

# DIE KLEINSTEN SCHALTER DER WELT

Manche Moleküle ändern ihre Form, wenn sie mit Licht einer dafür geeigneten Wellenlänge bestrahlt werden. Dieser Schaltvorgang bietet großes Potential für die Biomedizin oder die Nanotechnologie.

Fällt Licht in unser Auge, dann löst es in den Stäbchenzellen der Netzhaut einen blitzschnellen Schaltvorgang aus: Das Sehprotein Rhodopsin enthält ein winziges Molekül, das seine Form verändert, wenn es mit Licht bestrahlt wird. Darauf folgt eine Reihe von Reaktionen, die unserem Gehirn schließlich „hell“ melden.

Schalter nutzbar. Mit dem Schaltvorgang können beispielsweise Reaktionen in Gang gesetzt (so wie der Lichtreiz im Auge) oder mit der Schaltposition potenziell Daten gespeichert werden. Aufgrund ihrer geringen Größe könnten solche Fotoschalter in der Biomedizin, Arzneimittelherstellung oder Nanotechnologie genutzt werden.



Dass wir Lichtreize wahrnehmen können, liegt an dem Sehprotein Rhodopsin in den Stäbchenzellen der Netzhaut.

Ein Molekül kann seine Form dann verändern, wenn chemische Verbindungen aus den gleichen Atomen mehr als eine mögliche Anordnung im Raum einnehmen können. Besitzen Verbindungen eine gleiche Anzahl, aber unterschiedliche Form der Anordnung der Atome, nennt man sie Isomere.

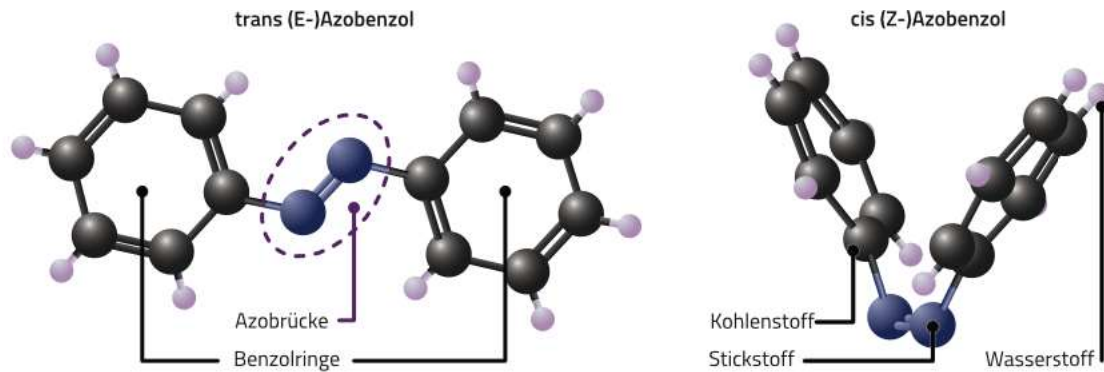
Bei einigen Molekülen lässt sich zwischen verschiedenen Isomeren hin- und herschalten. Wenn die dafür benötigte Anregung durch Licht erfolgt, sind sie als sogenannte photochrome molekulare

## LANGGESTRECKT ODER GEWINKELT

Ein typischer molekularer Schalter, der auf Licht reagiert, ist Azobenzol. Es besteht aus einer sogenannten Azobrücke – zwei doppelt aneinander gebundenen Stickstoffatomen – und zwei gleichartigen Ringen aus Kohlenstoff mit Wasserstoff. Je nachdem, wie diese Ringe räumlich um die Azobrücke herum angeordnet sind, absorbiert Azobenzol entweder grünes oder blaues Licht. Dieses Licht wiederum ändert die Anordnung des Azobenzols so, dass es in den jeweils anderen Zustand wechseln kann. Es lässt sich damit also prinzipiell als optischer Schalter einsetzen.

zipiell als optischer Schalter einsetzen.

In der trans- oder E(ntgegen)-Geometrie befinden sich die Atomgruppen auf unterschiedlichen Seiten der Azobrücke und formen ein langgestrecktes Molekül, in der gewinkelten cis- oder Z(usammen)-Geometrie befinden sie sich auf der gleichen Seite der Brücke. Diese unterschiedlichen Anordnungen sind energetisch allerdings nicht gleichwertig: Da die ringförmigen Atomgruppen sich in der langgestreckten E-Konfiguration weni-



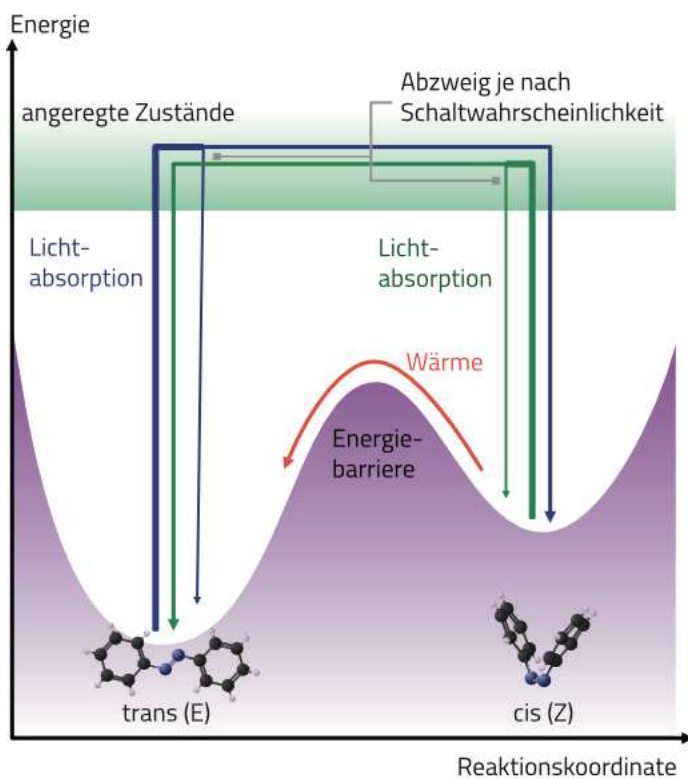
Azobenzol besteht aus zwei doppelt aneinandergelagerten Stickstoffatomen und jeweils zwei Ringen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. In der trans (E)-Geometrie liegen diese linear angeordnet, bei der cis (Z)-Geometrie in einer V-Anordnung, weshalb das gesamte Molekül eine gewinkelte Form einnimmt.

ger in die Quere kommen und sich weniger abstoßen, ist die E-Konfiguration stabiler, also energetisch günstiger als die Z-Konfiguration.

Der Weg von der einen in die andere Geometrie führt über einen angeregten elektronischen Zustand durch Absorption eines Lichtteilchens. Von diesem Anregungszustand aus kann das Molekül in eine der beiden Geometrien schalten. Eine elektronische Anregung löst also nicht in jedem Fall einen Schaltvorgang aus, sondern nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit. Je höher diese Wahrscheinlichkeit, desto größer ist der Anteil

*Azobenzol ist die einfachste Variante einer lichtschtaltbaren Azoverbindung. Es gibt noch viele weitere, die sich hinsichtlich der um die Stickstoffbrücke angeordneten Atomgruppen unterscheiden. Sind die Atomgruppen ringförmig (aromatisch), spricht man von einer Arylgruppe.*

der Lichtteilchen, die tatsächlich jeweils einen Schaltvorgang auslösen. Diese sogenannte Quantenausbeute ist demnach ein Maß für die Zuverlässigkeit des Schalters. Technisch wünschenswert sind dabei natürlich Schalter, bei denen jeder angestoßene Schaltvorgang auch wirklich ein Umschalten bewirkt.



Der Weg von einer Geometrie in die andere erfolgt bei Azobenzol über die Absorption von Licht und die dadurch ausgelöste elektronische Anregung. Durch Wärmezufuhr kann ein Molekül aus der höherenergetischen Z-Konfiguration in die energetisch günstigere E-Konfiguration „zurückfallen“.

Auch die Schnelligkeit der Reaktion spielt dabei eine Rolle: Je schneller ein Molekül aus der Anregung in die jeweils andere Konfiguration schaltet, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass konkurrierende Prozesse auftreten, die deutlich langsamer sind – wie etwa Fluoreszenz, durch die das Molekül seine Anregungsenergie durch die Abstrahlung von Licht wieder verliert. Darüber hinaus ist eine wichtige Frage, wie lange das Molekül in dem geschalteten Zustand verweilt, bevor es mithilfe von Wärmeenergie quasi von allein in die energetisch günstigere Konfiguration zurückschaltet. Denn wie lange die Schaltung anhält – also die „Lebensdauer“ des Schaltzustands – ist für potenzielle Anwendungen wie Datenspeicherung relevant: Eine hohe thermische Stabilität sorgt dann für eine längere Speicherdauer: Die Energiebarriere (Abb. links) ist dann größer.

*Fluoreszenz ist die spontane Emission von Licht durch ein zuvor optisch angeregtes Molekül, wobei die emittierten Lichtteilchen in der Regel weniger Energie haben als diejenigen, die zur Anregung geführt haben.*



Die beiden rechten Boxen (OPAs) fungieren als Quelle für die ultrakurzen Pulse. Das räumliche und zeitliche Zusammenführen der Pulse in der Flussküvette erfolgt im hinteren Bereich des Setups.

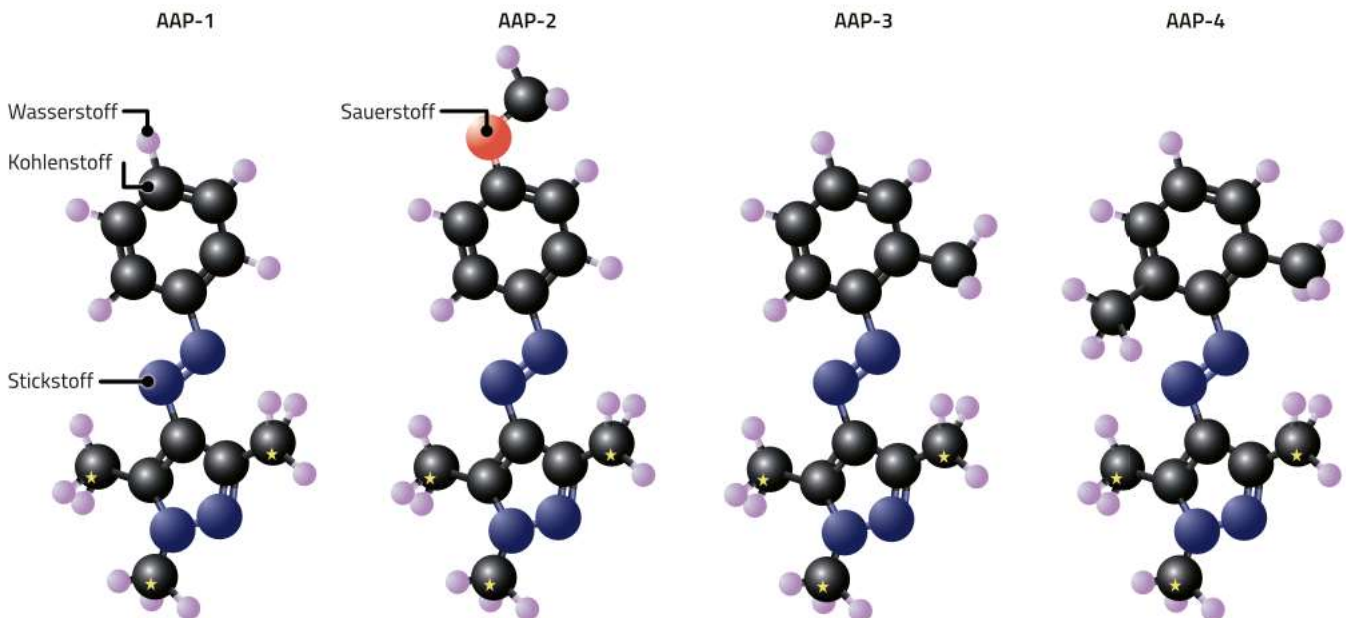
### MOLEKÜLE IM LICHTSTRAHL

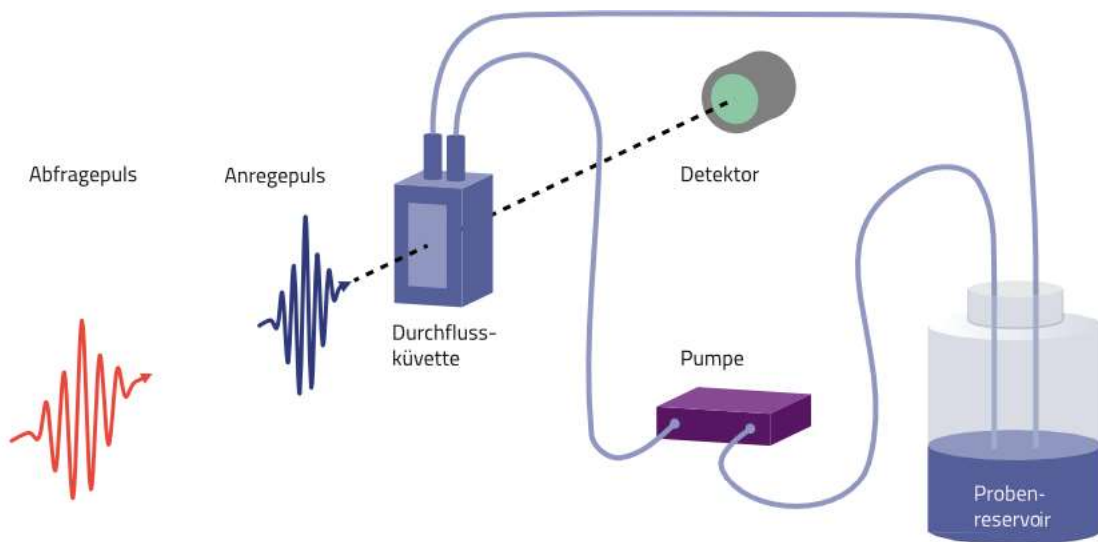
Wir haben eine Gruppe von molekularen Schaltern untersucht, die potenziell noch zuverlässiger sind als das bislang oft genutzte Azobenzol: Arylazopyrazole (AAPs). Sie sind rund um die Azobrücke etwas anders aufgebaut, es gibt sie aber auch in planaren und verdrehten Konfigurationen. Einige dieser AAPs schalten je nach Typ in beide Richtungen sehr zuverlässig und weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Wie genau der Schaltvor-

gang jedoch aussieht, war bislang noch nicht bekannt. In einem Anrege-Abfrage-Experiment haben wir diesen Vorgang bei vier AAPs genauer untersucht – zwei davon hatten im niedrigerenergetischen (E-)Zustand eine ebene Geometrie (AAP-1 und AAP-2), zwei davon waren bereits in der E-Konfiguration leicht verdreht (AAP-3 und AAP-4).

Wir haben die verschiedenen AAPs jeweils in einer Flüssigkeit gelöst und zunächst mithilfe eines Spektrometers ihre Absorptionseigenschaften

Die vier untersuchten AAPs unterscheiden sich minimal in ihrer Zusammensetzung und damit auch in der räumlichen Anordnung der Atome. Eine Seitenkette, die bei allen vier gleich ist, ist hier überall verkürzt als Methylgruppe, also ein Kohlenstoffatom (★) mit drei Wasserstoffatomen, dargestellt.





Messaufbau: Die Probe zirkuliert in einem Durchflusssystem. Währenddessen wird die Probe mit Lichtpulsen angeregt und abgefragt.

vermessen: einmal ohne sie vorher zu beleuchten und jeweils einmal nach einstündiger Bestrahlung mit blauem beziehungsweise grünem Licht. Hier zeigte sich bereits, dass die Moleküle in der Situation ohne Lichteinfluss eher die E-Konfiguration bevorzugen. Bestrahlt man sie vorher mit grünem Licht, liegen sie noch zuverlässiger in der E-Geometrie vor. Bestrahlt man sie aber mit blauem Licht, so schalten sie zuverlässig in die Z-Konfiguration, wodurch sich ihre Absorptionseigenschaften ändern.

Durch die Bestrahlung mit blauem beziehungsweise grünem Licht konnten wir die Moleküle also in den gewünschten Ausgangszustand versetzen. Für die zeitaufgelösten Messungen ließen wir die Probe in einem Durchflusssystem zirkulieren, um zu gewährleisten, dass wir wirklich die Dynamik von Molekülen aus dem Ausgangszustand bestimmen und nicht die von Molekülen, die sich durch die für das Experiment genutzten Lichtpulse bereits verändert hatten.

### KOMBINATION DER BESTEN EIGENSCHAFTEN

Die in der Durchflussküvette befindliche Probe wurde jeweils mit einem UV-Laserpuls angeregt und mit sichtbarem Licht in einem schmalen Spektralbereich ( $650 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ ) abgefragt. Damit konnten wir genau verfolgen, wie sich die Absorptionseigenschaften mit der Zeit änderten. Das Ergebnis: Die Dynamik der meisten der untersuchten AAPs war der von Azobenzol recht ähnlich. Auffällig war aber zum einen die hohe Zuverlässigkeit, mit der AAP-2 geschaltet wurde, zum anderen war das von vorneherein verwirbelte AAP-4 auffällig schneller als die anderen Moleküle und auch deutlich schneller als Azobenzol. Eine Aufgabe für die synthetische Chemie wäre demzufolge, ein AAP herzustellen, welches diese beiden Eigenschaften vereint – um so einen der kleinsten, schnellsten und zuverlässigsten Fotoschalter der Welt zu ermöglichen.

Projektleitung: Sebastian Schlücker



### LICHTEMPFLINDLICHE SEIFE

Um Dreck und Fett von unseren Händen zu waschen, benutzen wir Seife. Dass diese Verschmutzungen beseitigen kann, die Wasser allein nicht löst, liegt an den Tensiden: Sie haben eine wasseranziehende und eine wasserabweisende, fettanziehende Seite, wobei letztere die Schmutzpartikel an sich bindet und die erste die Löslichkeit in Wasser gewährleistet. Forschende aus Großbritannien und Schweden haben gezeigt, dass sich ein bestimmtes Tensid durch Licht steuern lässt. Diese Eigenschaft ist den enthaltenen Arylazopyrazolen zu verdanken, da diese bei Lichteinfall ihre Form und damit die Durchlässigkeit des Tensids verändern.