

Zeolithkristalle «managen» Lichtenergie

Die Equipe von Professor Gion Calzaferri an der Universität Bern synthetisiert spezielle Zeolithkristalle, die Lichtenergie aufnehmen, speichern und gezielt an den Ort ihrer Verwendung bringen. Das Projekt ist Teil des Nationalen Forschungsprogramms (NFP 47) für supramolekulare funktionale Materialien des Schweizerischen Nationalfonds, in dem Forscher wirtschaftlich interessante Funktionen supramolekularer Einheiten ergründen.

ELSBETH HEINZELMANN

In supramolekularen Systemen schlummert ein wirtschaftlich noch unausgeschöpftes Potenzial für die Synthese neuer Materialien. Durch das Zusammenfügen bestimmter Moleküle lassen sich gezielt Funktionen hoher Komplexität realisieren, in manchen Fällen sogar regelrechte «Maschinen» im Miniformat erbauen. Ein Beispiel für die komplexe Funktionalität supramolekularer Strukturen liefern die Zeolithkristalle, die Forscher an der Universität Bern für das «Management» von Lichtenergie züchten.

Eigenschaften der Moleküle nutzen

Die Idee von Gion Calzaferri, Professor am Departement für Chemie und Biochemie, war es, analog der Fotosynthese in der Natur, die fotosensiblen Antennen grüner Pflanzen im Labor nachzubilden. Als «Wirtmaterial» für seine photonischen Antennen dienen Zeolithe, hexagonale Kristalle von 30 bis 3000 nm Länge und einem Durchmesser von 600 nm (1 nm entspricht 1 Millionstel mm). Jeder Kristall weist ein Bündel von rund 100 000 eindimensionalen Kanälen auf, die parallel zur Achse des Kristalls verlaufen. Die Rolle der Gäste spielen hoch fluoreszierende Farbmoleküle. Sie können in diese

Kanäle schlüpfen, aber wegen der geometrischen Begrenzung elektronisch nicht miteinander «wechselwirken». Das auf den Kristall fallende Licht wird absorbiert und die Energie von den Farbstoffmolekülen im Innern der Röhren zur Stelle transportiert, wo sie benötigt wird. Das Syntheseprinzip basiert auf der Tatsache, dass Moleküle in individuelle Kanäle diffundieren, also die Zeolithkristalle im Prinzip auf demselben Weg auch wieder verlassen können.

In einer ersten Phase war der Energietransport auf die Kristallstruktur beschränkt. «Es müsste doch gelingen, die aufgefangene

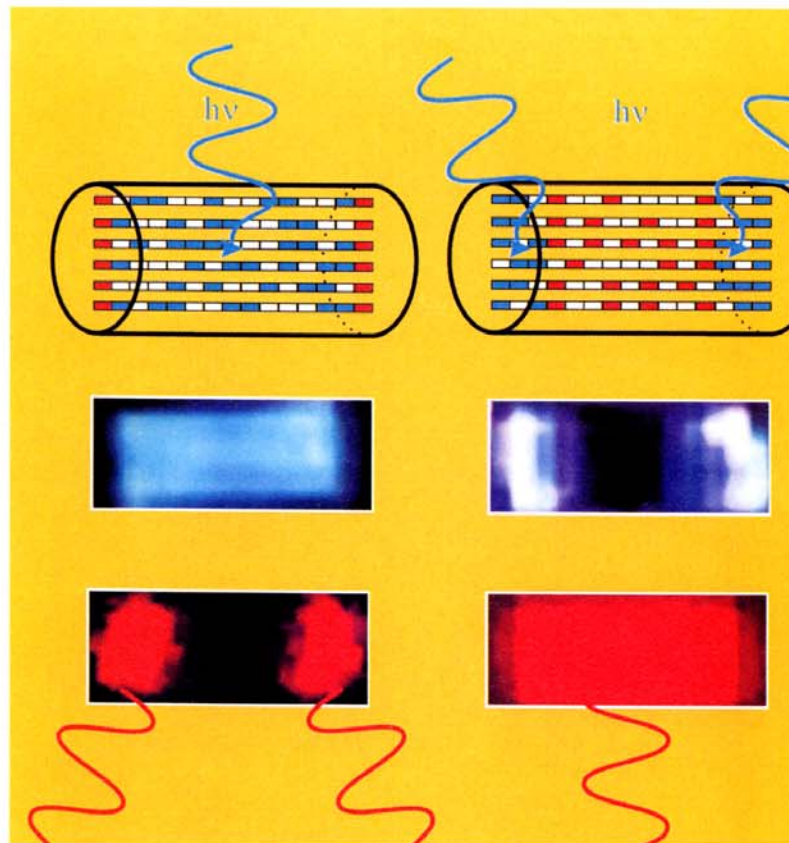
Energie aus dem Kristall herauszuführen, oder umgekehrt, Energie von aussen in die farbbeladenen Zeolithkristalle einzubringen», überlegte sich Gion Calzaferri. Er löste dieses Injektor/Rezeptor-Problem mit einem raffinierten Trick, den so genannten Stopcock-Molekülen. Diese müssen wir uns als eine Art Verschlusspfropfen denken, ähnlich jenen einer Champagnerflasche: Während sich das schlanke Teil (label) des Moleküls in die Kanälchen einführen lässt, verschliesst der dicke Kopf die Öffnung. Das Label und der Kopf sind über einen flexiblen, inerten Distanzhalter (Spacer) verbunden.



Gion Calzaferri zeigt das aus Teflon konstruierte Reaktionsgefäss für die Synthese von Zeolith L. (Foto: E. Heinzelmann)

Zeolithkristalle, gemessen im optischen Mikroskop, gezeigt unter spezifischer Anregung des blau lumineszierenden Farbstoffs. Die beiden blauen Bilder entstehen durch Herausfiltern der roten Lumineszenz. In den Bildern mit roter Lumineszenz wurde der blaue Anteil herausgefiltert. Die optischen Mikroskopiebilder zeigen, dass der oben skizzierte räumliche Aufbau im Experiment sichtbar wird (a) und, dass rote Lumineszenz nach Anregung des blauen Farbstoffs und nachfolgender Energieübertragung (von den Blauen auf die Roten) sichtbar wird (b).

(alle Grafiken: Universität Bern)

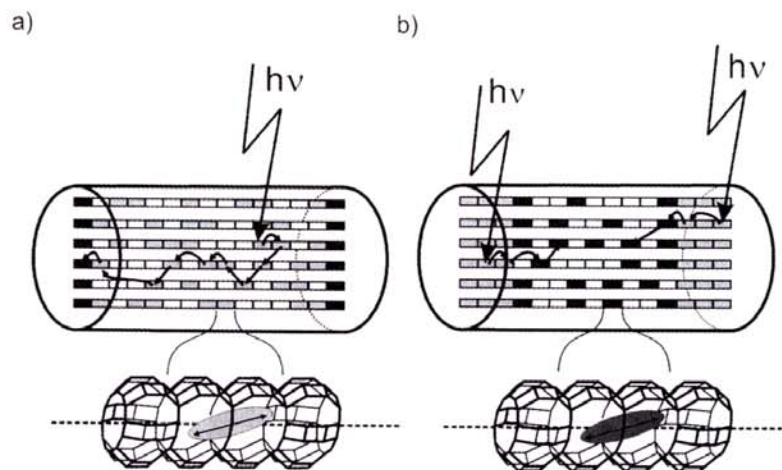


Diese «Stopcocks» dienen als Brücken zwischen den Farbmolekülen im Innern der Kanäle und der Aussenwelt. Sie können beliebig Lichtenergie auf der externen Oberfläche auffangen oder diese in die farb beladenen Zeolithkristalle injizieren.

Innovative Ideen gefragt

Moleküle mit dieser Brückenfunktion zu konzipieren, ist selbst für gewiefte Chemiker kein leichtes Unterfangen. «Ausschlaggebend ist, mit geringen Konzentrationen zu arbeiten, da sonst die Verschlussmoleküle abwandern, was die Leistung des Systems stark beeinträchtigt», erklärt Gion Calzaferri, der in der Pharmaforschung der Basler Chemie Einblick in die Industrielwelt genommen hatte. «Eine weitere Knacknuss ist es, das System mit einem anderen Objekt zusammenzubringen, beispielsweise fotoleitenden Polymeren, Halbleitern und molekular organisierten Objekten.

In den bisherigen Arbeiten entstanden Antennensysteme symmetrischer Ausrichtung. Sie bewirken, dass die absorbierte Energie gleichzeitig an beide Seiten der Antennen geleitet wird. Um jedoch die Leistung zu bündeln, sollte nur ein Ende des Kristalls mit dem Halbleiter



Glossar

LPhotonische Antennen = Eine organisierte Multikomponenten-Anordnung, in der verschiedene Chromophore – Farbträger – das einfallende Licht absorbieren und die Anregungsenergie zu einer gemeinsamen Empfängerkomponente kanalisieren

Zeolith = natürliche oder synthetisierte kristalline und hydratisierte Alumosilikate. Der Schwede Baron Axel Cronstedt entdeckte 1756, dass das Mineral beim Erhitzen zu brodeln anfängt, deshalb der Name Zeolith, vom griechischen Wort «zein» (ich siede) und «lithos» (Stein). Künstliche Zeolithe kommen heute als molekulare Siebe in verschiedenen Bereichen zum Einsatz

verbunden sein, damit die Energie in eine einzige Richtung fliesst. Hierzu heisst es, asymmetrische Röhren synthetisieren. An dieser Problemstellung arbeitet der Berner Professor mit Forscherkollegen an den Universitäten Arizona und Kyoto. Ebenso untersucht wird das Thema in zwei der vier Doktorarbeiten, die im Rahmen dieses Nationalfondsprojektes entstehen.

Kristalle mit vielfältigen Anwendungen

Die wissenschaftliche Herausforderung ist beachtlich, denn solche Mini-Zeolithkristalle könnten bisher nicht denkbare Anwendungen erschliessen. Für den Grundlagenforscher sind die Nanokristalle zuerst einmal ein ideales Werkzeug, um den Transport und die Wanderung von Energie zu studieren. Die Farbmoleküle eignen sich ideal für solche Beobachtungen. So sind die grünen Pyronine-Moleküle klein genug, um in die Zeolithkanäle zu schlüpfen, während die roten (BODIPY TRX-SE) dazu viel zu gross sind. Das bedeutet, dass unter dem Fluoreszenzmikroskop der Trans-

Ein Programm erforscht Funktionsweisen supramolekularer Strukturen

Im April 2000 lancierte der Schweizerische Nationalfonds das NFP 47 für supramolekulare funktionale Materialien. Das mit einem Rahmenkredit von 15 Mio Franken dotierte Programm fördert die anwendungsorientierte Entwicklung und Herstellung neuer molekularer Funktionseinheiten und supramolekularer, funktionaler Materialien. Diese Materialien mit massgeschneiderten spezifischen Funktionen und Eigenschaften bilden den Grundstein für Schlüsseltechnologien der Zukunft. Der Schwerpunkt des NFP 47 liegt auf praxisorientierten Projekten mit interdisziplinären Forschungsansätzen auf nationaler und internationaler Ebene. Im Frühjahr 2003 soll die zweite Phase starten, vor allem für anwendungsorientierte Projekte, die bis Frühling 2005 dauert.

Präsident der Leitungsgruppe: Professor Andreas Ludi, Universität Bern

Informationen: Dr. Stefan Husi, SNF Bern, shusi@snf.c

fer von den grünen, im Zeolith steckenden Molekülen zu den roten, auf der Aussenfläche der Zeolith-Nanokristalle sichtbar wird.

Es stecken aber auch Anwendungen mit erheblichem Wirtschaftspotenzial in diesen Kristallen, beispielsweise der Einsatz von Farbleolithen als qualitativ hochstehende und nicht toxische Pigmente. Wie Untersuchungen zeigen, bewirkt die Umkapselung von Farbstoffen in Zeolithen eine wesentlich grössere Stabilität der organischen Moleküle. Denkbar wäre die Anwendung als stark leuchtende Pigmente für farbverändernde Komponenten (colour-changing media = CCM) in LED-Monitoren.

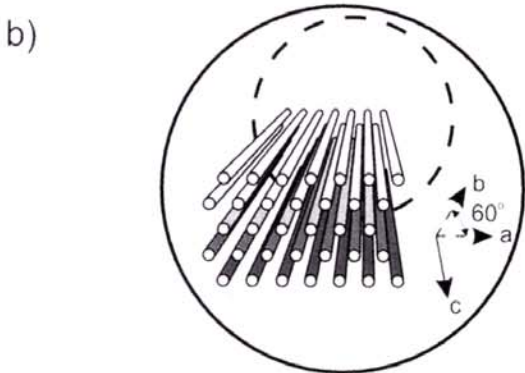
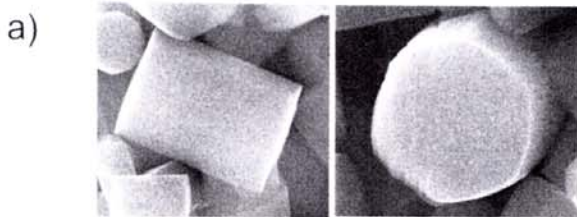
Erst als Theorie auf dem Papier liegt die Realisierung von Lasermaterialien im Nanobereich. «In farb-beladenen Zeolithmikrokristallen kommt sowohl Brechung wie auch innere Reflektion vor. Deshalb kann ein Bündel von Lichtstrahlen in Zeolithkompositen im Innern des Kristallhexagons zirkulieren», so Gion Calzaferri. «Liegt die Emission genügend oft im gleichen Volumen und ist der Verlust von Zeo-

lith-Ringhohlraum klein genug, sollte Lasern möglich sein.»

Pfiffige Energieträger

Nicht mehr Zukunftsmusik sind Festkörper-Solarzellen, basierend auf der Sensibilisierung einer dünnen Halbleiterschicht durch Energietransfer. «Solarzellen sind eine attraktive Technologie für erneuerbare Energie, allerdings noch teuer für Anwendungen in grossem Stil», meint der Dozent für physikalische Chemie. Er plädiert für die Farbsensibilisierung von sehr dünnen Halbleiterschichten, beispielsweise aus Silizium. «In farbsensibilisierten Solarzellen haben Farben die Funktion, Licht zu absorbieren und anschliessend die Energie strahlungslos auf den Halbleiter zu übertragen.» Der Vorteil liegt auf der Hand: Die Synthese benötigt keine besondere chemische Technik, die Produktion lässt sich einfach automatisieren und die Materialkosten bleiben auch für sehr effiziente Solarzellen gering.

Sogar die Umkehrung des Prinzips ist möglich und wirtschaftlich interessant: «Kehren wir den Strom um und legen eine Spannung an den Halbleiter, können wir die



a) Seitenansicht und Aufsicht von Zeolith-L-Kristallen mit einer Länge von 950 nm und Durchmesser von 850 nm. b) Schema einiger Kanäle in einem hexagonalen Zeolithkristall mit zylindrischer Morphologie.

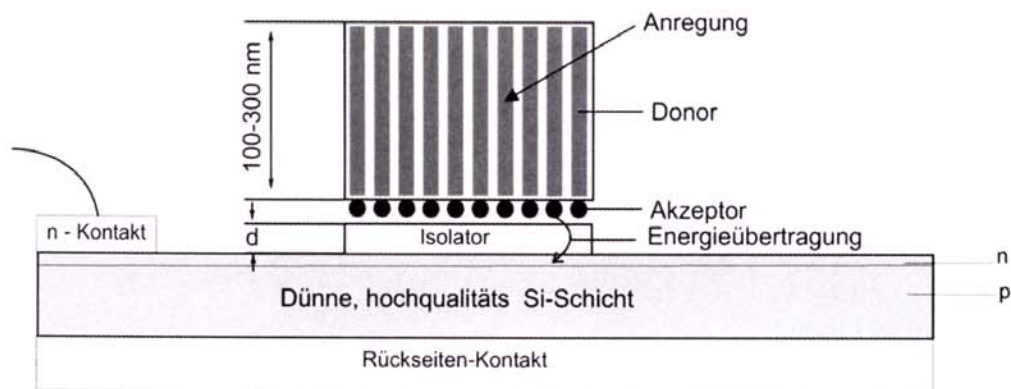
Energie vom Halbleiter zur Empfangsantenne führen und haben damit Licht emittierende Nanokristalle. Die Farbe des emittierten Lichts lässt sich durch Adaptierung des Verhältnisses der blau, gelb oder rot emittierenden Farbstoffe abstimmen.» Das Resultat sind LED von wesentlich höherer Leuchtkraft als heutige Produkte. Und hierfür sieht Calzaferri einen Markt in Reichweite: «Von all unseren Arbeiten dürften LED am schnellsten realisiert werden, da diese Forschungsergebnisse am ehesten umsetzbar sind. Auch die Solarzellen sind aus wissenschaftlicher Sicht viel versprechend, doch ist es noch ein langer Weg bis zum marktreifen Produkt.»

«No-show» der Schweizer Industrie?

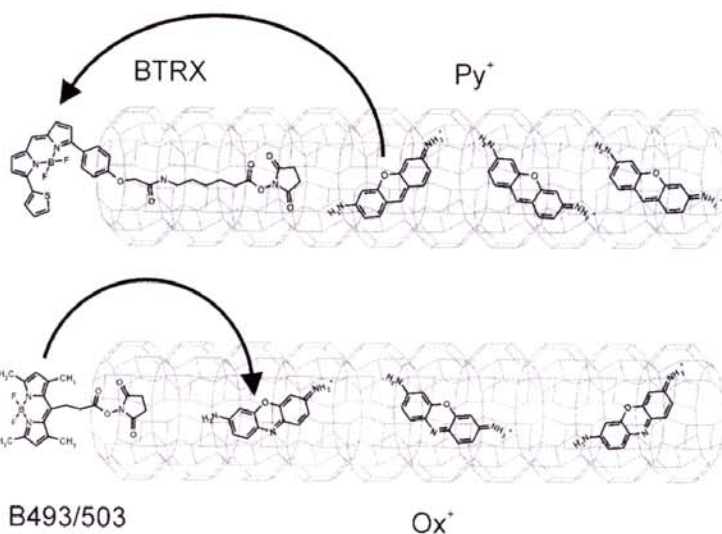
Kaum zu glauben, angesichts dieses Spektrums an Anwendungsmöglichkeiten, dass der Geistesblitz dieses Energietransfers kein Novum ist. «Schon im Jahr 1979 beobachtete der britische Wissenschaftler D. L. Dexter dieses Phänomen, doch fehlte ihm damals das technische Instrumentarium, um seine theoretischen Erkenntnisse in der Praxis zu belegen», erklärt Gion Calzaferri, der sich von Dexters Idee inspirieren liess. Grundlagenforschung ist bekanntlich ein langatmiges Abenteuer, das eine tüchtige Portion Geduld erfordert. Ob diese der Schweizer Industrie abhanden gekommen ist? Es sieht fast so aus. Auf Grund seiner Arbeiten an den Zeolithkristallen wurde der

Mail-box

Professor Gion Calzaferri
Departement für Chemie und
Biochemie der Universität Bern
Freiestrasse 3, 3012 Bern
Tel. 031 631 42 36
Fax 031 631 39 94
gion.calzaferri@iac.unibe.ch
www.dcb.unibe.ch/groups/
calzaferri



Schematischer
Aufbau einer
Dünnschicht-
Antennen-
Solarzelle.



Zapfenförmige Fluorophore an den Ausgängen von Zeolith-L-Kanälen können elektronische Anregungsenergie von Donoren im Kristallinnern abfangen (Schema oben). Den umgekehrten Vorgang – das Einspeisen elektronischer Anregungsenergie durch solche «Zapfen» (unten) – wird mit Akzeptoren innerhalb der Zeolithkanäle erreicht.

Berner Forscher nicht nur eingeladen, am EU-Research Training Network «Molecules in Nanochannels» mitzumachen; es klopfen auch schon industrielle Interessenten aus Deutschland und den USA an seine Tür, mit denen er nun weiter im Kontakt steht. «Man kann davon ausgehen, dass das, was die Industrie heute verkauft, vor rund 20 Jahren noch in der Grundlagenforschung steckte», kommentiert Gion Calzaferri. «Es ist deshalb verwunderlich, wie wenig sich die Schweizer Industrie dafür interessiert, was an den Hochschulen unseres Landes entwickelt wird.» Unter dem Druck des Marktes und des Shareholder-Value wenden sich die

Unternehmen zunehmend kurzfristig realisierbaren Entwicklungen zu, nehmen immer weniger das Risiko einer frühen Förderung zukunftsträchtiger Ideen in Kauf. Eine ungute Entwicklung? Die rohstoffarme Schweiz lebt vom innovativen Geist ihrer Forscher, aber so Calzaferri: «Mit dem kurzen Zeitrahmen der Industrie lässt sich keine Innovation mehr realisieren.»

Elsbeth Heinzelmann, Journalistin für Technik und Wissenschaft, Basel