Bereiche mit Hilfe von Entwicklern löslich sind. Die unbelichteten Bereiche bilden die druckende Schicht. Zur Verbesserung der chemischen Resistenz gegenüber Chemikalien im Druckprozess hat man positiv-arbeitende Druckplatten entwickelt, bei denen die Schaltfunktion bei der Belichtung und die Resistenz im Druckprozess in zwei unterschiedlichen Schichten untergebracht sind. Die Schaltschicht dient im Entwicklungsprozess als Maske für die darunter befindliche resistente Schicht, die Polymere mit Arylsulfonamid-, Arylsuccinimid- oder Methacrylamidgruppen enthält.

Die drei wichtigsten Klassen kommerziell verfügbarer negativ-arbeitender CtP-Platten basieren auf folgenden Wirkprinzipien:

A. Thermische Koaleszenz, also Zusammenfließen, von thermoplastischen Partikeln




Klassen von negativ-arbeitenden CtP-Druckplatten

bei NIR-Belichtung (beispielsweise Latex aus Styrol und Acrylnitril mit Partikelgrößen von 20 bis 100 Nanometern).

B. Vernetzung von kondensationsfähigen Polymeren (zum Beispiel Resol/Novolak-Mischungen) durch Protonensäuren, die im Belichtungsschritt aus Oniumsalzen oder Trichlormethyl-Verbindungen entstehen.

C. Vernetzung durch radikalische Photopolymerisation (Belichtung mit Halbleiterlaserdioden bei 405 oder 810/830 Nanometern, Sauerstoff-sperrende Deckschicht aus Polyvinylalkohol).

Das letztgenannte Wirkprinzip hat in den vergangenen Jahren besonders an Bedeutung gewonnen, da sehr resistente und einfacher zu verarbeitende Druckplatten entstehen. Neben der wässrigen Entwicklung in einer Entwicklungsmaschine gibt es seit kurzem Druckplatten auf Basis der Photopolymerisation, die man nach der Belichtung in der Druckmaschine innerhalb der ersten Kopien entwickelt.

Der Beitrag beruht auf dem Artikel in *„Chemie in unserer Zeit“*, 2015, 49, 14–29.

36. Woche

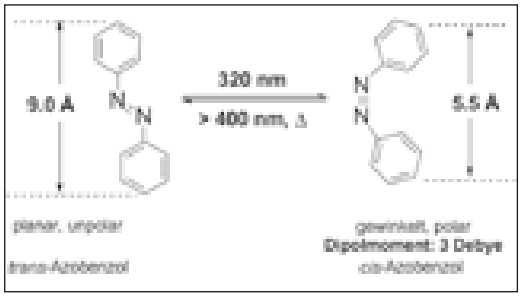
## 6.3 Photochrome organische Verbindungen in den Lebens- und Materialwissenschaften

# Licht und Farbe

**36. Woche** *Karola Rück-Braun und Miro Thilemann, Institut für Chemie, Technische Universität Berlin*

Der Begriff Photochromie beschreibt ein Phänomen, bei dem Farbe und Licht im Zusammenhang stehen. Yehuda Hirshberg definierte 1950: „A reversible change of a single chemical species between two states having distinguishable different absorption spectra, such change being induced at least in one direction by the action of electromagnetic radiation“. Die Photochromie eröffnet durch diverse lichtinduzierte reversible Reaktionen weitreichende Änderungen der elektronischen Struktur, somit auch der Färbung, aber auch einer ganzen Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften zahlreicher organischer Verbindungen. Hierzu gehören unter anderem Anile, Azobenzole, polycyclische Chinone, Chromene, Diarylethene, Fulgide, Fulgimide, Hemithioindigos, Spiropyrane, Spirooxazine, Spirodihydroindolizine, Stilbene, Thioindigos und Triarylmethane.

Gezielte Untersuchungen photochemischer Reaktionen organischer Substanzen begannen ab dem 18. Jahrhundert. Insbesondere hat man cis-trans-Isomerisierungen von ungesättigten Säuren untersucht; diese konnten aber erst später durch die Stereochemie erklärt werden. Die Anfänge der Beobachtungen zur Lichtempfindlichkeit von Azoverbindungen sind weitaus weniger gut belegt, ihre Nutzung in der Fotografie wurde aber bereits 1889 von Adolf Feer veröffentlicht. Ihr gut kalkulierbares photochemisches Verhalten macht Azobenzole zu den prominentesten Photochromen in den Lebens- und Materialwissenschaften. Solche Materialien, unter anderem photochrome Gläser und Filme sowie elektronische Materialien und Bauelemente, werden bis heute stetig weiterentwickelt.




Cis-trans-Isomerie von Azobenzol

Andere Entwicklungen haben in der letzten Dekade zur globalen Expansion der Arbeitsfelder photochromer Verbindungen beigetragen. Die zeitaufgelöste Femtosekundenspektroskopie, ebenso wie oberflächenspektroskopische Verfahren und STED-Mikroskopie führten zu einem großen Schub. Hinzu kamen Entwicklungen zu synthetischen, lichtgesteuerten molekularen Maschinen.

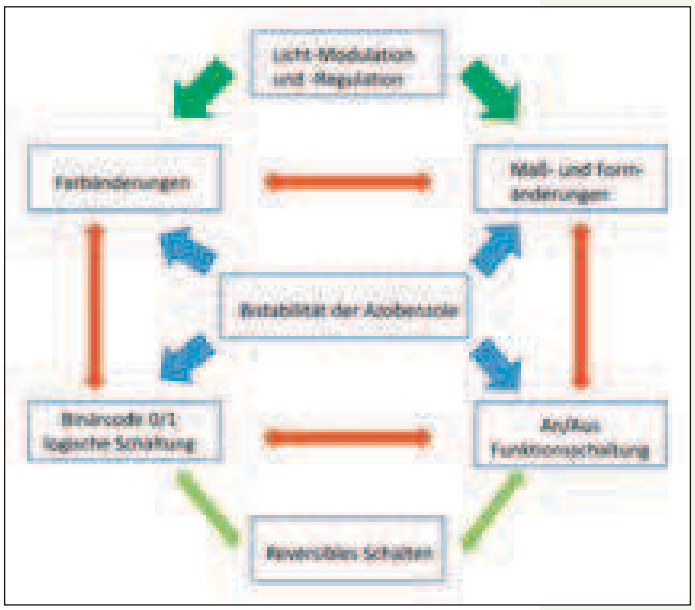
Die Bistabilität von photochromen organischen Molekülen, die durch Licht mit hoher Orts- und Zeitauflösung gezielt gesteuert werden kann, wird bereits vielfältig in den Lebenswissenschaften erprobt und eingesetzt. Hierbei basiert ihr Einsatz auf der Entwicklung von molekularen Maschinen des „Wirkung-in-Abhängigkeit-vom-Zustand“-Typs. Durch die Photoisomerisierung von

Azobenzolen lassen sich aufgrund der resultierenden räumlichen Struktur- und Abstandsänderungen beispielsweise Sekundärstrukturen von Peptiden und Proteinen modifizieren oder DNA- und RNA-Bausteine mit reversibel lichtsteuerbarer Aktivität für Untersuchungen in vitro sowie in vivo herstellen.

Photochrome organische Verbindungen werden immer wieder für Speicheranwendungen jeglicher Art modifiziert und in Polymer-Matrices eingebaut. Heutzutage lassen sich jedoch auch photomobile Polymere mit vernetzten flüssigkristallinen Strukturen realisieren, die mit Licht durch die Bewegungen Kontraktion/Expansion beziehungsweise Krümmung/Entspannung makroskopisch verformt werden. Diese Materialien untersucht man im Zusammenhang mit der Entwicklung künstlicher Muskeln und mikrofluider Bauteile.

Gegenwärtig stehen außerdem mit Photochromen modifizierte Metall- und Halbleiteroberflächen sowie kohlenstoffbasierte Materialien in vielen zukunftsträchtigen Arbeitsgebieten und Anwendungen im Mittelpunkt, etwa in der nichtlinearen Optik, der Biosensorik oder bei Energiespeichern.

In zahlreichen Forschungsfeldern bestimmt also maßgeblich die Chemie der photochromen organischen Verbindungen den Fortschritt, die damit ein spannendes Arbeitsfeld bleibt.




Bistabilität der Azobenzol-Schalter

## 6.4 Photoinduzierte Freisetzung von kleinen Molekülen und Radikalen aus Komplexen

# Klein und hochwirksam

**19. Woche** *Axel Klein, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln*

Die photoinduzierte Freisetzung von kleinen Molekülen oder Molekülfragmenten aus Übergangsmetallkomplexen hat mit der Entdeckung, dass Nitrosyl und Carbonyl physiologisch und medizinisch sehr bedeutsam sind, jüngst neuen Aufwind bekommen. Solche Komplexe nennt man Nitrosyl-Releasing- und Carbonyl-Releasing Molecules, also NORMs und CORMs. Da die Photoaktivierung nur eine Möglichkeit zur Freisetzung ist, sind sie in diesem Fall mit dem Präfix: „Photo" versehen, und eine Vielzahl solcher Moleküle hat man bereits untersucht.

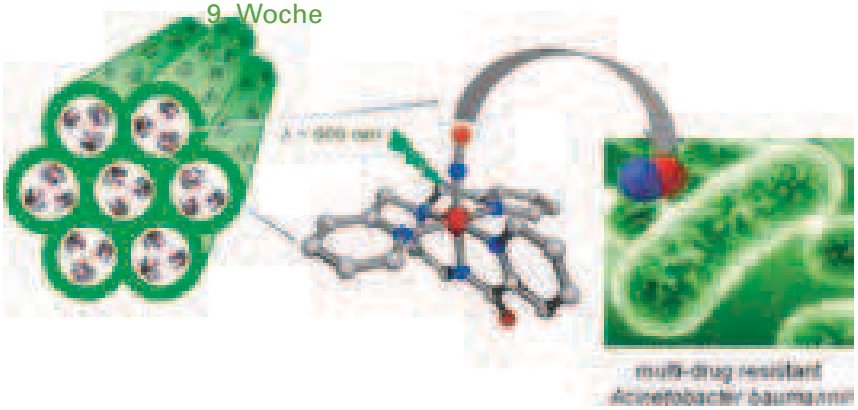
Mechanistisch lässt sich die Abspaltung von neutralen Liganden wie Kohlenmonoxid oder Stickstoffmonoxid, aber auch von Radikalen vor allem der Kohlenstoffgruppe wie etwa Alkyl-, Silyl-, oder Stannyl-Radikalen aus entsprechenden organometallischen Komplexen recht einfach verstehen. Ihnen allen gemeinsam ist das Vorliegen von recht starken Liganden und einem dementsprechend antibindenden und eher ligandzentrierten LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Komplexes. Aus photoangeregten Zuständen mit Ladungstransfer vom Metall zum Liganden (MLCT: metal-to-ligand charge transfer) oder Ligandenfeld-Charakter erfolgt dann leicht eine heterolytische Abspaltung der Liganden wie Kohlenmonoxid oder Stickstoffmonoxid. Bei sogenannten SBLCT-Zuständen (sigma-bond-to-ligand charge transfer) erfolgt die Anregung aus dem Sigma-Orbital der Metall-Ligand-Bindung und führt dementsprechend zu einer homolytischen Bindungsspaltung unter Bildung von Radikalen.

19. Woche

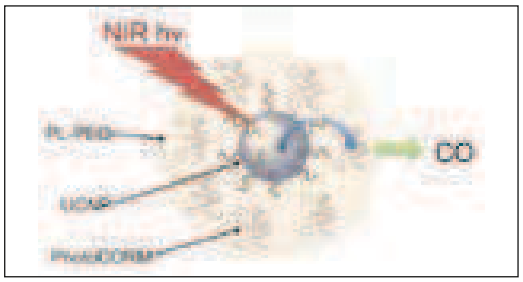
So gut die photoinitiierte Abspaltung von Kohlenmonoxid oder Stickstoffmonoxid aus Komplexen auch untersucht und Licht ja auch sehr selektiv einsetzbar ist, medizinische Anwendungen von Photo-CORMs oder Photo-NORMs sind noch im Experimentierstadium. Die bedeutendste Limitierung ist natürlich der nur beschränkt mögliche Einsatz von kurzwelligen Lichtquellen

zur Aktivierung der Komplexe im Inneren von Patienten. Dies gilt allerdings nicht zum Beispiel für endoskopische oder massive Operationen, in denen Kohlenmonoxid oder Stickstoffmonoxid als Mittel gegen Sepsis eingesetzt werden könnten.

9. Woche

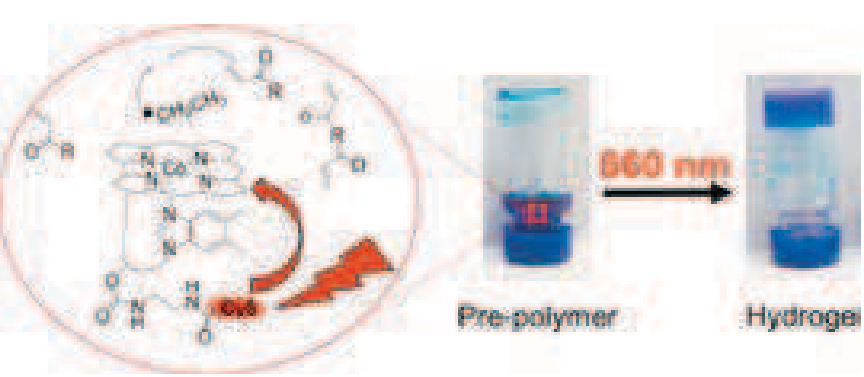



Oben: Freigesetztes Stickstoffmonoxid aus dem Mangan-Komplex [Mn(PaPy3)(NO)](ClO4), eingelagert in den Poren des Alumosilikats MCM-41, bekämpft ein multi-resistentes Pathogen (PaPy3H = N,N-Bis(2-pyridylmethyl) amin-N-ethyl-2-pyridin-2-carboxamid) (aus Heilman et al., J.Am.Chem.Soc. 2012, 134, 11573 mit freundlicher Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2012) Rechts: Freisetzung von Kohlenmonoxid aus [Mn(bpy)(CO)2(PPh3)2](OTf), eingelagert in NaGdF4:Tm,Yb@NaGdF4 UCNPs (UNCP = upconversion nanoparticles) (aus Pierri et al., Chem. Commun. 2015, 51, 2072, mit freundlicher Genehmigung durch die Royal Society of Chemistry, Copyright 2015)




Weiterentwicklungen gehen dahin, die Photo-CORMs oder -NORMs in poröse Materialien einzubauen. Bei geeignetem Wirtsmaterial kann langwellige und gewebegängige Nahinfrarot-Strahlung in kurzwelliges, Carbonyl- oder Nitrosylgruppen aktivierendes Licht verwandelt werden. Jenseits medizinischer Überlegungen gibt es natürlich mannigfaltige biochemische Anwendungen, bei denen der Eintrag von Licht kein Problem darstellt.

Photochemische Freisetzung eines Ethyl-Radikals aus dem Ethyl-Cobalamin (Et-Cbl) und radikalische Vernetzung von PEG-Monoacrylat (aus Rodgers et al., J.Am.Chem.Soc 2015, 137, 3372, mit freundlicher Genehmigung durch die American Chemical Society, Copyright 2015)



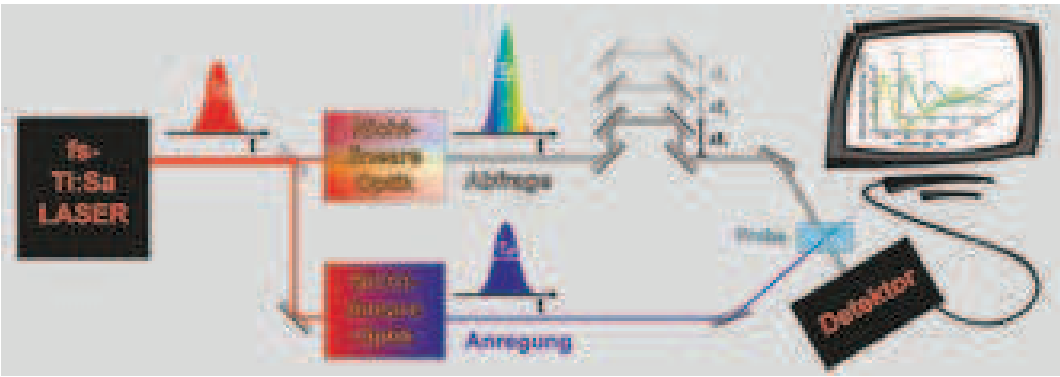

Neben den Komplexen der Platinmetalle mit SBLCT-angeregten Zuständen können zur photochemischen Erzeugung von Radikalen auch die beiden relativ edlen Metalle Kupfer und Kobalt eingesetzt werden. Beispielsweise zeigen Cobalamine mit Alkyl-Liganden das SBLCT-Phänomen und sind etwa für Photopolymerisationen einsetzbar.

## 6.5 Femtochemie
## Schnell, schneller, ultraschnell

**9. Woche** *Sascha Fröbel, Anna Reiffers und Peter Gilch, Institut für Physikalische Chemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf*

Während klassische organische Reaktionen oft auf einer Zeitskala von Sekunden bis Stunden ablaufen, können die schnellsten chemischen Reaktionen bereits im unvorstellbar kurzen Zeitraum einiger zehn Femtosekunden abgeschlossen sein. Das ist unglaublich kurz, denn eine Femtosekunde entspricht $10^{-15}$ Sekunden. Die Entwicklung einer speziellen Messtechnik, des Anrege-Abtast-Verfahrens, erlaubt es uns heutzutage, einige dieser ultraschnellen Reaktionen spektroskopisch zu verfolgen. Bei dieser Technik löst man die Reaktionen mithilfe von Ultrakurzpulslasern zu einem sehr definierten Zeitpunkt aus. Mit kontrollierten Zeitverzögerungen, die sich über eine verlängerte Wegstrecke einstellen lassen, fragt ein zweiter Laserimpuls die spektralen Änderungen in der Probe ab. Mit dem Anrege-Abfrage-Verfahren lassen sich also jene ultraschnellen Reaktionen beobachten, die durch eine Photoanregung ausgelöst werden können.

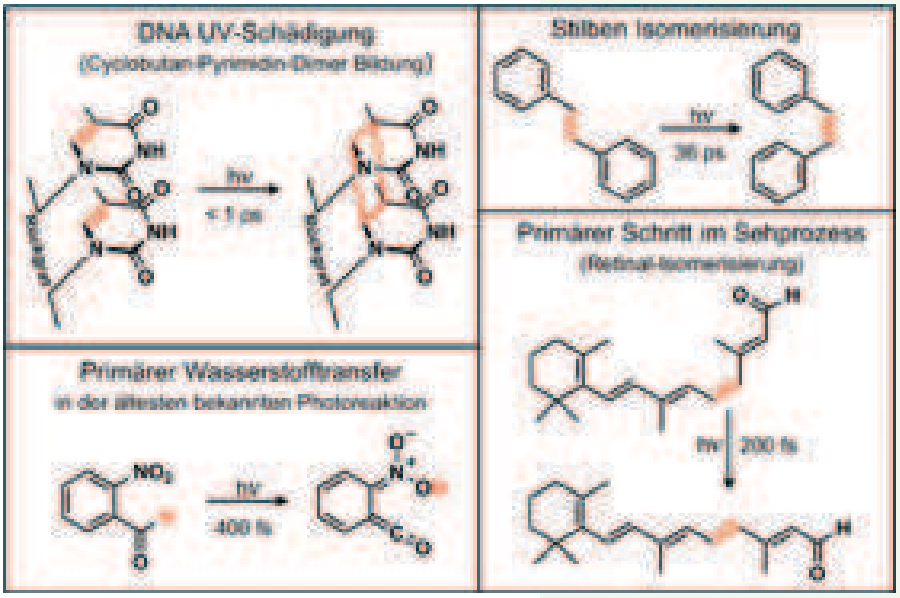
Zu den bislang mithilfe von Femtosekundenspektroskopie untersuchten chemischen Reaktionen zählen neben „Klassikern“ der Photochemie wie der Isomerisierung von Stilben auch viele biologisch relevante Prozesse. So hat man bereits früh die initialen Elektronentransferkaskaden der Photosynthese studiert. Die Isomerisierung von Retinal, die der primäre Schritt im Sehprozess ist, oder Schädigungen der DNA durch UV-Licht sind weitere Beispiele für Reaktionen, die innerhalb weniger hundert Femtosekunden ablau-




Anregungs-Abfrage-Experiment (engl. pump-probe experiment): Schematischer Aufbau eines Femtosekundenexperiments

fen. Die Elementarreaktionen, wie cis-/trans-Isomerisierungen, Ringschlüsse und -öffnungen oder Wasserstofftransfers, die diesen Prozessen zugrunde liegen, laufen oft auch in „normalen" thermischen Reaktionen ab. Daher lässt sich aus den Erkenntnissen der Femtosekundenspektroskopie oft auch viel über Reaktionsmechanismen im Allgemeinen lernen. Hierbei sind die Arbeiten von Ahmed Zewails, 1999 Nobelpreis für Chemie, zum Nachweis von Übergangszuständen besonders erwähnenwert.

In unserem Beitrag für die Aktuelle Wochenschau der GDCh stellen wir die verwendeten Messtechniken sowie weitere untersuchte Reaktionen genauer vor (s. www.aktuelle-wochenschau.de, Archiv 2015).




Reaktionen im Femtosekunden-Bereich: Prominente Beispiele für ultraschnelle Photoreaktionen

## 6.6 Photoinduzierte Katalyse mit Licht verfolgen

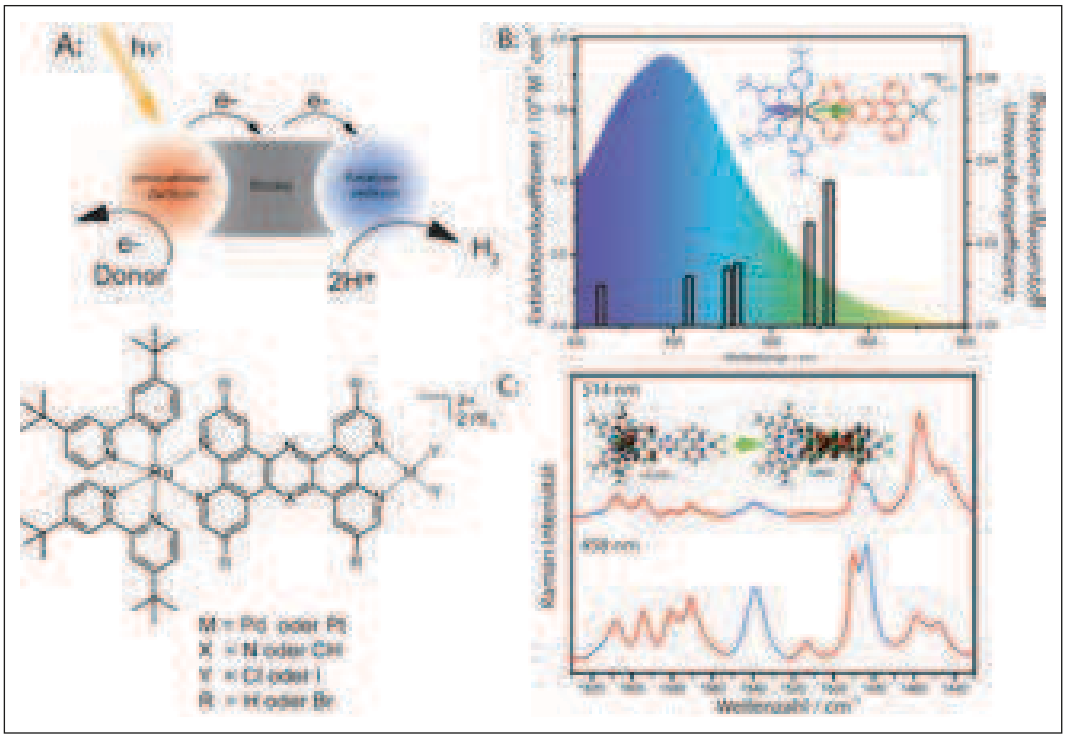
# Spot on

28. Woche

**28. Woche** *Maria Wächtler und Benjamin Dietzek, Leibniz-Institut für Photonische Technolgien e. V., Jena, sowie Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena*

Wasserstoff ist ein wichtiger Energieträger der Zukunft und kann durch Spaltung von Wasser gewonnen werden. Dieser Prozess kann direkt durch Licht erfolgen, zum Beispiel unter Verwendung von Photokatalysatoren wie mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen, die sowohl eine lichtsammelnde Einheit als auch ein Katalysezentrum in einer molekularen Einheit haben. Das einfallende Sonnenlicht versetzt das photoaktive Zentrum in einen angeregten Zustand, aus dem dieses, vermittelt durch ein verbrückendes Element, ein Elektron auf das Katalysezentrum übertragen kann. Durch Regeneration des Photozentrums mittels eines Elektronendonors und durch erneuten Elektronentransfer können mehrere Elektronen am Reaktionszentrum akkumuliert werden, die dann für die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff zur Verfügung stehen.

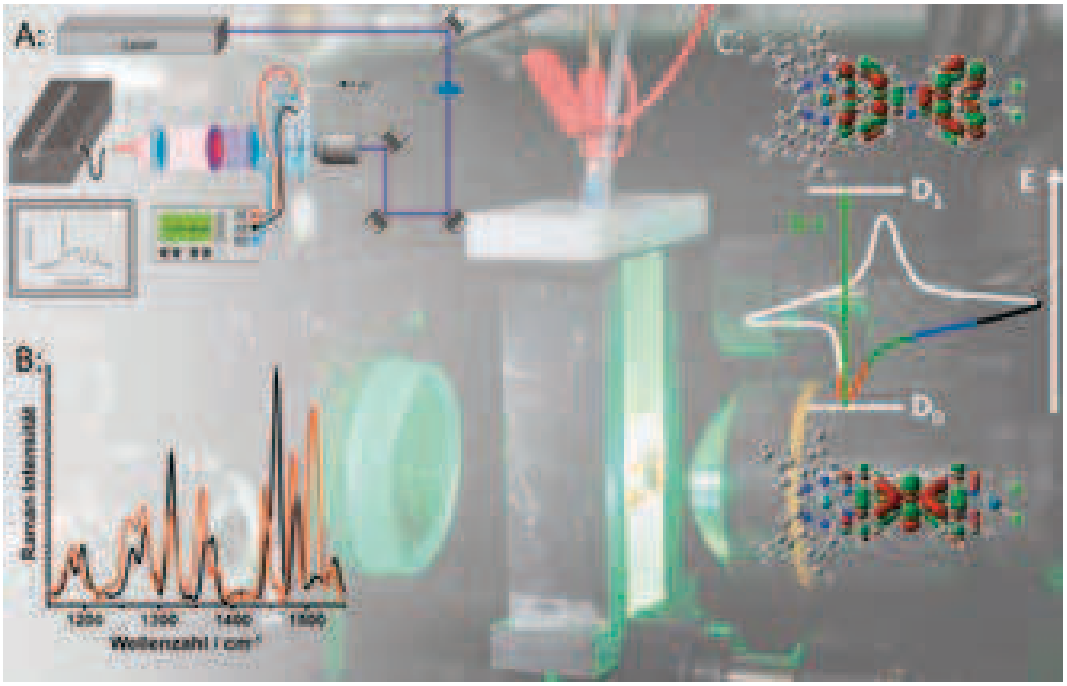
Ein tiefgehendes Verständnis der auf Zeitskalen zwischen Femto- und Mikrosekunden ablaufenden photoinduzierten Elektronentransferprozesse und ihrer Abhängigkeit von der molekularen Struktur ist die Grundlage für die gezielte Optimierung der Systeme. Hierfür können hochentwickelte zeitaufgelöste laserspektroskopische Methoden einen wichtigen Beitrag leisten. Dabei dient Licht nicht nur als Auslöser der zu untersuchenden Prozesse, sondern wird auch als Sonde eingesetzt. Um die notwendige Zeitauflösung zu erhalten, nutzt man Lichtblitze, die nur bis zu wenigen Femtosekunden dauern. Durch Variation des zeitlichen Abstands der beiden Pulse lässt




A: Schematische Darstellung eines supramolekularen Photokatalysators inklusive des grundlegenden Wirkungsprinzips und Struktur des untersuchten katalytisch aktiven Systems B: Abhängigkeit der photokatalytischen Effizienz von der Wellenlänge des absorbierten Lichts, C: Resonanz-Raman-Spektren bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen; Signale, welche der Brücke zugeordnet werden können, in Rot, Signale der Peripherie der Ruthenium-Koordinationssphäre in Blau, und Molekülorbitale, welche die Ladungsverschiebung vom Rutheniumzentrum zum Zentrum des Brückenliganden beschreiben, unter der das System seine höchste Effizienz zeigt

sich die zeitliche Entwicklung des Systems aufzeichnen. Auf diese Weise konnte man zeigen, dass die Prozesse der Elektronentransferkaskade vom photoaktiven Zentrum zum Reaktionszentrum empfindlich auf Änderungen in der Struktur der Brücke reagieren, was sich direkt in den katalytischen Umsätzen widerspiegelt.

Ein interessanter Aspekt ist die Abhängigkeit der Effizienz der Katalyse von der Farbe des absorbierten Lichts. Mit Hilfe von Resonanz-Raman-Spektroskopie lässt sich der Zusammenhang dieses Effekts mit der Art des Metall-zu-Ligand Ladungstransferzustands, der von Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt wird, untersuchen. Durch Wahl der Anregungswellenlänge im Bereich eines elektronischen Übergangs kommt es zu einer selektiven Verstärkung der Signale des beteiligten Chromophors. Bei Anregung mit grünem Licht werden die



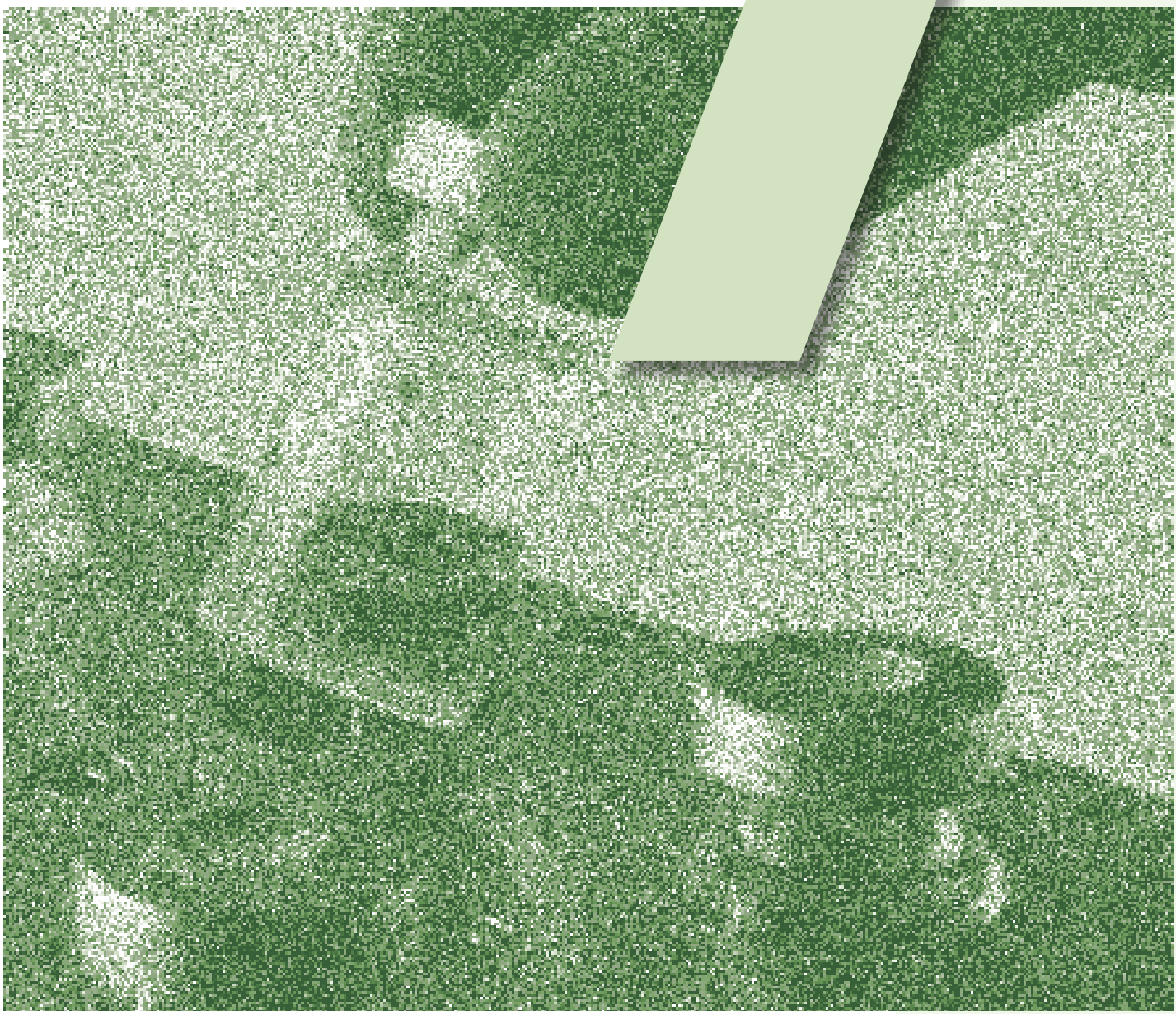

Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für Resonanz-Raman-Untersuchungen in einer elektrochemischen Zelle, B: Resonanz-Raman-Spektren ohne angelegtes Potenzial (schwarz) und nach einfacher Reduktion (rot) unter Anregung bei 514 nm. Aus den charakteristischen Änderungen lässt sich ableiten, dass dieser Übergang in der einfach reduzierten Form kein Metall-zu-Ligand Ladungstransferübergang mehr ist, sondern es sich um einen Übergang zwischen zwei Molekülorbitalen, die innerhalb des Brückenliganden lokalisiert sind, handelt (C)

Elektronen direkt zum Zentrum der Brücke ganz in die Nähe des Orts der Reduktion der Protonen transferiert. Bei Anregung mit Licht kürzerer Wellenlängen dagegen findet ein initialer Elektronentransfer verstärkt zu den periphären Liganden statt, und zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass es 1000-mal länger dauert, bis der brückenzentrierte Zustand besetzt ist, was die Wahrscheinlichkeit für effizienzmindernde Nebenprozesse deutlich erhöht.

Bisher wurde nur der Transfer eines Elektrons zum Reaktionszentrum betrachtet. Für die Produktion eines Wasserstoffmoleküls müssen aber zwei Protonen reduziert werden, wozu zwei Elektronen benötigt werden. Mit Hilfe elektrochemischer Methoden ist es möglich, Zugang zu Intermediaten von Multielektronentransfer-Prozessen zu erhalten und deren angeregte Zustände und Photophysik in Analogie zu den Untersuchungen der nichtreduzierten Formen spektroskopisch zu charakterisieren. Insbesondere die Untersuchung der photoinduzierten Dynamik wird erstmals Einblicke in den Einfluss bereits vorhandener Ladungen am Katalysezentrum auf die Elektronentransferraten ermöglichen.

# 7

# Licht für die chemische Synthese



# 7 Licht für die chemische Synthese

**Die Nutzung von Licht für die chemische Synthese ist an sich nicht neu – allerdings nimmt man eher selten sichtbares Licht. Doch so langsam kommt man dem Vorbild der Pflanzen, die sichtbares Licht für die Photosynthese nutzen, näher. So sind bereits effektive Solarreaktoren möglich, und besonders für die Produktion von Feinchemikalien scheint die Solarchemie interessant zu sein, vor allem in der Kombination mit Mikroverfahrenstechnik. Eine höhere Selektivität der chemischen Synthese erreicht man durch Schutzgruppen, die photochemisch abspaltbar sind, und Enantiomere sind dank spezieller Photokatalysatoren leichter zugänglich.**

## 7.1 Organische Synthese mit sichtbarem Licht

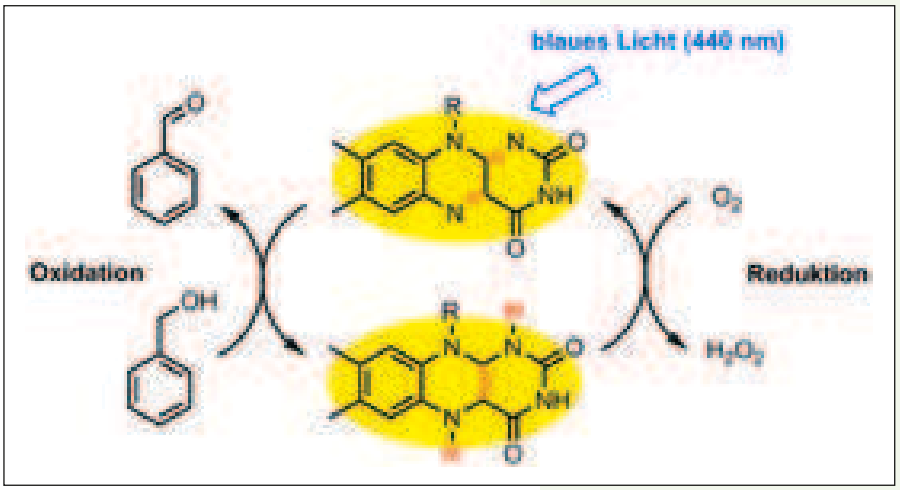
## Historische Vision aktuell umgesetzt

6. Woche

6. Woche *Burkhard König, Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg*

Die Nutzung von sichtbarem Licht für chemische Reaktionen ist keine neue Idee. Schon im Jahr 1912 stellt der Italienische Chemiker Giacomo Ciamician (1857–1922) seine Vision einer Photochemie der Zukunft vor, die in industriellem Maßstab Sonnenlicht in chemisch gebundene Energie umwandelt. Die direkte technische Nutzung von Sonnenenergie, in Kombination mit verbesserten landwirtschaftlichen Anbaumethoden, propagierte er als nachhaltigeren und effizienteren Weg im Vergleich zum Umweg über Kohle oder Öl, die fossil gespeicherte Sonnenenergie darstellen und endlich sind. Seine Gedanken waren visionär für eine Zeit, die durch die industrielle Expansion auf Basis von Kohle und beginnender Nutzung von Erdöl geprägt war – und sie haben sich damals nicht durchsetzen können. Erst hundert Jahre später werden Giacomo Ciamicians Überlegungen mit der deutschen „Energiewende" und der zunehmenden Nutzung nachwachsender Rohstoffe wieder aktuell und zum Teil umgesetzt.

Während die Umwandlung von sichtbarem Licht in elektrische Energie durch Photovoltaik technisch weit entwickelt ist und breit angewendet wird, ist die Nutzung von sichtbarem Licht für chemische Reaktionen noch selten. Aber auch in der Synthesechemie kann sichtbares Licht einiges bewirken. In den letzten Jahren hat die Photoredoxkatalyse viel Beachtung gefunden. Da die meisten organischen Moleküle farblos sind und nur UV Licht absorbieren, müssen Farbstoffe als Photokatalysator oder Sensibilisator zugesetzt werden. Diese absorbieren sichtbares Licht und wandeln dessen Energie in Redoxenergie um. Der Energie- oder Elektronentransfer vom Farbstoff auf die organischen Moleküle kann dann deren chemische Reaktion auslösen. Da in der Reaktionsmischung nur der Photokatalysator Lichtenergie absorbiert, verlaufen die Reaktionen oft selektiver als bei direkter Anregung aller Moleküle durch energiereiches UV-Licht.




Photooxidation von Benzylalkohol durch Vitamin B2 (Riboflavin)

Die durch Vitamin $B_2$ – Riboflavin – vermittelte Photooxidation von Benzylalkohol ist ein gutes Beispiel für solch eine Photokatalyse. Vitamin $B_2$ ist ein biologischer Redoxcofaktor und kann reversibel zwei Elektronen und zwei Protonen aufnehmen. Die oxidierte Form des Moleküls ist intensiv gelb gefärbt und absorbiert blaues Licht mit der Wellenlänge von etwa 440 Nanometern. Durch die Lichtanregung nimmt die Oxidationskraft des Vitamins zu, und zwei Elektronen und zwei Protonen werden von Benzylalkohol auf das Riboflavin übertragen. Benzylalkohol wird dabei zu Benzaldehyd oxidiert. An der Luft wird die oxidierte

43. Woche

Form des Photokatalysators schnell wieder regeneriert, indem die aufgenommenen Elektronen und Protonen an Sauerstoff weitergegeben werden. Es entsteht Wasserstoffperoxid. Die aufgenommene Energie des blauen Lichts treibt die Reaktion an, die ohne Belichtung nicht oder nur sehr langsam abläuft.

Photokatalyse mit sichtbarem Licht im Laboratorium

Im Laboratorium nutzt man farbige Leuchtdioden als Lichtquellen. Im sichtbaren Spektralbereich von 400 bis 700 Nanometern kann man so sehr energieeffizient intensives Licht in der benötigten Farbe und einem engen Wellenlängenbereich erzeugen. Aber Photoreaktionen mit sichtbarem Licht lassen sich auch im Sonnenlicht durchführen, was eine willkommene Abwechslung zum Laboratorium sein kann.

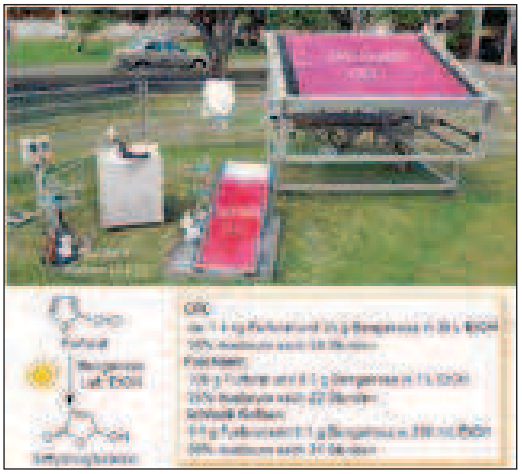
Giacomo Ciamicians Wunsch und Vision, sichtbares Licht nach dem Vorbild der Photosynthese der Pflanzen auch in der Synthesechemie zu nutzen, kommen wir näher, aber der Weg, um die Effizienz und Selektivität biologischer Systeme zu erreichen, ist noch weit. Wir hätten schon vor hundert Jahren anfangen sollen.

## 7.2 Photochemie im Sonnenlicht!

# Zurück auf die Dächer!

**43. Woche** *Michael Oelgemöller, James Cook University, College of Science, Technology and Engineering, Townsville, Australien*

Das systematische Interesse an chemischen Reaktionen mit Licht begann im 19. Jahrhundert auf den Dächern der chemischen Institute. Reaktionslösungen wurden in dickwandige Glasrohre eingeschmolzen und für längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt. Auch heute noch werden viele Solarversuche mit dem „Kolben in der Sonne" durchgeführt. Dank der Entwicklung von modernen Solarreaktoren lassen sich Versuche heutzutage aber auch in technisch interessanten Maßstäben umsetzen.



Solaranlagen und Reaktionen an der James Cook Universität (JCU) in Townsville, Australien. Flachbettreaktor und ein sogenannter Compound Parabolic Collector (CPC) zur solaren Photooxygenierung von Furfural. Copyright: Michael Oelgemöller.

Ein konzentrierendes System ist die PROPHIS (PaRabolic trough-facility for Organic PHotochemical synthesIS) Anlage am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR). Der Reaktor besteht aus vier Parabolrinnen und konzentriert das Sonnenlicht um das 30- bis 32-fache. Höher konzentrierende Systeme wie Parabolspiegel, Solartürme oder Sonnenöfen werden dagegen überwiegend in der Material- oder Energieforschung eingesetzt.

### Solare Produktion von Chemikalien

Ein Meilenstein in der Photochemie war die technische Herstellung von Ascaridol durch Günther Otto Schenck nach dem zweiten Weltkrieg. Innerhalb von zwei sonnigen

Tagen produzierte die Anlage zwei Kilogramm Ascaridol, das zu der Zeit als Wurmmittel benötigt wurde. Die ersten systematischen Solarversuche zur Herstellung von Chemikalien im konzentrierten Sonnenlicht wurden von Scharf und Mitarbeitern auf der Plataforma Solar de Almería (PSA) in Spanien durchgeführt. Sie benutzen hierfür den SOLARIS (SOLAR photochemical synthesIS of fine chemicals) Reaktor, aus dem später die PROPHIS-Anlage entstand. Wie bereits Schenck gezeigt hatte, eignen sich Photooxygenierungen sehr gut für Umsetzungen im Sonnenlicht. Diese Reaktionen verwenden katalytische Mengen an Farbstoffen als Sensibilisatoren und werden in der Duft- und Geschmackstoff-Industrie großtechnisch angewandt. Zum Beispiel ist die Photooxygenierung von Citronellol ein Schlüsselschritt in der Synthese des Rosenoxids. Die Reaktion wurde daher am DLR in einer Vergleichsstudie unter verschiedenen solaren Bedingungen untersucht. Unter sonnigen Bedingungen erreichte der PROPHIS-Reaktor einen vollständigen Umsatz nach nur zweieinhalb Stunden, während die nicht-konzentrierenden Reaktoren sieben bis fünfzehn Stunden brauchten. Unter bewölkten Bedingungen, wie man sie typischerweise in Zentraleuropa vorfindet, kann der PROPHIS-Reaktor nicht eingesetzt werden, da er direktes Sonnenlicht benötigt. Unter diesen Belichtungsbedingungen zeigten die einfachen, nicht-konzentrierenden Reaktoren ihre deutliche Überlegenheit, da sie auch diffuses Licht nutzen können. Die Flachbett- und CPC-Reaktoren zeigten dabei die beste Leistung und ergaben vollständige Umsätze nach dreiunddreißig Stunden.

Solare Vergleichsstudie zur Photooxygenierung von Citronellol und verwendete Reaktoren (DLR, Deutschland).Copyright: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)

### Ausblick

Sonnenlicht lässt sich effizient und erfolgreich für die Synthese von Chemikalien nutzen. In vielen Fällen gewinnt man die Produkte in besserer Reinheit und in höheren Ausbeuten, da Sonnenlicht nur wenig zerstörerisches UV-Licht enthält. Spiegelsysteme ermöglichen schnellere Umsätze, obwohl das einfache CPC-System die robusteste Leistung unter verschiedenen Wetterbedingungen zeigte. Solarchemie ist insbesondere interessant für die Produktion von Feinchemikalien, die typischerweise in kleineren Tonnagen benötigt werden.

42. Woche

## 7.3 Kombination aus photochemischer Synthese und Mikroverfahrenstechnik

# Photochemie im Durchfluss

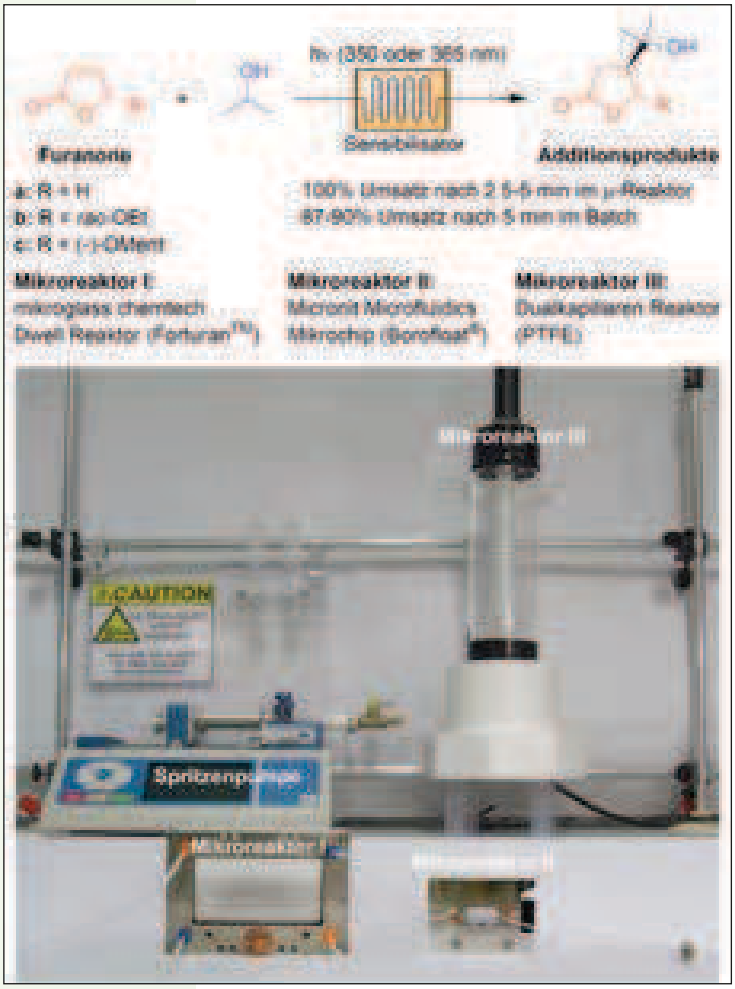
**42. Woche** *Michael Oelgemöller, James Cook University, College of Science, Technology and Engineering, Townsville, Australien*

### Mikrophotoreaktoren

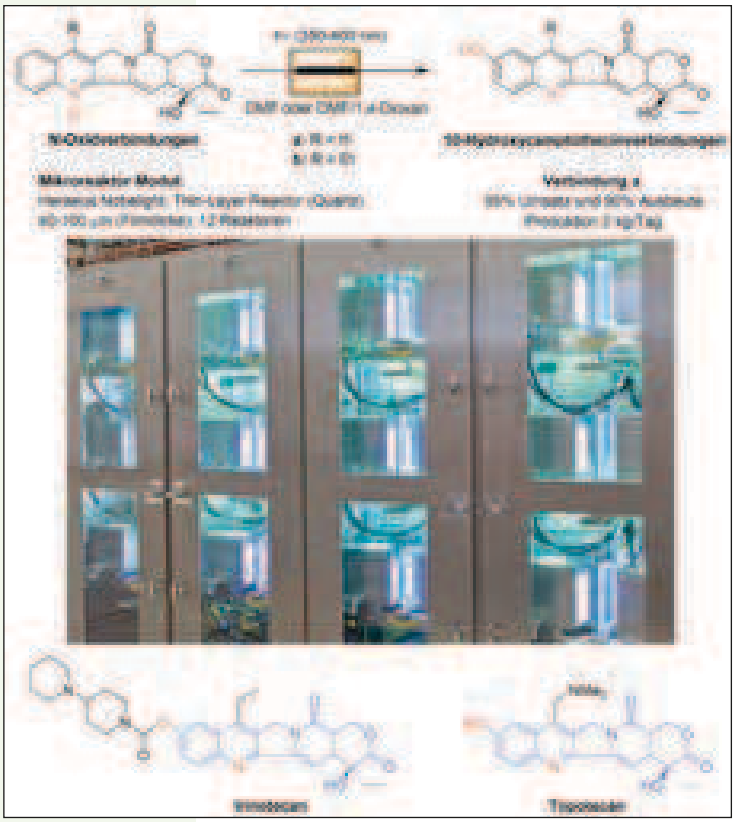
Chemische Synthesechemie wird traditionell in Rundkolben oder Rührkesseln betrieben. In den letzten Jahren hat sich aber die Durchfluss-Chemie als potenzielle Alternative entwickelt. Transparente Mikroreaktoren sind insbesondere interessant für die synthetische Photochemie. Ihre kleinen Durchmesser von typischerweise 0.05 bis 1 Millimeter erlauben eine optimale Durchdringung der Reaktionslösung mit Licht. Der Durchflussmodus minimiert gleichzeitig die Abbaureaktionen lichtempfindlicher Produkte. Diese günstigen Eigenschaften führen oftmals zu verkürzten Reaktionszeiten, besseren Ausbeuten, höheren Selektivitäten und verbesserten Produktqualitäten. Zudem lassen sich verschiedene Prozesse nach dem Baukastenprinzip miteinander verknüpfen.

### Durchfluss-Photoreaktionen

Mittlerweile ist eine Vielzahl photochemischer Reaktionen im Durchfluss bekannt. So hat man zum Beispiel die photosensibili-




Verschiedene Mikroreaktoren, die für die sensibilisierte Addition von Isopropanol an Furanone verwendet wurden. Copyright: Michael Oelgemöller




Produktionsanlage zur Herstellung von 10-Hydroxycamptothecin, Verbindungen, die für die anschließende Synthese der Anti-Krebs-Arzneimittel Irinotecan und Topotecan verwendet werden (Heraeus Noblelight).

sierte Addition von Isopropanol an Furanone in einer Reaktorvergleichsstudie untersucht. Der Mikrochip Reaktor erreichte dabei vollständige Umsätze bei einer Durchflusszeit von nur zweieinhalb Minuten, während die anderen Reaktoren inklusive des konventionellen Batchreaktors fünf Minuten benötigten. Trotz der deutlich besseren Raum-Zeit-Ausbeuten blieb die Produktivität des Mikrochip-Reaktors jedoch gering. Mit Hilfe transparenter Polymerkapillaren hat man deshalb anschließend einen Multikapillarenreaktor für parallele Photoreaktionen entwickelt und erfolgreich für typische Forschungs- und Entwicklungsprozesse getestet.

Ein Meilenstein in der Durchfluss-Photochemie ist die Synthese des Malariawirkstoffs Artemisinin in einem photochemisch-thermischen Tandemprozess. Dihydroartemisininsäure wird hierzu zunächst in einem Photoreaktormodul durch sensibilisierte Photooxygenierung in eine Hydroperoxidzwischenstufe umgewandelt. In einem gekoppelten thermischen Reaktormodul findet dann die durch Trifluoressigsäure induzierte Umlagerung zum Artemisinin statt. Mit dem Durchflussreaktorsystem konnten Gesamtausbeuten von 39 Prozent erzielt werden. Der Reaktor ermöglicht hochgerechnet eine Produktion von 200 Gramm des begehrten Malariawirkstoffs pro Tag.

Erfreulicherweise ist die Durchfluss-Photochemie bereits technisch für die Darstellung von 10-Hydroxycamptothecin Verbindungen aus den entsprechenden Camptothecin-N-oxiden realisiert worden. Diese photochemische Umlagerungsreaktion ist ein Schlüsselschritt in der Synthese der Anti-Krebs-Arzneimittel Irinotecan und Topotecan mit einem Jahresbedarf von weniger als einer Tonne. Ein einfacher Plattenreaktor erzeugt dabei einen dünnen Mikrofilm von 10 bis 100 Mikrometer Dicke und erreicht ausgezeichnete Umsätze und Ausbeuten von 95 Prozent beziehungsweise 90 Prozent. Die Multireaktoranlage besteht aus zwölf Einzelreaktoren und ermöglicht eine Produktion von etwa zwei Kilogramm 10-Hydroxycamptothecin pro Tag.

## Ausblick

Durchfluss-Photochemie kombiniert auf elegante Weise die Vorteile der Mikroverfahrenstechnik mit kontinuierlichem Fluss-Betrieb. Diese Technologie ermöglicht die

einfache Durchführung von photochemischen Synthesen in Mikro- bis Multigramm-Ansätzen. Die Verwirklichung des eleganten Heraeus-Prozesses verdeutlicht das wiederbelebte Interesse der chemischen Industrie an der synthetischen Photochemie. Spezielle Module mit optimal angepassten Photoreaktorelementen und Lichtquellen sind mittlerweile kommerziell erhältlich. Es bleibt zu hoffen, dass die Durchfluss-Photochemie weite Anwendungen in der Forschung und Entwicklung sowie der Produktion von speziellen Arzneimitteln und Agroprodukten finden wird.

## 7.4 Photochemische Schutzgruppen
## Gezielte Freisetzung

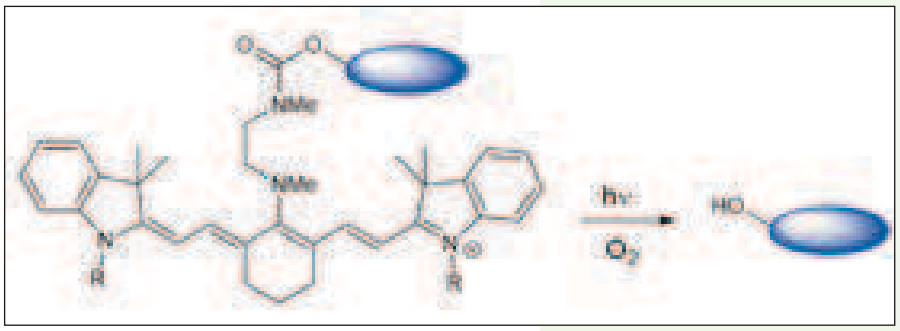
**35. Woche** *Björn Porschen und Axel G. Griesbeck, Department für Chemie, Universität zu Köln*

Die Synthesechemie beschäftigt sich mit der Transformation von chemischen Verbindungen, meist zum Aufbau komplexer Strukturen aus einfachen Bausteinen. Dabei nutzen Chemiker die Eigenschaften bestimmter Strukturelemente, der funktionellen Gruppen, aus, um selektive Transformationen zu erreichen. Befinden sich nun in einem Molekül mehrere funktionelle Gruppen mit ähnlichen Eigenschaften, kann eine Reaktion mitunter nicht mehr selektiv verlaufen, und es kommt zu unerwünschten Produkten. Eine Strategie, dies zu umgehen, ist die Verwendung von Schutzgruppen. Werden lichtinduzierte Reaktionen zur Abspaltung dieser Schutzgruppen verwendet, kann ein wesentlich höherer Grad an Selektivität erreicht werden. Derartige Schutzgruppen werden PRPG genannt, für photoremovable protecting groups.

Der Vorteil solcher Photoschutzgruppen besteht darin, dass kein Reagenz für ihre Abspaltung benötigt wird. Sie müssen lediglich elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge ausgesetzt werden, um selektiv entfernt zu werden. Dies prädestiniert sie für Anwendungsbereiche, in denen keine weiteren Reagenzien zur Verfügung stehen bzw. akzeptiert werden können. Über den Charakter als rein chemische Schutzgruppe hinaus eröffnen Photoschutzgruppen auch andere Anwendungsgebiete abseits des Labors. Dies kann beispielsweise die lichtinduzierte Freisetzung von Medikamenten, von Insektenpheromonen in Schädlingsfallen oder von Riechstoffen in Parfüms sein. Eine derart gesteuerte Freisetzung erlaubt die gezielte Applikationen am beabsichtigten Einsatzort, was eine Reduktion der benötigten Substanzmengen ermöglichen kann womit der Einsatz von PRPGs somit auch unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaft wäre.

In der Synthese von komplexen organischen Molekülen mit vielen funktionellen Gruppen müssen meistens mehrere Schutzgruppen gleichzeitig eingesetzt werden, weswegen es eine besondere Herausforderung darstellt, einzelne Schutzgruppen selektiv abzuspalten, da viele Schutzgruppen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen abspalten. Photoschutzgruppen können in diesem Fall von praktischer Relevanz sein, da es durch eine Anpassung der Absorptionscharakteristik des Chromophors möglich ist, eine wellenlängensensitive Abspaltung zu erreichen. Diese Eigenschaft bezeichnet man als chromatische Orthogonalität.

35. Woche

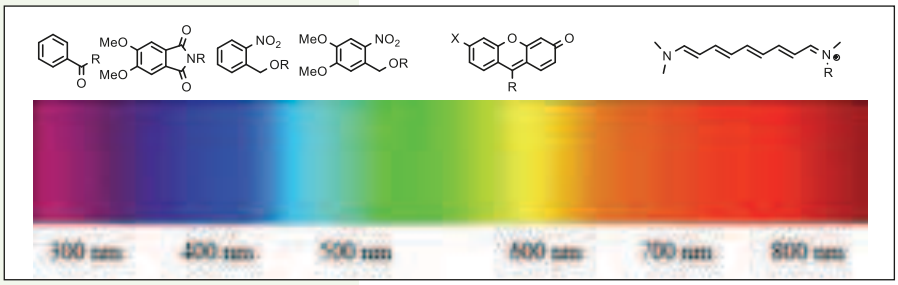



Modifizierte Polycyaninfarbstoffe als PRPG im „(photo)biologischen Fenster“, sodass Licht gezielt Subtanzen im menschlichen Gewebe freisetzen kann

Eine faszinierende aktuelle Anwendung einer durch die gleichzeitige Wirkung von Licht und Sauerstoff aktivierbaren PRPG sind Cyaninfarbstoffe, die im nahen Infrarotbereich mit Wellenlängen im Bereich zwischen 650 und 900 Nanometern absorbieren. Wenn sie mit geeigneten Abgangsgruppen versehen sind, können bei Bestrahlung mit 690 Nanometern in wässriger Lösung die mit der PRPG verknüpften Moleküle freigesetzt werden. In diesem Wellenlängenbereich kann Licht weit in menschliches Gewebe eindringen und somit auch gezielt in tiefliegenden Zellen zum Beispiel tumoraktive Substanzen freisetzen. Besonders einfach können aromatische Verbindungen wie Phenole oder Hydroxycumarine auf diese Weise selektiv freigesetzt werden.

Für das gesamte Farbenspektrum stehen somit geeignete Photoschutzgruppen zur Verfügung stehen, vom UV-A-Bereich über den blauen und grünen Bereich bis in den roten und nahen Infrarotbereich.

Photoschutzgruppen über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich




39. Woche

## 7.5 Enantioselektive Katalyse photochemischer Reaktionen

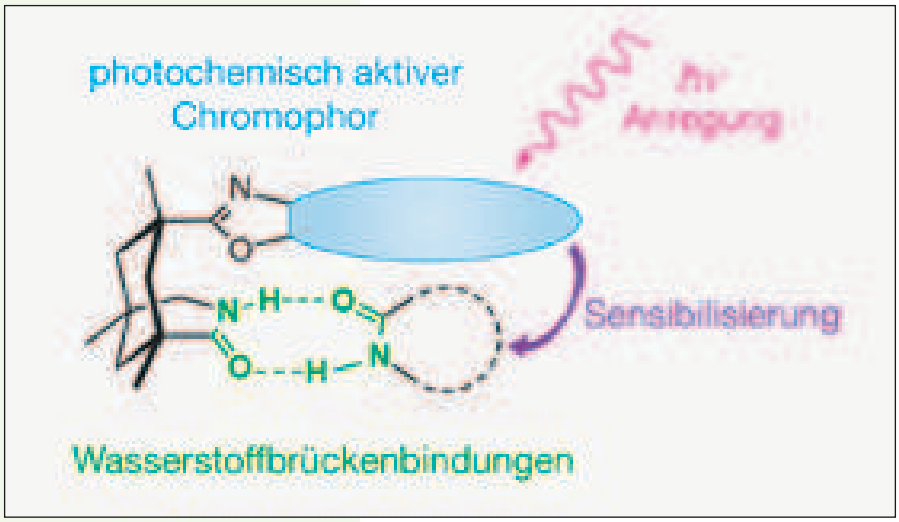
# Chiralität und Licht

**39. Woche** *Thorsten Bach und Mark M. Maturi, Lehrstuhl für Organische Chemie I, Technische Universität München, Garching*

Chiralität ist ein beeindruckendes Phänomen, das in der Natur sehr vielfältig vorkommt und das sich sogar in der nanoskaligen Welt der Moleküle findet. Es beschreibt die Tatsache, dass n-dimensionale Objekte in einem Raum derselben Dimensionalität nicht zur Deckung gebracht werden können, obwohl sie identische skalare Eigenschaften haben. Der Name stammt vom griechischen Wort für Hand, weil wir an unseren Händen eindrucksvoll sehen, dass zwar die Abstände zwischen den jeweiligen Fingern gleich sind, die rechte Hand aber nicht mit der linken Hand zur Deckung gebracht werden kann. In gleicher Weise mögen die beiden Enantiomere einer chiralen chemischen Verbindung auf den ersten Blick identisch aussehen, da beide aus den gleichen Atomen bestehen, sie verhalten sich jedoch zueinander wie Bild und Spiegelbild. Doch nicht nur optisch unterscheiden sich zwei Enantiomere voneinander, auch in ihren chemischen und biologischen Eigenschaften kann es deutliche Unterschiede geben. Inspiriert von der Natur, die mit höchster Effizienz gezielt ein Enantiomer einer Verbindung darstellen kann, ist es eine zentrale Herausforderung der Organischen Chemie, einen synthetischen Zugang zu enantiomerenreinen chiralen Verbindungen zu finden. Diese Verbindungen spielen zum Beispiel bei der Suche nach neuen Medikamenten eine Rolle, und eins der wichtigsten Methoden für deren Synthese ist die enantioselektive Katalyse.

Bei einer photochemischen Reaktion erhält das Edukt die nötige Energie durch die Bestrahlung mit Licht. Möchte man nun ein bestimmtes Enantiomer eines Produkts über eine photochemische Reaktion darstellen, so bedarf es neuer Ansatzpunkte für die enantioselektive Katalyse. Denn – bedingt durch die Natur des angeregten Zustands – lassen sich die Konzepte der thermischen Reaktionen nicht direkt auf photochemische Reaktion übertragen. Vielmehr muss man bei der Katalyse photochemischer Reaktionen darauf achten, dass sich das Substrat bereits vor der Anregung durch Licht in der chiralen Umgebung des Katalysators befindet.

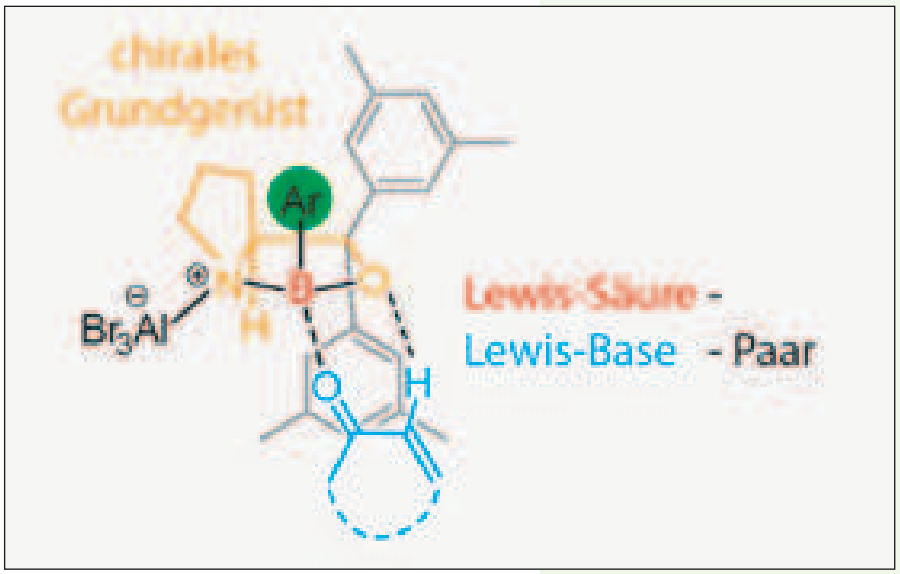
Photokatalysatoren mit chiralem bicyclischem Lactamgrundgerüst und einem flachen Chromophor als photochemisch aktiver Einheit. Die Fixierung der prochiralen Einheit erfolgt über Wasserstoffbrücken.




Eine Möglichkeit zur Fixierung von prochiralen Substraten ist die Bindung über Wasserstoffbrücken. Dieser Art der Substratkoordination macht sich eine Klasse von Photokatalysatoren zu Nutze, denen zwei unverkennbare Strukturmerkmale gemein sind. Als Bindungsmotiv besitzen diese Photokatalysatoren ein chirales bicyclisches Lactamgrundgerüst und als photochemisch aktive Einheit einen flachen Chromophor. Dieser fungiert einerseits als sterisches Schild und schirmt dadurch einen der enantiotopen Halbräume des Substrats ab. Andererseits wirkt diese photochemisch aktive Einheit als Triplett-Sensibilisator. Die durch das Licht eingestrahlte Energie wird nach Spinwechsel (Intersystem Crossing, ISC) an das gebundene Substrat abgegeben. Dadurch ist gewährleistet, dass nur das gebundene Substrat indirekt angeregt wird und die darauf folgenden photochemi-

schen Reaktionen in der chiralen Umgebung des Katalysators ablaufen.

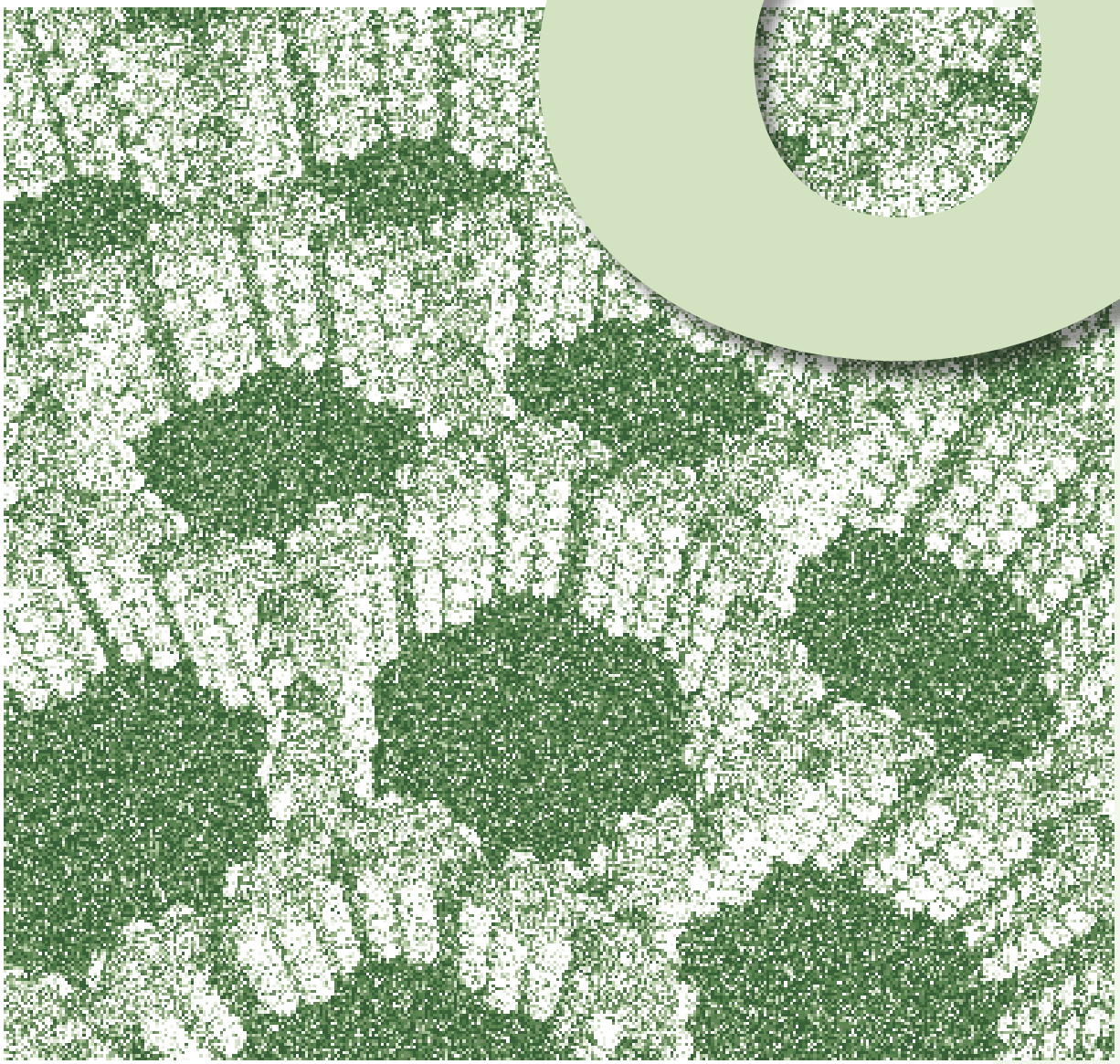
Eine weitere sehr effiziente Klasse von Katalysatoren für enantioselektiv katalysierte Photoreaktionen sind chirale Lewis-Säuren. Das chirale Grundgerüst dieser Katalysatoren basiert auf der natürlichen Aminosäure Prolin. Die Koordination der Substrate erfolgt durch die Bildung eines Lewis-Säure/Lewis-Base-Paares und durch eine Wasserstoffbrückenbindung.




Beispiel einer chiralen Lewis-Säure, deren Grundgerüst auf der natürlichen Aminosäure Prolin basiert und die als enantioselektitver Photokatalysator wirkt

# 8

# Photosynthese, Photokatalyse, Photovoltaik



# 8 Photosynthese, Photokatalyse, Photovoltaik

**Die Photosynthese ist eine der effektivsten Methoden zur Nutzung solarer Energie. Sie im Detail zu verstehen, ist Voraussetzung zur Entwicklung entsprechender Solartechnologien. Auch wenn die Nutzung von Sonnenenergie für eine künstliche Photosynthese noch in den Kinderschuhen steckt, sind doch in den letzten Jahren beachtliche Fortschritte erzielt worden. Photokatalysatoren auf Halbleiterbasis sowie molekulare Festkörper mit maßgeschneiderten optoelektronischen Eigenschaften eröffnen neue Möglichkeiten, und mit der intramolekularen Singulett-Spaltung lässt sich möglicherweise die Effizienz von Solarzellen deutlich steigern. Die organische Photovoltaik hat bereits den Schritt in die breite industrielle Anwendung geschafft, etwa in Form von Solarpanelen.**

## 8.1 Oxygene Photosynthese und lichtinduzierte Wasserspaltung:

## Lernen von der Natur (Teil 1)

52. Woche

**52. Woche** *Wolfgang Lubitz und Thomas Lohmiller, Abteilung Biophysikalische Chemie, MPI für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr*

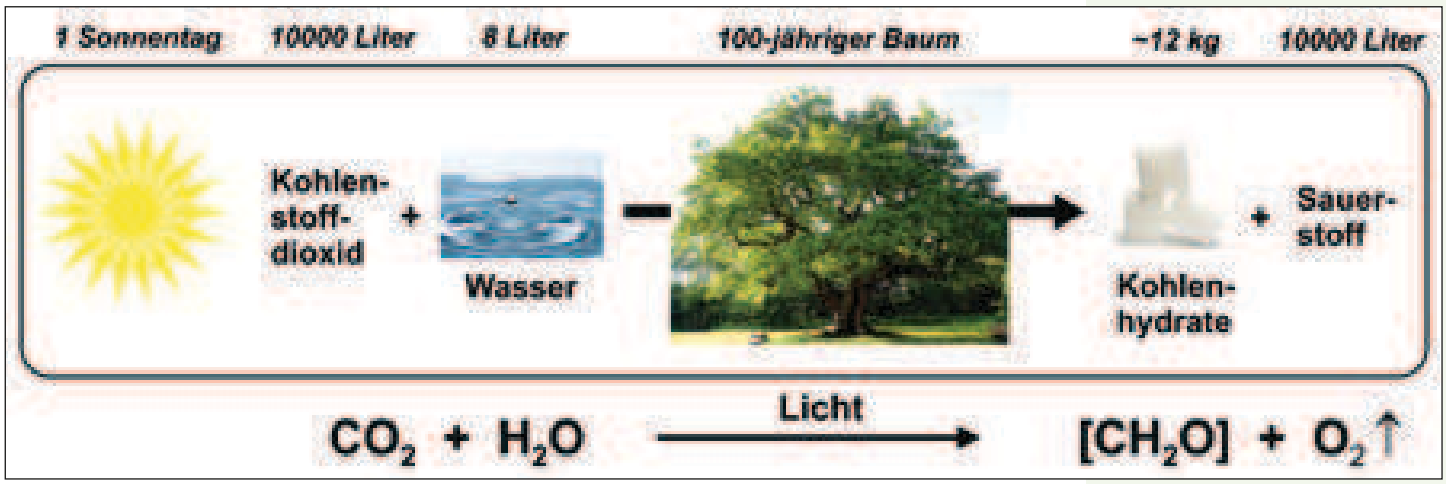
Die Sonne ist die zentrale Energiequelle für das Leben auf der Erde. Die Versorgung mit Energie und organischem Material beruht dabei vor allem auf der Umwandlung solarer in chemische Energie durch die oxygene Photosynthese. Die dadurch global umgesetzte Energie übertrifft den aktuellen Weltenergiebedarf der Menschen um fast das Zehnfache. Daher bietet sich an, eine nachhaltige Energieversorgung maßgeblich auf Basis der direkten Nutzung von Sonnenenergie zu etablieren. Zur Entwicklung „bioinspirierter" Solartechnologien ist die Kenntnis der grundlegenden Prinzipien der Photosynthese eine notwendige Voraussetzung.

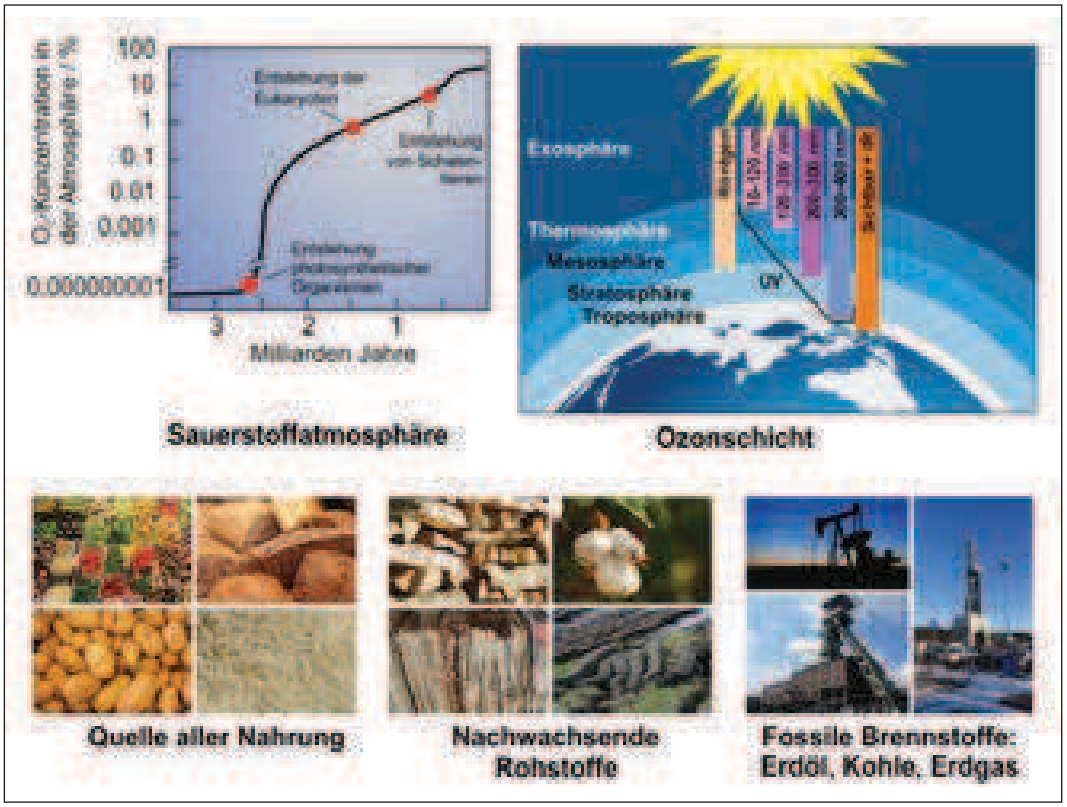
**Oxygene Photosynthese und ihre Bedeutung für das Leben auf der Erde**

Höhere Pflanzen, Algen und Cyanobakterien nutzen zur Speicherung der Sonnenenergie die lichtgetriebene Spaltung von Wasser. Dabei wird molekularer Sauerstoff freigesetzt und Kohlendioxid aus der Luft im Zuge der sogenannten Dunkelreaktionen der Photosynthese in energiereiche Kohlenhydrate [$CH_2O$] umgewandelt; jährlich werden circa 200 Milliarden Tonnen Kohlenstoff aus Kohlendioxid umgesetzt.

Die Erduratmosphäre vor etwa 4,5 Milliarden Jahren war reduzierend, und die frühen Lebewesen nutzten zum Beispiel Wasserstoff als Energiequelle. Mit dem Erscheinen der ersten Organismen vor circa 2,5 Milliarden Jahren, die in der Lage waren, oxygene Photosynthese durchzuführen, reicherte sich Sauerstoff in der Atmosphäre an, dessen Anteil heute bei 21 Prozent liegt. Der Sauerstoff ermöglichte die Entwicklung höherer Lebewesen auf der Erde, die ihren Energiebedarf durch Verbrennung von Nahrung mittels Sauerstoff decken. Die aus Sauerstoff gebildete Ozonschicht schützt

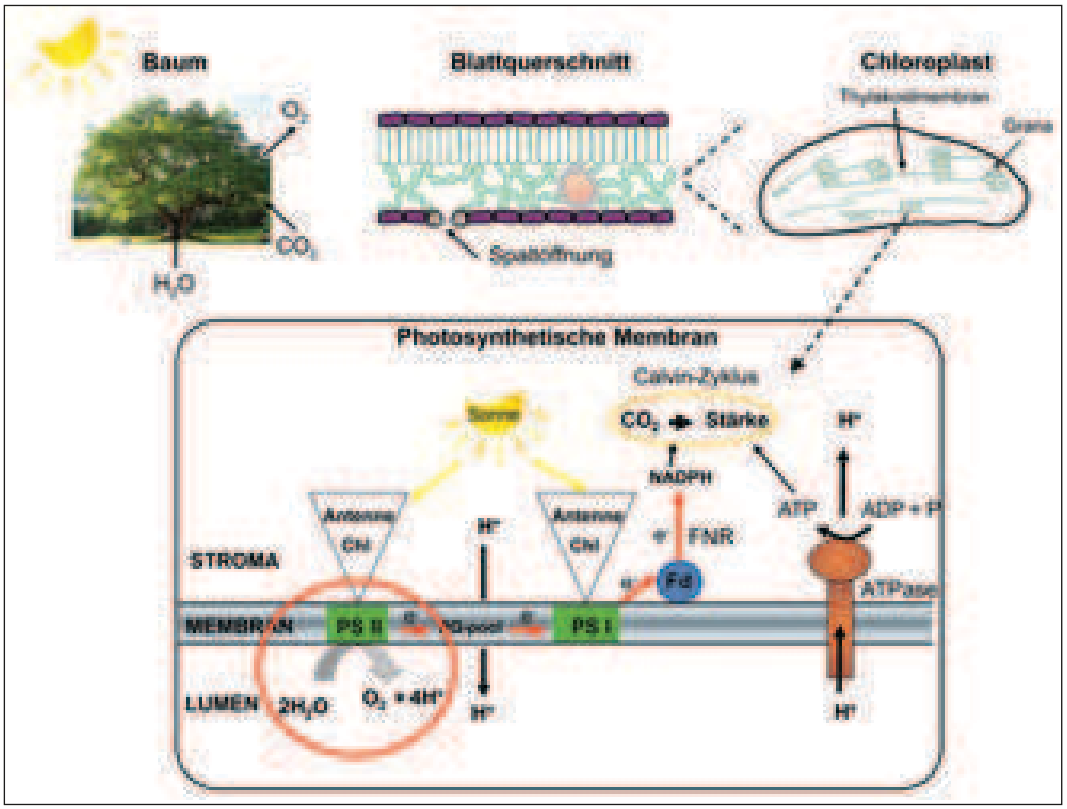
Photosynthetische Stoffumwandlung am Beispiel eines Baums






Oben links: zeitliche Entwicklung des Sauerstoffanteils in der Atmosphäre. Oben rechts: schützender Effekt der Ozonschicht. Unten: Rohstoffe aus photosynthetischer Produktion

die Erdbewohner durch Absorption harter UV-Strahlung vor deren schädigender Wirkung. Ferner ist die Photosynthese unsere einzige Nahrungsquelle, sie versorgt uns mit wichtigen nachwachsenden Rohstoffen wie etwa Holz oder Baumwolle und hat all unsere fossilen Brennstoffe erzeugt. Die oxygene Photosynthese ist daher nicht nur quantitativ der wichtigste chemische Prozess für das irdische Leben. Seine Erforschung kann uns Strategien aufzeigen zur Speicherung der Sonnenenergie in Verbin-




Oben: Blattquerschnitt und Chloroplast einer Pflanze. Unten: Aufbau der photosynthetisierenden Membran im Modell.

dungen, die wir als Nahrung oder Brennstoffe nutzen können.

### Vom Baum zur photosynthetischen Membran

Die Photosynthese der Pflanzen findet in den Chloroplasten der Blätter statt, die ein gestapeltes Membransystem enthalten. Diese Thylakoid-Membran enthält zwei Photosysteme, PS I und PS II, die durch Antennensysteme mit Chlorophyll als häufigstem Pigment zur Lichtsammlung und Energieweiterleitung energetisch angetrieben werden. Dadurch findet in den Photosystemen eine lichtinduzierte Ladungstrennung statt. Im PS II werden Elektronen, die aus der Wasseroxidation stammen, über eine Ladungstransportkette sukzessive an ein Chinon-Molekül übertragen. In einer Kaskade von Folgereaktionen wandern diese Elektronen zum PS I, wo wiederum eine Photoreaktion zur Ladungstrennung führt. Schlussendlich liegt die Energie durch die zwei Photoanregungen genügend hoch, um über Ferredoxin mittels des Enzyms FNR die oxidierte Form von Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (NADP+) zu NADPH zu reduzieren. Ein dabei entstehender Protonengradient über die Membran treibt das Enzym ATPase an, das Energie in Form von ATP speichert. Sowohl Adenosintriphosphat (ATP) als auch NADPH werden benötigt, um im Calvin-Zyklus Kohlenhydrate aus Kohlendioxid zu erzeugen:

$$2NADPH+2H^{+}+CO_2 \rightarrow 2NADP^{+}+[CH_2O]+H_2O$$

## 8.2 Oxygene Photosynthese und lichtinduzierte Wasserspaltung:

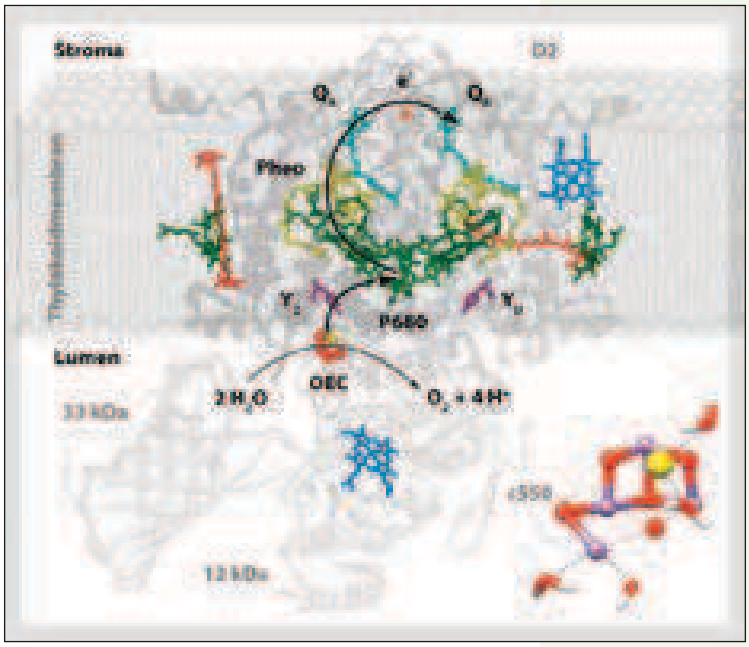
# Lernen von der Natur (Teil 2)

**53. Woche** *Wolfgang Lubitz und Thomas Lohmiller, Abteilung Biophysikalische Chemie, MPI für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr*

### PS II und der wasseroxidierende Komplex

Der Ablauf der lichtinduzierten Wasserspaltung lässt sich wie folgt zusammenfassen:

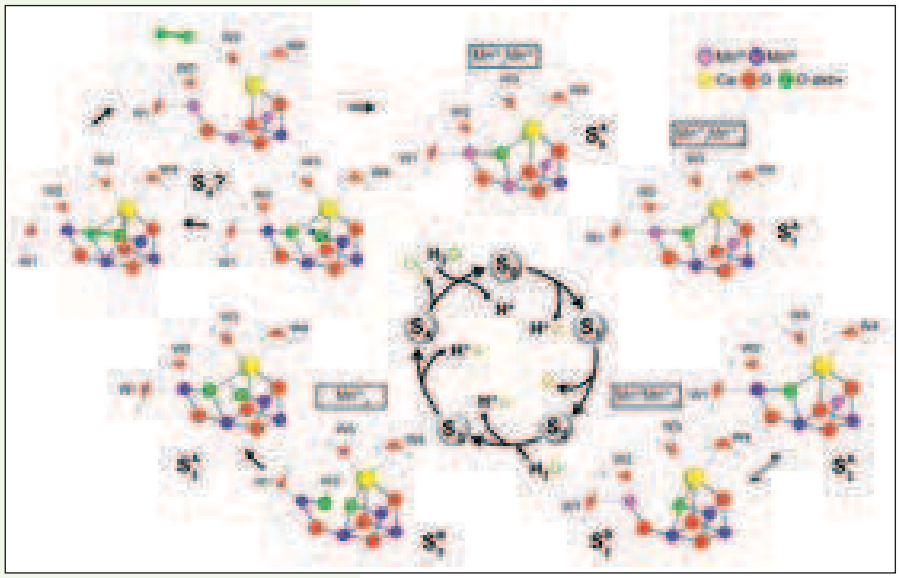
- Lichtabsorption durch Antennenpigmente, Energietransfer zum Reaktionszentrum (RZ).
- Ladungstrennung im RZ, schneller Elektronentransport über die Membran (Energiespeicherung).
- Weitertransport der Elektronen zu PS I.
- Transfer eines Elektrons aus dem $Mn_4Ca$-Cluster über das redoxaktive Tyrosin $Y_z$ an den primären Donator.
- Nach vierfacher Oxidation des $Mn_4Ca$-Clusters, der Anlagerung von zwei Wassermolekülen und der Abgabe ihrer vier Protonen folgt Bildung und Freisetzung eines Sauerstoff-Moleküls.




Schematische Darstellung des räumlichen Aufbaus eines PS II-Monomers (350 kDa). Es ist aus 20 Untereinheiten aufgebaut und enthält eine große Zahl von Kofaktoren. Die am Elektronentransfer beteiligten Kofaktoren sind farblich hervorgehoben. Unten rechts (vergrößert): Der Wasserspaltungskatalysator, ein Cluster aus 4 Mangan- und 1 Calcium-Ion, verbunden über 5 Sauerstoffbrücken und mit 4 gebundenen Wassermolekülen

Zur Bildung eines Moleküls Sauerstoff müssen zwei Wassermolekülen vier Elektronen entzogen werden. Dies geschieht hier aus energetischen Gründen nicht durch sukzessiven Entzug von Elektronen direkt aus dem Wasser, sondern durch vierstufige Oxidation des $Mn_4Ca$-Clusters. Dies verringert die Aktivierungsenergie und verhindert Aktivierungsbarrieren wechselnder Höhe („redox leveling"). An den Cluster werden zwei Wassermoleküle zu verschiedenen Zeiten im Katalysezyklus angelagert, deprotoniert, und im letzten Schritt wird in einer käfigartigen Struktur die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung gebildet und Sauerstoff in einer konzertierten Reaktion freigesetzt. Dabei kehrt der $Mn_4Ca$-Cluster in seinen Ausgangszustand zurück. In diesem sogenannten S-Zustands-Zyklus ändern sich sukzessive die Oxidations- und Spinzustände der Mangane.

53. Woche



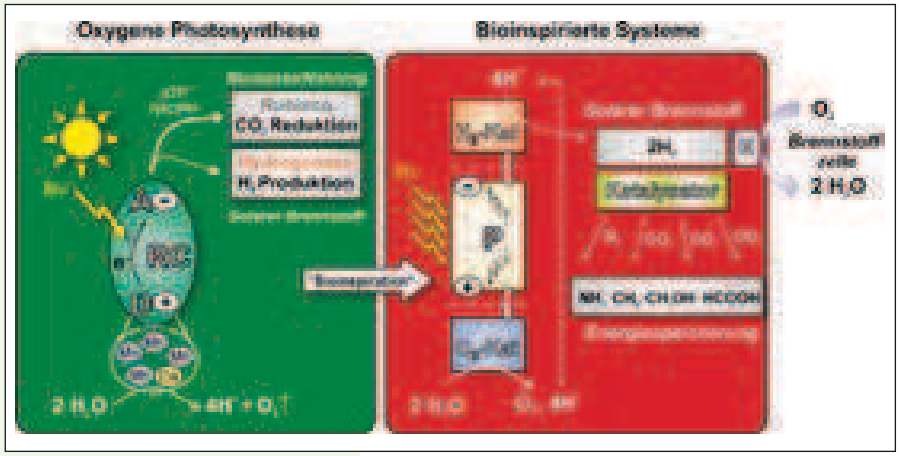
Der auf Basis von Experimenten, etwa Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, und quantenchemischen Rechnungen plausibelste Reaktionsablauf des S-Zustands-Zyklus. Alternativ zur radikalischen O-O-Kopplung ist auch ein nukleophiler Angriff denkbar.

48. Woche

**Lehren der Natur für eine künstliche Photosynthese:**

- Verwendung häufiger Metalle wie etwa Mangan oder Calcium und keiner Edelmetalle als Katalysator
- Zwischenspeicherung von Oxidationsäquivalenten im Mangan-Cluster anstelle direkter Wasseroxidation
- Schnittstelle zwischen Elektronentransport und Katalysator (redoxaktives Tyrosin im PS II)
- Wasserbindung an benachbarten Mangan-Ionen, sukzessive Deprotonierung und elektronische Aktivierung des Substrats
- Ladungsneutralität: Protonen-gekoppelter Elektronentransfer
- Intelligente Matrix als Gerüst, zum Schutz und zur aktiven Mitwirkung am katalytischen Prozess (Dynamik)
- Selbstassemblierung und -reparatur des Katalysators

Eine Reihe wasserspaltender Katalysatoren ist bereits beschrieben worden, und auch der native $Mn_4Ca$-Cluster konnte kürzlich nachgebildet werden.




Schematischer Vergleich von natürlicher und artifizieller Wasserspaltung durch PS II (links) bzw. ein integriertes System (rechts).Die Abbildung zeigt modellhaft ein bioinspiriertes System, mit lichtinduzierter Ladungstrennung in einer PV-Zelle und spezifischen Katalysatoren zur Wasseroxidation und Protonenreduktion. Der „solare Brennstoff" Wasserstoff kann katalytisch in andere Moleküle (Speicherformen) überführt oder direkt in Brennstoffzellen zur Stromerzeugung genutzt werden.

## 8.3 Supramolekulare Molekülverbände für die artifizielle Photosynthese

# Wie in der Natur

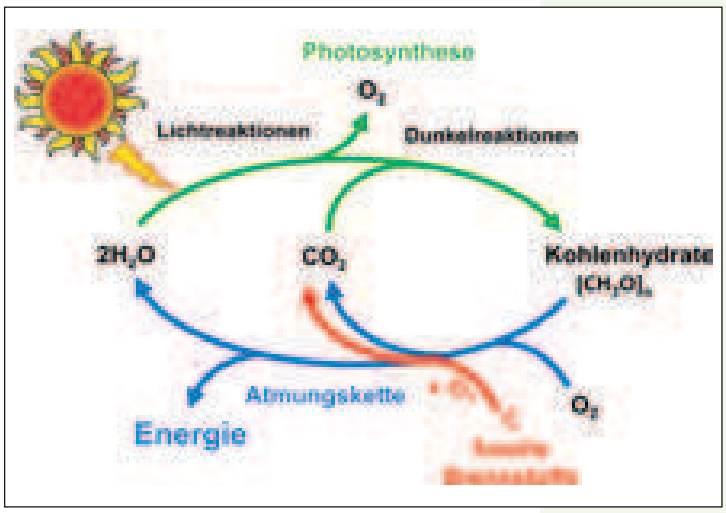
**48. Woche** *Frank Würthner, Center for Nanosystems Chemistry, Julius-Maximilians-Universität Würzburg*

Es ist mittlerweile akzeptiert, dass der natürliche Kohlenstoffkreislauf durch den Menschen in einer Weise beeinflusst wird, welche die Lebensbedingungen auf unserem Planeten gefährdet. Hierzu trägt sowohl die durch Rodung von Wäldern bedingte Schwächung der photosynthetischen Umwandlung von Wasser und Kohlendioxid in Sauerstoff und Kohlenhydrate bei als auch die Zunahme der Weltbevölkerung, die im Umkehrprozess die von Pflanzen gespeicherte Energie in Form von Kohlenhydraten in ihrem Stoffwechsel zu Kohlendioxid und Wasser verwandelt. Zusätzlich beeinträchtigt die Verbrennung fossiler Brennstoffe den Kohlendioxidkreislauf. Es drängt sich damit auf, über chemische Prozesse nachzudenken, die analog zur natürlichen Photosynthese die Sonnenergie zur Erzeugung von kohlenstoffbasierten Brennstoffen nutzen und damit das natürliche Gleichgewicht wieder herstellen. Wie in der Natur könnte man einen derartigen chemischen Prozess in Licht- und Dunkelreaktionen separieren. Als lichtgetriebene Reaktion erscheint dann die Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff besonders naheliegend, die entweder durch Kopplung von Solarzellen und Elektrolyse oder direkt photokatalytisch erfolgen könnte.

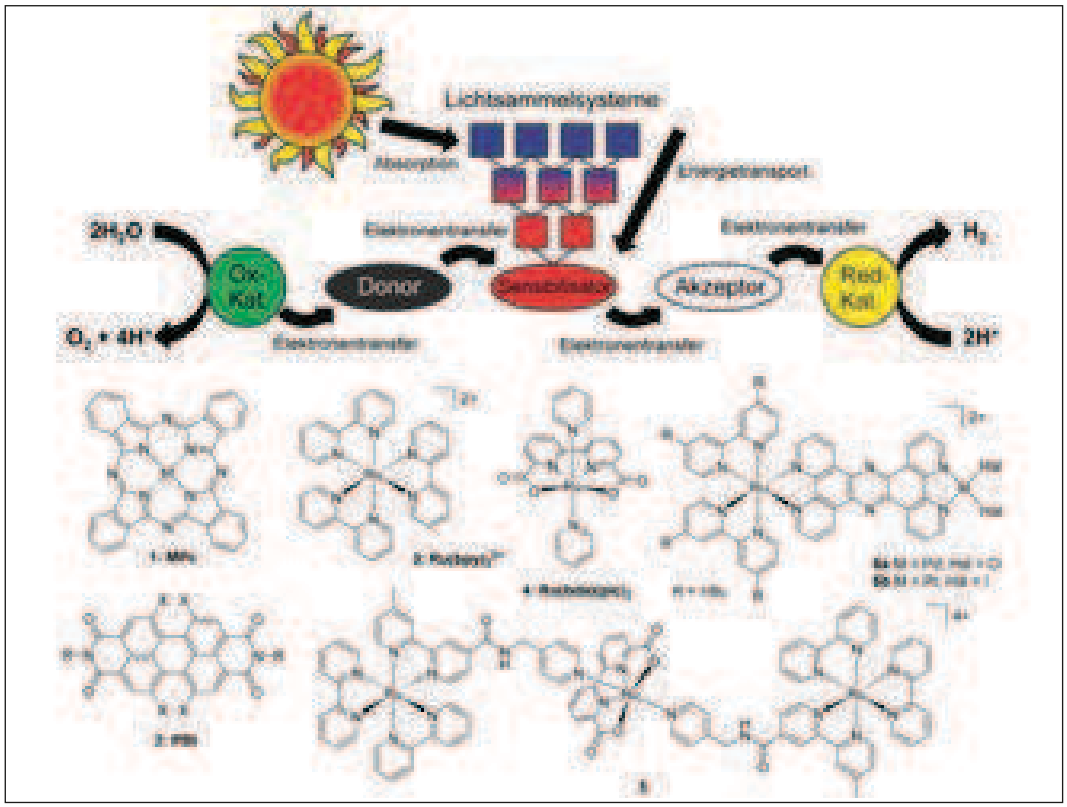
Wie sollten die einzelnen Komponenten für eine artifizielle Photosynthese aussehen, und wie ist der aktuelle Entwicklungsstand? Als erste Komponente braucht man Lichtsammelsysteme. Diese bestehen aus Farbstoffen, die die richtigen spektralen Eigenschaften für eine möglichst umfassende Absorption des sichtbaren und nahinfraroten Sonnenlichts haben müssen. Insbesondere müssen diese Farbstoffe so gepackt sein,

dass ihre Kopplung zu Nachbarmolekülen einen schnellen Energietransport ermöglicht und nicht der unerwünschte Prozess eines raschen Übergangs in den Grundzustand unter Abgabe der aufgenommenen Lichtenergie in Form von Wärme erfolgt. Dass für geeignete Farbstoffe wie die den natürlichen Chlorophyllen verwandten Phthalocyanine oder die sehr photostabilen Perylenbisimide ein solches supramolekulares „Engineering" von Farbstoffaggregaten gelingen kann, hat man in den vergangenen Jahren gezeigt. Vor allem aber belegen die erfolgreichen Arbeiten auf dem Gebiet organischer Solarzellen, dass mit synthetischen Absorbermaterialien höhere Wirkungsgrade von mehr als zehn Prozent für die Konversion von Sonnenlicht realisierbar sind, während natürliche Photosysteme lediglich etwa ein Prozent erreichen.

Im Gegensatz zu organischen Solarzellen zur Umwandlung von Sonnenenergie in Strom steckt die direkte photokatalytische Nutzung solarer Energie in einer artifiziellen Photosynthese noch in den Kinderschuhen. Die wissenschaftlichen Fortschritte der letzten Jahre sind jedoch beachtlich. So konnte der Nachweis für die Sauerstoffbildung aus Wasser bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht für den wasseroxidierenden supramolekularen Molekülverband erbracht werden, der einen bekannten Photosensibilisator mit einem Wasseroxidationskatalysator in einem Molekül vereinigt. Analog gelang der Nachweis der photokatalytischen Wasserstoffbildung für die wasserreduzierenden supramolekularen Molekülverbände. Außer diesen supramolekularen Komplexen stehen jedoch noch eine Vielzahl anderer Materialsysteme zur Verfügung wie etwa Halbleiternanopartikel oder poröse Gerüstverbindungen. Hier hat man im Hinblick auf die photokatalytische Wasserspaltung in den vergangenen Jahren ebenfalls große Fortschritte gemacht. Die kommenden Jahre müssen nun zeigen, ob durch geeignete




Der natürliche Kohlenstoffkreislauf, bei dem Pflanzen aus Lichtenergie, Wasser und Kohlendioxid energiereiche Kohlenhydrate produzieren (grün), die dann Lebewesen im Umkehrprozess nutzen (blau). Die zusätzliche Kohlendioxidproduktion infolge Verbrennung fossiler Kohlenstoffquellen ist ebenfalls gezeigt (rot).




Teilschritte einer artifiziellen Photosynthese und der für diese erforderlichen Komponenten. Für letztere werden ausgewählte Beispiele aus aktuellen Forschungsarbeiten gezeigt. 1: Phthalocyanine; 2: Perylenbisimide, 3: Photosensibilisator; 4: Wasseroxidationskatalysator; 5: wasseroxidierender supramolekularer Molekülverband; 6: wasserreduzierender supramolekularer Molekülverband

Verknüpfung der einzelnen Komponenten eine echte artifizielle Photosynthese gelingt, bei der Wasser durch Sonnenlicht in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt wird.

10. Woche

## 8.4 Halbleiter als Photokatalysatoren

# Mit der Kraft des Lichts

**10. Woche** *Horst Kisch, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen*

Die Photosynthese der grünen Pflanzen ist die Basis menschlichen Lebens. Dabei spielt die Thylakoidmembran der Chloroplasten die Rolle eines heterogenen Photokatalysators: Sie absorbiert Sonnenlicht und ermöglicht die Reduktion von Kohlendioxid und Oxidation von Wasser. Stark vereinfachend lässt sich der Reaktionsablauf in vier Schritten zusammenfassen:

A: Photochemische Ladungstrennung.

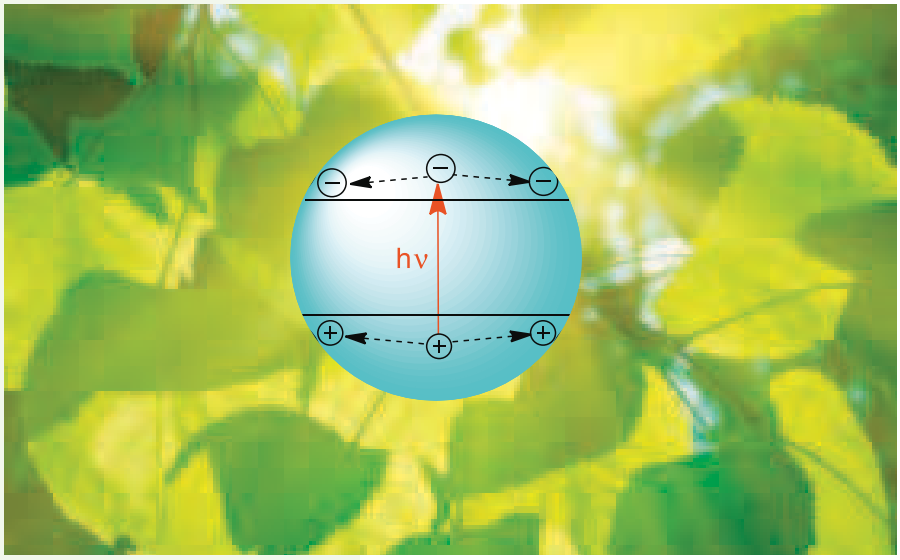
B: Ladungseinfang an den räumlich separierten Komponenten Photosystem I und II (PS I und PS II).

C: Interfacialer Elektronentransfer (IFET) mit $NADP^+$ an PS I und mit Wasser an PS II.

D: Umwandlung der primären Redoxprodukte in Kohlenhydrate und Sauerstoff durch Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsknüpfungen.

Für die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie sind die beiden ersten Schritte von entscheidender Bedeutung.

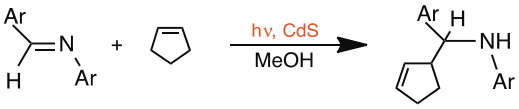
Die Photosynthese der Pflanzen ist die Basis menschlichen Lebens




In homogenen molekularen Systemen verläuft die Rekombination der im Schritt A gebildeten Ladungen gegenüber dem Ladungseinfang an redoxaktiven Zentren so schnell, dass kein Interfacialer Elektronentransfer (IFET) mit Donor- und Akzeptorsubstraten beobachtet wird. Im Gegensatz dazu ist in heterogenen Halbleiter/Lösung- und Halbleiter/Gas-Systemen die Rekombination so langsam, dass die eingefangenen Ladungen gleichzeitig beide IFET-Reaktionen eingehen können. Typische Halbleiter sind Titandioxid, Wolframtrioxid und Cadmiumsulfid. Lichtabsorption erzeugt ein Exciton, also ein Elektron im Leitungsband und ein positives Loch im Valenzband, das sehr schnell in getrennte Ladungen zerfällt. Diese rekombinieren und/oder werden an reaktiven Oberflächenzentren eingefangen, an denen ein IFET mit Donor- und Akzeptorsubstraten stattfinden kann. Wasser wird nach diesem Schema gleichzeitig zu Sauerstoff und Wasserstoff oxidiert beziehungsweise reduziert. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit befinden sich auf der Halbleiteroberfläche noch nanostrukturierte Redoxkatalysatoren. Nach diesem Prinzip liefert mit Rhodium und Chrom(III) oxid beladenes Galliumnitrid-Zinkoxid-Pulver während einer dreimonatigen solaren Belichtung etwa zehn Millimol Wasserstoff und fünf Nanomol Sauerstoff. Eine technische Anwendung erfordert aber noch wesentliche Verbesserungen der Effizienz und Stabilität des Photokatalysators.

Sind in solchen Systemen leichter oxidierbare Verbindungen anwesend, wie etwa Verunreinigungen in Luft und Wasser, werden sie vollständig abgebaut. Beispiele sind die Oxidation von Phenol zu Kohlendioxid und Wasser sowie von nitrosen Gasen zu Nitrat. Nach diesem Prinzip funktionieren luftreinigende Dispersionsfarben, Fliesen und Dachziegel. Selbst Bakterien, Viren und Krebszellen werden an photokatalytischen Oberflächen deaktiviert. Auch reaktionsträge Substrate wie Kohlendioxid und Stickstoff lassen sich in geringer Ausbeute zu Formaldehyd, Ameisensäure, Methanol, Methan oder Ammoniak reduzieren. Die auch an titandioxidhaltigem Wüstensand beobachtete Ammoniakbildung deutet darauf hin, dass in der Natur an mineralischen Oberflächen biologisch relevante Reaktionen ablaufen könnten.

Neben den obigen Aspekten eröffnet die Halbleiterphotokatalyse auch neuartige organische Synthesewege. So katalysiert Cadmiumsulfid-Pulver die Addition von cyclischen Olefinen an Imine. Die gebildeten Homoallylamine sind auf konventionellem Wege nur sehr schwer zugänglich. Sie entstehen durch selektive Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung der primär gebildeten Cyclopentenyl- und Aminobenzylradikale.




CdS-katalysierte Photoaddition von Cyclopenten an ein Imin

Diese Additionsreaktion ähnelt der natürlichen Photosynthese, in welcher durch Lichtabsorption reduzierende und oxidierende Oberflächenzentren entstehen, die schließlich unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplung organisches Material produzieren. Man kann erwarten, dass die interdisziplinäre Natur der Halbleiterphotokatalyse neue Entwicklungen auf den Gebieten der chemischen Nutzung von Sonnenenergie und der Umweltchemie stimulieren wird.

## 8.5 Solarer Wasserstoff aus Designer-Polymeren

# Vom Molekül zum Katalysator

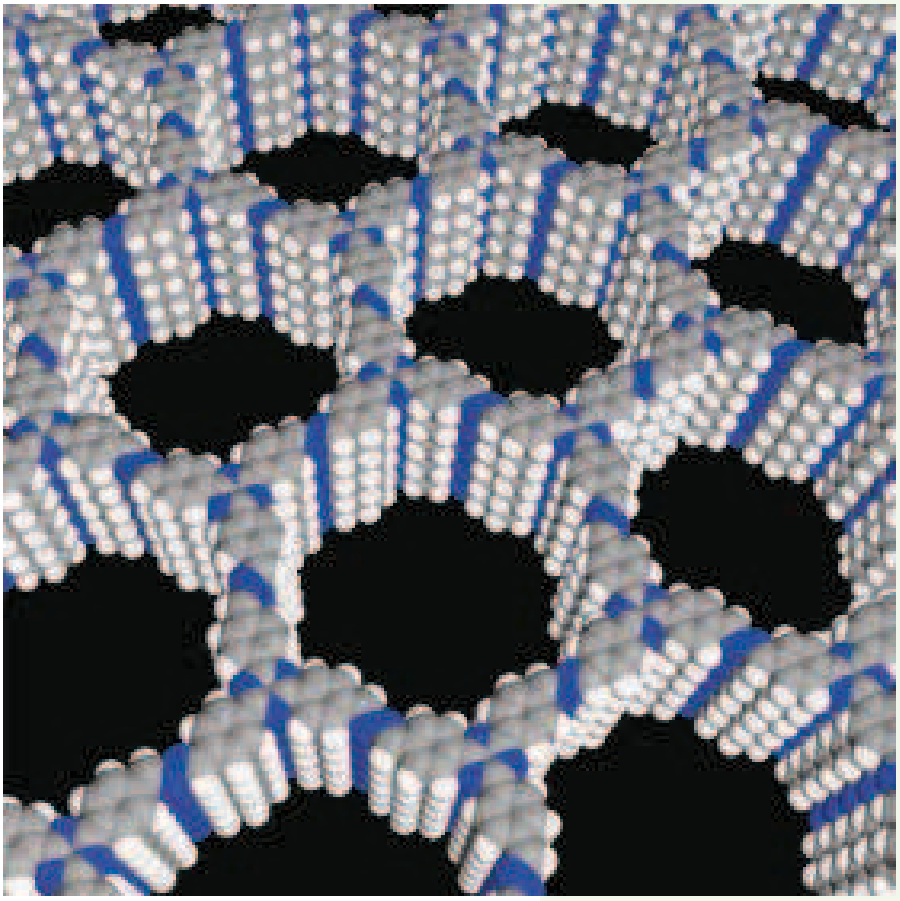
**51. Woche** *Frederik Haase, Vijay Vyas und Bettina V. Lotsch, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, sowie Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München*

Der Energiebedarf der Menschheit steigt stetig an und mit ihm die Produktion von Treibhausgasen. Die Vorkommen an fossilen Energieträgern sind dagegen endlich.

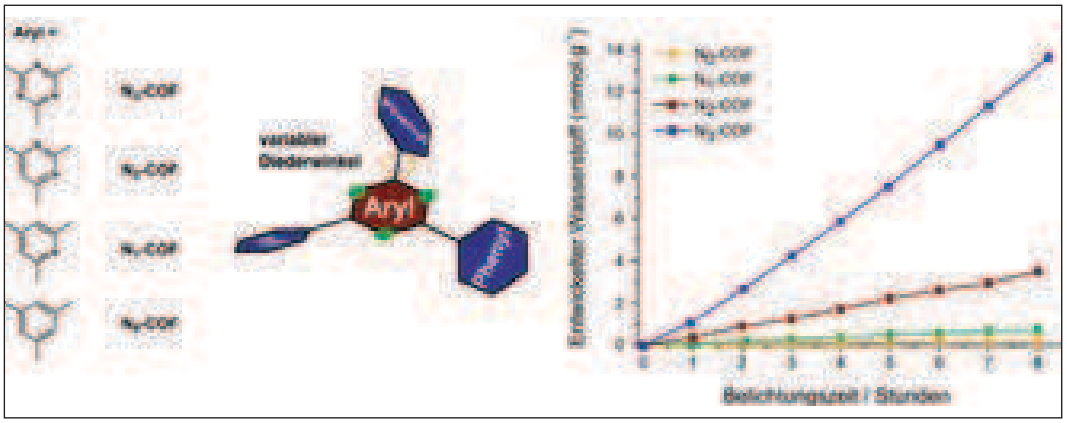
Wasser und Sonnenlicht hingegen gibt es fast unbegrenzt. Mit Hilfe der "künstlichen Photosynthese" lassen sich diese natürlichen Rohstoffe in solare Brennstoffe umwandeln, sodass effektiv die Energie der Sonne in Form von chemischer Energie nachhaltig gespeichert werden kann. Dies hat Vorteile gegenüber der Erzeugung von Strom oder Wärme aus Sonnenenergie, da sich chemische Brennstoffe leichter lagern und transportieren lassen. Ein großer Hoffnungsträger ist hierbei Wasserstoff, der sich durch seinen hohen Brennwert sowie sein klimafreundliches Verbrennungsprodukt – Wasser – auszeichnet.

Um die Energie des Sonnenlichts in chemische Energie umzuwandeln, wird ein sogenannter Photokatalysator benötigt, der in der Lage ist, Sonnenlicht zu absorbieren und Ladungsträger zu erzeugen, die für chemische Umwandlungen zur Verfügung stehen. Die Materialeigenschaften der meist anorganischen Halbleiter, die hierfür zum Einsatz kommen, lassen sich allerdings nur schwer einstellen und gezielt variieren. Das Gegenteil ist der Fall in molekularen Photokatalysatoren, die chemisch variabel, aber selten stabil sind. Eine Kombination beider Eigenschaftsprofile – die Kristallinität und Stabilität anorganischer Systeme und die molekulare „Editierbarkeit" organischer Systeme – sind in kovalenten organischen Netzwerken (COFs) möglich.

COFs sind hochporöse kristalline Festkörper, die aus molekularen Baueinheiten aufgebaut sind. Diese Materialien bilden Netzwerke aus, die in mindestens zwei



Kovalente organische Netzwerke (COFs) sind kovalent gebundene, kristalline und hochporöse Polymere, die aus molekularen Einheiten aufgebaut sind. Gezeigt sind 2-D-Schichten eines Netzwerks, die durch Stapelung einen 3-D-Festkörper bilden.




Links: Die Variation der Stickstoff-Atome im Aryl-Ring führt zu variablen Diederwinkeln in den COF-Bausteinen und damit zu unterschiedlicher Planarität des Netzwerks. Rechts: Stickstoff als molekulares Dosierventil: Mit zunehmendem Stickstoffgehalt im Netzwerk verbessert sich auch die Wasserstoffentwicklung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. (adaptiert von NPG (DOI: 10.1038/ncomms9508) lizensiert unter CC BY 4.0)

Dimensionen durch kovalente Bindungen verknüpft sind, was ihnen besondere Stabilität verleiht.

Auf dem Prinzip der gezielten Variation von Festkörpern durch organische Synthese baut unsere Studie auf, die die Möglichkeiten des „molekularen Editierens" von Festkörpern für die gezielte Einstellung der photokatalytischen Eigenschaften aufzeigt. Zunächst haben wir eine Reihe molekularer Bausteine hergestellt, aus denen wir vier strukturell verwandte COFs, basierend auf Phenyl-, Pyridin-, Pyrimidin- und Triazin-Bausteinen, synthetisiert haben, die sich lediglich in der Anzahl der Stickstoffatome im zentralen Arylring unterscheiden.

Alle COFs produzieren Wasserstoff aus Sonnenlicht in Gegenwart eines „Opferdonors" und eines Co-Katalysators. Die Raten, mit denen Wasserstoff produziert wird, unterscheiden sich jedoch dramatisch: Mit jedem eingeführten Stickstoff erhöht sich die Aktivität um den Faktor drei bis vier. Als Ursache hierfür liefern die graduell verbesserte Kristallinität und Porosität eine schlüssige Erklärung. Grund ist der Wegfall ungünstiger Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen, der zu einer zunehmenden Planarisierung der Bausteine mit steigendem Stickstoff-Gehalt führt. Auf Basis theoretischer Berechnungen konnten wir zudem zeigen, dass die stickstoffreicheren COFs intermediär auftretende negative Ladung besser zu stabilisieren vermögen, und damit die Fähigkeit zur Bildung eines Radikalanions unter Lichteinwirkung mit zunehmendem Stickstoffgehalt steigt. Dies wiederum könnte die Wasserstoffproduktion zusätzlich ankurbeln.

Vom Molekül zum Material zum Katalysator: Dieses Beispiel lässt die Bandbreite an Möglichkeiten nur erahnen, die molekulare Festkörper als Photokatalysatoren mit maßgeschneiderten optoelektronischen Eigenschaften mit sich bringen.

## 8.6 Materialien der organischen Photovoltaik auf der EXPO 2015 in Mailand

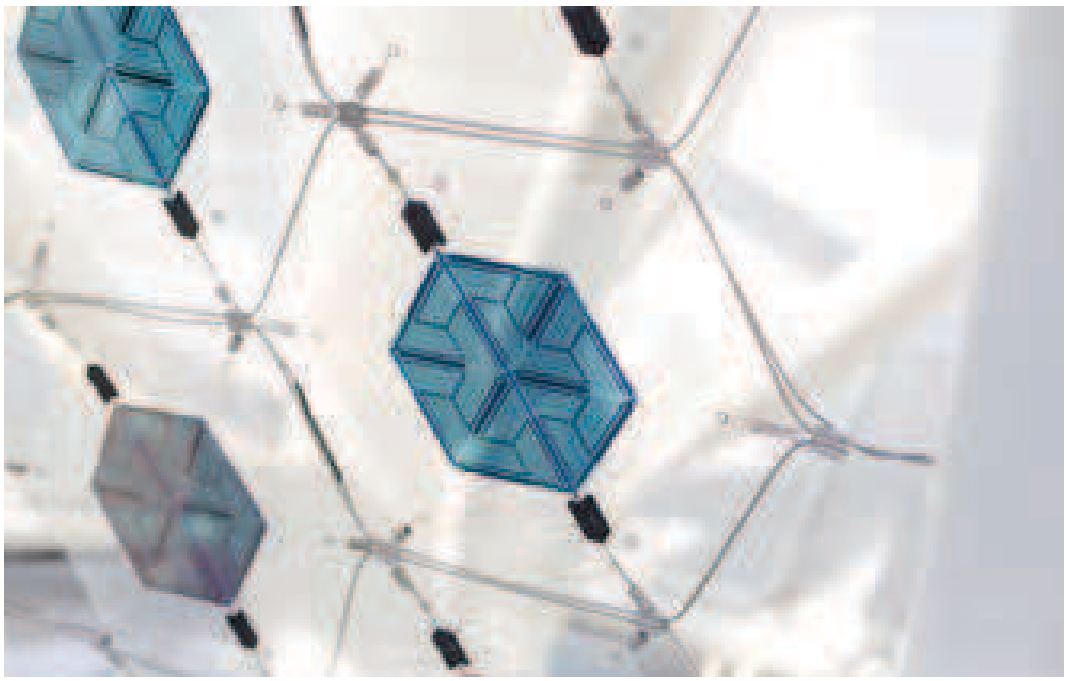
# Grüne Energie aus blauen Sechsecken

**21. Woche** *Judith Rahner, Merck, Darmstadt*

Der Deutsche Pavillon bei der EXPO 2015 in Mailand integrierte eine neue Solarzellentechnologie in die Architektur: die flexible organische Photovoltaik (OPV). Besucher konnten bei der letztjährigen Weltausstellung die energieeffizienten Module integriert in stilisierten Bäumen, den sogenannten Solarbäumen, erleben.

Die futuristischen Pflanzen waren ein zentrales Gestaltungselement des Deutschen Pavillons und verkörperten das Pavillonthema „Fields of Ideas". Die Strom produzierenden sechseckigen OPV-Module in den Solarbäumen entstehen mit druckfertigen Formulierungen moderner Hochleistungspolymere. Ihre blaue Farbe geht auf die eingesetzten Materialien zurück. Sie konvertieren das einfallende Licht in Ladungsträger, die gesammelt werden können, um Elektrizität zu erzeugen. Das integrierte OPV-System wurde von der Arbeitsgemeinschaft Organische Photovoltaik mit Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung realisiert.

Diese Zukunftstechnologie hat in Mailand viel Aufmerksamkeit bekommen. „Die

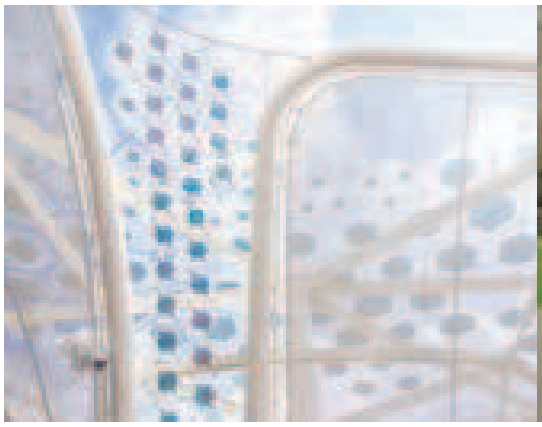


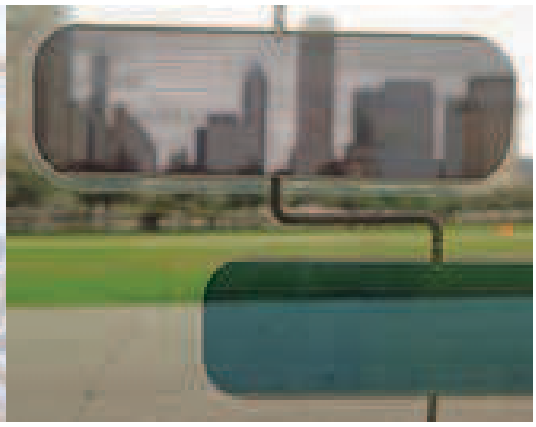
Moderne gedruckte Hochleistungspolymere von Merck sorgten für die Stromproduktion der futuristischen Solarbäume des Deutschen Pavillons

Organische Photovoltaik ist eine unserer wichtigsten Wachstumsplattformen, wo wir innovative Materialien für die kostengünstige Produktion flexibler gedruckter Solarzellen entwickeln. Diese Solarzellen sind nicht nur effizient und langlebig, sondern auch ästhetisch für Architekturanwendungen. Die Solarbäume auf der Expo in Mailand waren ein gutes Beispiel dafür, wie diese Eigenschaften Architekten inspirieren können, intelligente Gebäude mit energieproduzierenden Fassaden zu konzipieren," so Brian Daniels, Leiter der Geschäftseinheit Advanced Technologies von Merck. OPV hat das Potenzial, das moderne Stadtleben zu verändern, denn mit OPV lassen sich kleine Solaranlagen in jedes Gebäude integrieren.

Folien mit organischer Photovoltaik haben im Vergleich zu klassischen Siliziumzellen einige Vorteile. Photoaktive organische Materialien werden hauchdünn auf transparente Kunststofffolien gedruckt. Die für den Druck verwendeten patentierten Spezialtinten setzen sich aus formulierten Materialmischungen zusammen, die – nachdem sie beschichtet wurden – Strom produzieren, wenn sie Licht ausgesetzt werden. Kernbestandteil dieser Spezialtinten sind konjugierte Polymere, die für die Lichtabsorption verantwortlich sind. Da ihr Absorptionskoeffizient sehr hoch ist, sind – anders als bei kristallinen Siliziumsolarzellen – schon Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern ausreichend, um das Licht einzusammeln. Die geringe Schichtdicke sorgt dafür, dass der Grad der Transparenz je nach Kundenwunsch eingestellt werden kann.

Mit dieser Technologie sind leichte und flexible semi-transparente Module möglich. Allein in Deutschland könnten je nach Schätzung rund zwei bis drei Milliarden Quadratmeter Fassaden und Dächer für den Ausbau





Farbige Solarpaneele schaffen für Architekten neue Perspektiven im Gebäudedesign.

mit solchen Solarpaneelen genutzt werden. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist, dass die Module eine relativ konstante Leistung erbringen, beispielsweise auch bei wolkigem Wetter oder künstlichem Licht. Sie lassen sich zudem in verschieden Farben herstellen und können so der Umgebung angepasst werden. Vor kurzem kamen die ersten grauen Module auf den Markt, die aus Sicht von Architekten den Einsatz im Gebäudedesign erheblich steigern werden. Ebenfalls vorteilhaft ist die kostengünstige Herstellung der OPV-Module. Da diese Polymermaterialien als flüssige Lösungen verarbeitet werden können, eignen sie sich für eine Vielzahl von Druckverfahren: Spin Coating, Inkjet-Druck oder Rolle-zu-Rolle-Verfahren wie Tief- und Flexodruck. Zudem können die Materialien von Merck ohne Effizienzeinbußen der Solarzelle aus halogenfreien Lösungsmitteln prozessiert werden. Dies minimiert die Umweltbelastung bei deren Herstellung und entspricht somit der Idee von grüner Energieerzeugung.

## 8.7 Intramolekulare Singulett-Spaltung

# Aus eins mach zwei

**34. Woche** *Dirk M. Guldi und Johannes Zirzlmeier, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen*

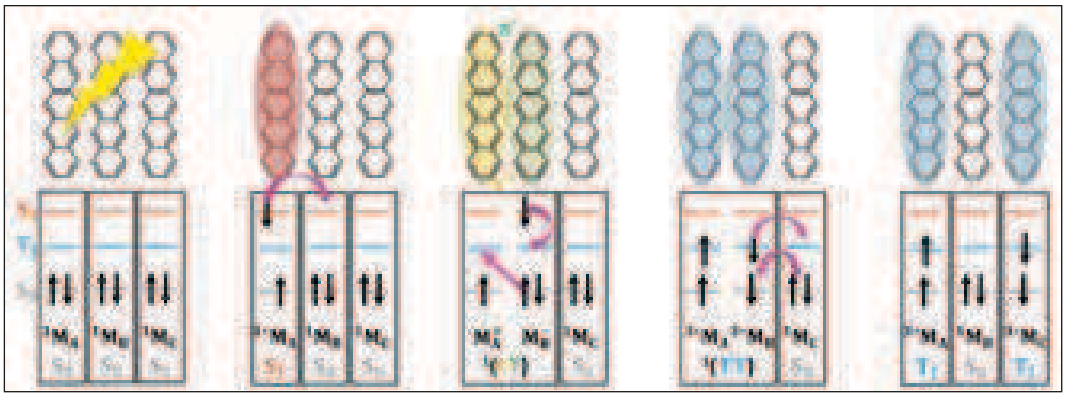
Kann man die Menge an Strom aus Solarzellen drastisch erhöhen? Gerade im Hinblick auf den Energiewandel gewinnt diese Fragestellung zunehmend an Bedeutung. Betrachtet man die Effizienz von Solarzellen, so existiert hier ein natürliches Maximum, das nicht übertroffen werden kann. Dieses theoretische Limit liegt bei etwa 33 Prozent. Es existiert jedoch ein Prozess, durch den sich diese physikalische Grenze bis zu einer Effizienz von 44 Prozent verschieben lässt – die Singulett-Spaltung (engl.: Singlet Fission).

### Die Singulett-Spaltung

Trifft ein Lichtteilchen auf ein Molekül, dann hebt es in diesem ein Elektron auf ein höheres Energieniveau. Dieser Zustand heißt „Singulett-Exziton". Auf dem Weg zurück in seinen niedrigeren Energiezustand kann das Elektron über einen äußeren Stromkreis abgeführt werden – es entsteht elektrischer Strom. In einigen Fällen ist es möglich, dass ein Molekül seine überschüssige Energie benutzt, um ein zweites Molekül in einen angeregten Zustand zu versetzen, beispielsweise Pentacen. Im Anschluss an diesen Prozess befindet sich dann je ein Elektron in den beiden Molekülen auf einem höheren Energieniveau. Diese Zustände heißen „Triplett-Exzitonen". Insgesamt erzeugt ein Lichtteilchen also zwei angeregte Elektronen, die sich wiederum zur Erzeugung von elektrischem Strom verwenden lassen: aus eins mach zwei.

### Pentacen Dimere

Eine Voraussetzung für das Auftreten von Singulett-Spaltung ist eine ausreichende räumliche Nähe beider am Prozess beteiligter Moleküle. Eine Möglichkeit hierzu ist die kovalente Verknüpfung von zwei Pentacen-Einheiten. Dieses Konzept hat zwei Vorteile: Einerseits wird auch bei niedrigen Konzentrationen in Lösung eine ausreichende elektronische Kopplung zwischen den zwei Molekülen gewährleistet. Andererseits lassen sich durch die Wahl geeigneter Brücken zwischen den Einzelmolekülen gezielt bestimmte Parameter verändern. So kann man zum Beispiel die räumliche Orientierung der Pentacene steuern. Außerdem ist sowohl eine konjugierte als auch nicht-konjugierte Verknüpfung der Moleküle möglich,



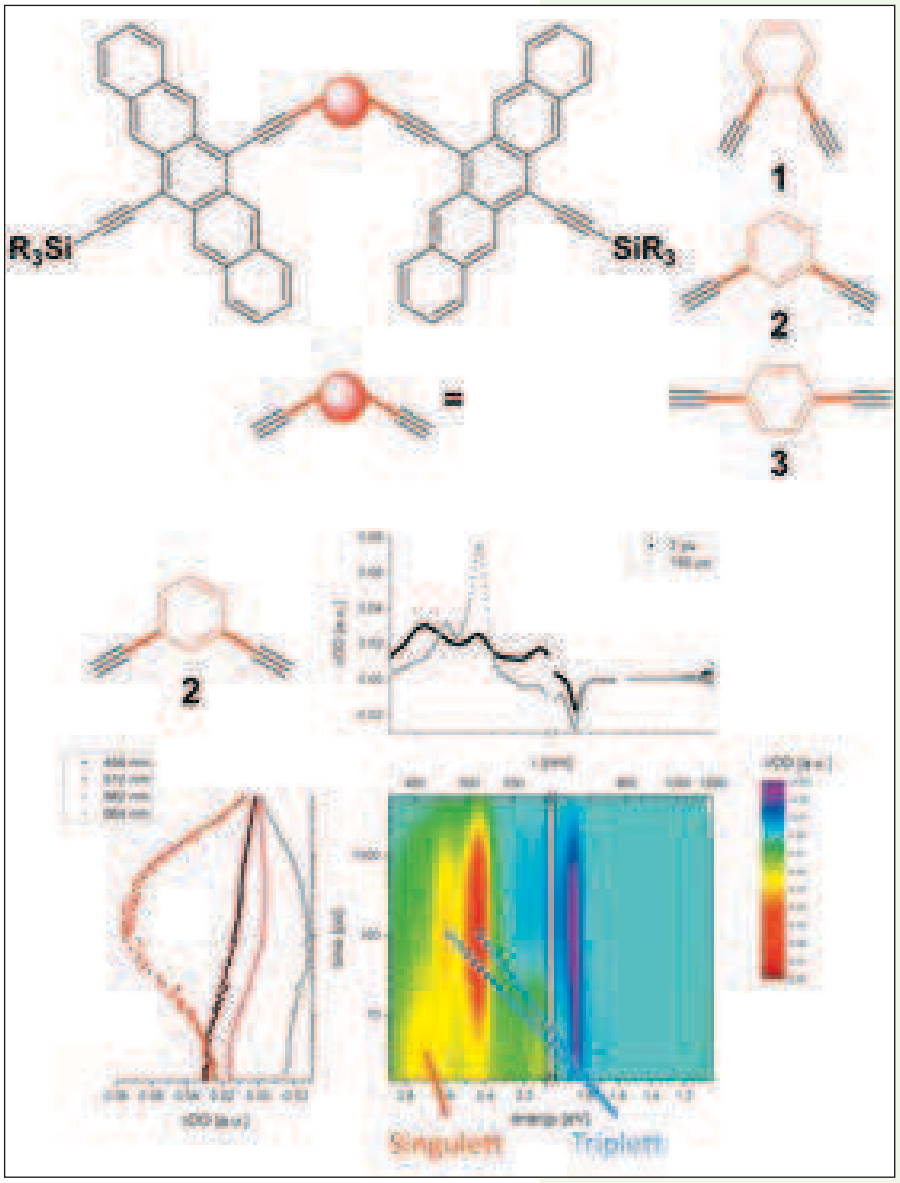
Schematische Darstellung der Singulett-Spaltung

was einen zusätzlichen Einfluss auf die elektronische Kommunikation mit sich bringt.

### Singlet Fission

Um die verschiedenen Dimere auf ihr Potenzial hinsichtlich Singlet Fission zu untersuchen, haben wir unter anderem die Methode der transienten Absorptionsspektroskopie eingesetzt. Hiermit ist es möglich, den Deaktivierungsprozess von elektronisch angeregten Molekülen und dessen Dynamik gezielt zu verfolgen. Außerdem besteht die Möglichkeit, die entstehenden Triplett-Exzitonen zu quantifizieren und Aussagen über die Effizienz des Prozesses zu treffen. Die, im Vergleich zum Festkörper, relativ langsamen Dynamiken ermöglichen es zudem, den zugrundeliegenden Mechanismus der Singulett-Spaltung besser zu verstehen. Im konkreten Fall ergibt die Analyse dabei eine Ausbeute von etwa 160 Prozent Triplett-Exzitonen. Pro absorbiertem Photon entstehen demnach 1,6 Triplett Zustände. Zudem liefern die Experimente Hinweise auf die Beteiligung eines polarisierten Übergangszustands, was maßgeblich zur Aufklärung des Mechanismus beitragen kann.

Die Zusammenarbeit von Synthese, physikalischer Chemie, experimenteller Physik sowie theoretischer Physik trägt zum grundlegenden Verständnis des gesamten Prozesses bei, was auf dem noch langen Weg zu effizienteren, auf Singlet Fission basierenden Solarzellen unerlässlich ist.




Oben: Überblick der untersuchten Pentacen-Dimere. Unten: Transiente Absorptionsspektren des Pentacen-Dimers (2)

GDCh

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Systemanforderungen:

CD-ROM Laufwerk
PDF-Reader (z.B. Adobe Acrobat Reader)
Internetzugang für externe Links

Benutzung der CD:

CD in das CD-ROM Laufwerk einlegen. Die CD startet automatisch. Mit der Maus navigieren Sie bequem durch die Menüs. Sollte die CD nicht automatisch starten, gehen Sie wie folgt vor:

Öffnen Sie den Arbeitsplatz (bzw. „Computer“ unter Windows Vista und Windows 7 oder „Dieser PC“ unter Windows 8.1 und Windows 10) -Klicken Sie mit der rechten Maustaste auf das CD-ROM Laufwerk und wählen Sie anschließend Launch Disc.

Alternativ klicken Sie mit der rechten Maustaste auf das CD-ROM Laufwerk und wählen Öffnen. Im Ordner .autorun befindet sich die ausführbare Datei (.exe) autorun. Durch einen Doppelklick auf diese Datei startet das CD-Menü.

Die CD enthält Langfassungen der Beiträge dieser HighChem-Ausgabe nach Wochen geordnet, so wie sie auch im Internet unter www.aktuelle-wochenschau.de (Archiv) zu finden sind. Zudem finden Sie Informationen zur GDCh, zur Fachgruppe Photochemie und zur Fachgruppe Chemieunterricht. Wenn Sie Interesse an einer Mitgliedschaft in der GDCh haben, hält die CD auch ein Antragsformular für Sie bereit.

GDCh

Gesellschaft Deutscher Chemiker

ISBN 978-3-936028-95-9