

Faltung einzelner konjugierter Polymerketten während des Annealing-Prozesses

Florian A. Feist und Thomas Basché*

Einzmoleküluntersuchungen · Kettenkonformation · Konjugation · Polymere · Annealing

In memoriam Paul F. Barbara

Konjugierte Polymere wurden wegen ihrer möglichen Anwendung etwa in organischen Leuchtdioden (OLEDs), Solarzellen und organischen Lasern in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv beforscht. Für diese Einsatzgebiete werden typischerweise dünne Filme durch Schleuderguss (Spin-Casting) hergestellt. Wie sich die Polymerketten dabei anordnen, hängt von den Verarbeitungsbedingungen ab und beeinflusst die photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften des Films entscheidend.^[1] Die Filmmorphologie hat somit deutliche Auswirkungen auf die Leistungsmerkmale von technischen Anwendungen (z. B. OLEDs). Um homogeneren Filme mit verbesserter Effizienz zu erhalten, folgt der Filmherstellung häufig ein Annealing-Prozess: Oberhalb der Glastemperatur T_g können sich die Polymerketten „entwirren“ und eine energetisch günstigere Anordnung einnehmen. Man kann dies auf zwei Arten erreichen: durch Erwärmen des Polymers über T_g (thermisches Annealing) oder durch Absenkung von T_g unter die Umgebungstemperatur in einer mit Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre (Annealing mit Lösungsmitteldampf; solvent vapor annealing, SVA). Beim zweiten Ansatz wird die Gefahr der thermischen Beschädigung vermieden, weshalb dieser bei der Verarbeitung konjugierter Polymerfilme für die organische Elektronik vielversprechender zu sein scheint. In Bezug auf den Mechanismus des SVA sind allerdings noch einige Fragen zu klären.

Ähnlich der Morphologie von reinen Filmen kommt der Konformation einzelner konjugierter Polymerketten eine wichtige Bedeutung zu, da Konformation und photophysikalische Eigenschaften eng miteinander verknüpft sind. Untersuchungen auf Einzmolekülebene haben sich während der letzten zehn Jahre der Frage gewidmet, wie Informationen über die Kettenkonformation durch spektroskopische Messungen zugänglich sind und durch welche Faktoren diese Konformation bestimmt wird. Die Konformation beeinflusst die Effizienz des intramolekularen Energietransfers und damit Fluoreszenzeigenschaften wie das zeitliche Verhalten der Fluoreszenzintensität sowie Emissionsspektren und -polarisation.^[2] Diesbezügliche Untersuchungen an verschiedenen

Proben haben hauptsächlich zu qualitativen Erkenntnissen darüber geführt, unter welchen Bedingungen die Ketten mehr oder weniger kollabiert vorliegen. Untersuchungen der Absorptionsanisotropie, die durch Veränderung der Polarisation des Anregungslichts gemessen wird und nicht nur von den emittierenden Kettensegmenten abhängt, lieferten dagegen quantitativeren Informationen, die mit numerischen Simulationen verglichen wurden. Unter Berücksichtigung von chemischen Defekten wurden von Barbara und Mitarbeitern für das eingehend untersuchte konjugierte Polymer Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV) Defektzylinder- und Defektknäuel-Strukturen vorgeschlagen.^[3] Mittlerweile ist klar, dass die Polymerketten in Schleudergussproben wegen der schnellen Verdampfung des Lösungsmittels in Konformationen abseits des Gleichgewichts „gefangen“ werden können („Gedächtniseffekt“) und dass experimentelle Bedingungen wie das Lösungsmittel^[2] einen signifikanten Einfluss auf dieses Phänomen ausüben.

Wäre es nun nicht interessant, die leistungsfähigen Methoden der Einzmolekülspektroskopie zu nutzen, um Konformationsänderungen und deren Dynamik während des SVA auf molekularer Ebene zu untersuchen? Dieser Aufgabe haben sich kürzlich Vogelsang et al. gestellt.^[4] Sie untersuchten das konjugierte Polymer MEH-PPV, eingebettet in Poly(methylmethacrylat) (PMMA), mithilfe von Einzmolekülspektroskopie und demonstrierten, wie diese Technik dabei helfen kann, die Vorgänge beim SVA auf molekularer Ebene besser zu verstehen. Nach dem Schleuderguss nehmen die Polymerketten heterogene, kollabierte Konformationen ein, die (zumindest teilweise) kinetisch in Nichtgleichgewichtszuständen gefangen sind. Das Aufquellen der Wirtmatrix durch Absorption von Lösungsmitteldampf löst zwei Reaktionen der eingelagerten Polymermoleküle aus:

- Translatorische Diffusion: Dieser Vorgang wurde durch Serien von Fluoreszenzbildern in einem Weitfeldmikroskop sowie mithilfe von Fluoreszenzkorrelationspektroskopie (FCS) untersucht. Es zeigten sich ausgeprägte Fluktuationen des Diffusionskoeffizienten, die in drei Zeitbereiche eingeordnet wurden: 1) stationäre Positionen über Sekunden, 2) Ortsveränderungen zwischen 100 ms und 1 s und 3) schnelle Diffusion im Bereich von 1–100 ms. Diese Experimente lassen auf eine deutliche räumliche Heterogenität des Quellprozesses schließen.
- Konformationsumordnung: MEH-PPV-Ketten, die sich ausreichend langsam bewegten, konnten in aufeinander-

[*] Dr. F. A. Feist, Prof. Dr. T. Basché
Institut für Physikalische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-23953
E-Mail: thomas.basche@uni-mainz.de

folgenden Fluoreszenzbildern verfolgt werden. Die Proben wurden abwechselnd Lösungsmitteldampf und Stickstoff ausgesetzt, wobei sich reproduzierbar erwies, dass die Fluoreszenzintensität unter SVA-Bedingungen 1) im Durchschnitt deutlich erhöht ist und 2) ausgeprägte Fluktuationen zeigt. Eine höhere Fluoreszenzintensität, die eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute widerspiegelt, wurde unter Verweis auf Untersuchungen auf Ensembleebene^[5] einer gestreckten Konformation zugeschrieben. Grundsätzlich können Änderungen der Fluoreszenzintensität auch durch unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen hervorgerufen werden, da die Abwesenheit von Sauerstoff die Lebensdauer des Triplettzustands organischer Chromophore verlängert. Aus diesem Grunde bemühten sich die Autoren, Restsauerstoff in ihren Proben zu vermeiden, und konnten so zeigen, dass die Polymerketten während des SVA infolge von Faltings- und Entfaltungseignissen zwischen kollabierten und gestreckten Konformationen wechseln.

Die Flexibilität der MEH-PPV-Ketten während des SVA hat zur Folge, dass sie sich dem Gleichgewichtszustand nähern und eine geordnete, energetisch günstige Konformation einnehmen, wenn der Lösungsmitteldampf aus dem System entfernt wird. Diese Konsequenz des SVA wurde von Vogelsang et al. mithilfe von Fluoreszenzanregungsspektroskopie mit polarisiertem Licht überprüft. Hierbei wird die Modulationstiefe M des Fluoreszenzsignals einzelner Ketten bei Drehung des linear polarisierten Anregungslichts genutzt, um die Anregungsanisotropie A (ein direktes Maß für die Konformationsordnung) mit einer raffinierten Methode zu bestimmen, die von der gleichen Gruppe schon früher eingeführt worden war.^[6] Durch den Vergleich der Ergebnisse vor und nach dem Einwirken von Toluoldampf zeigen die Autoren, dass das SVA zu signifikant schmaleren Verteilungen von A -Werten führt – ein belastbares Kriterium für den Übergang in homogene, energetisch günstige Konformationen.

Auch die „Erinnerung“ der MEH-PPV-Ketten an das Lösungsmittel, aus dem die Proben hergestellt worden sind, geht während dem SVA verloren. Während Proben aus Toluol eine monomodale Verteilung von A -Werten zeigten (vor dem SVA), musste die entsprechende Verteilung im Falle von Chloroform mit einer bimodalen Funktion angenähert werden, deren Ursprung bisher nicht geklärt ist. Die Unterschiede zwischen aus Toluol und Chloroform hergestellten Filmen wurde den unterschiedlichen Siedepunkten der Lösungsmittel zugeschrieben. Nach dieser Auffassung führt Toluol zu relativ geordneten Konformationen, während Chloroform eine ausgeprägtere konformativ heterogenität hervorruft. Nach dem SVA ist diese „Erinnerung“ gelöscht, und man erhält sehr ähnliche kollabierte Konformationen.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Äquilibrierung weitgehend unabhängig von der Wahl des SVA-Lösungsmittels ist, solange die Löslichkeit von MEH-PPV/PMMA ausreichend hoch ist (demonstriert für Toluol und Chloroform). Dagegen führte Hexan-gesättigtes Gas nicht zu einer Konformationsänderung. Der Verlauf der eingenommenen Polymerkettenkonformationen, wie er hier beschrieben wurde, ist in Abbildung 1 illustriert.

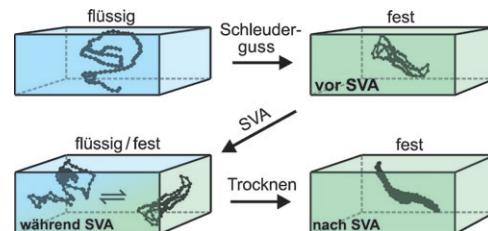


Abbildung 1. MEH-PPV-Kettenkonformationen von der Probenpräparation bis nach dem SVA. Wiedergabe aus Lit. [4].

Die Studie von Vogelsang et al. ist ein wichtiger Fortschritt bei der spektroskopischen Untersuchung konjugierter Polymere. Mit unterschiedlichen Methoden zeigt sie die Leistungsfähigkeit der Einzelmolekülspektroskopie bei der Erforschung der Konformationsdynamik einzelner Moleküle in Echtzeit. Sie geht dabei über frühere Arbeiten an konjugierten Polymeren in inerten Wirtmatrices hinaus, die im Wesentlichen auf statische Bedingungen beschränkt blieben, indem sie die Translations- und Konformationsdynamik *in situ* verfolgt. Sie wird eine Vielzahl zukünftiger Untersuchungen stimulieren, die sich mit der Frage beschäftigen, wie Konformationen konjugierter Polymere durch äußere Einflüsse wie die Wahl der Wirtmatrix gesteuert werden können.^[7] Vor allem gelingt es mit dieser Untersuchung, den „Elfenbeinturm“ der Einzelmolekülspektroskopie zu verlassen und den Weg zu einem detaillierten mechanistischen Verständnis der Umlagerungen während des SVA zu ebnen – eines Verfahrens von signifikanter industrieller Bedeutung.

Paul Barbara und Mitarbeiter waren Vorreiter der Einzelmolekülspektroskopie an konjugierten Polymeren.^[8] In ihrem ersten bahnbrechenden Beitrag war kollektives Verhalten, wie einstufiges Photobleichen und diskrete Fluoreszenzintensitätssprünge, bei einzelnen Polymermolekülen beobachtet worden, was eine starke Kommunikation zwischen den Chromophoren entlang der Polymerkette belegte. In einer anderen grundlegenden Arbeit lieferten polarisationsaufgelöste Messungen Erkenntnisse über die Konformationen einzelner Polymerketten.^[3] Darüber hinaus hat Paul mit seiner Gruppe in den letzten Jahren einzelne konjugierte Polymermoleküle unter Realbedingungen, wie sie bei technischen Anwendungen vorliegen, untersucht und damit eine direkte Verbindung zwischen moderner Mikroskopie/Spektroskopie und der Funktion des Materials hergestellt.^[9,10] Ein neueres Beispiel aus diesem vielversprechenden Gebiet wurde hier präsentiert. Pauls originelle Forschungsbeiträge werden schmerzlich vermisst werden.

Eingegangen am 31. Januar 2011
Online veröffentlicht am 21. April 2011

- [1] B. J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 141.
- [2] T. Huser, M. Yan, L. J. Rothberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 11187.
- [3] D. H. Hu, J. Yu, K. Wong, B. Bagchi, P. J. Rossky, P. F. Barbara, *Nature* **2000**, *405*, 1030.

- [4] J. Vogelsang, J. Brazard, T. Adachi, J. C. Bolinger, P. F. Barbara, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2257.
- [5] T. Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4068.
- [6] T. Adachi, J. Brazard, P. Chokshi, V. Ganesan, J. C. Bolinger, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20896.
- [7] Y. Ebihara, M. Vacha, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12575.
- [8] D. A. Vanden Bout, W. T. Yip, D. H. Hu, D. K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *Science* **1997**, *277*, 1074.
- [9] S. J. Park, A. J. Gesquiere, J. Yu, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4116.
- [10] J. C. Bolinger, M. C. Traub, T. Adachi, P. F. Barbara, *Science* **2011**, *331*, 565.

Neugierig? Sachbücher von WILEY-VCH



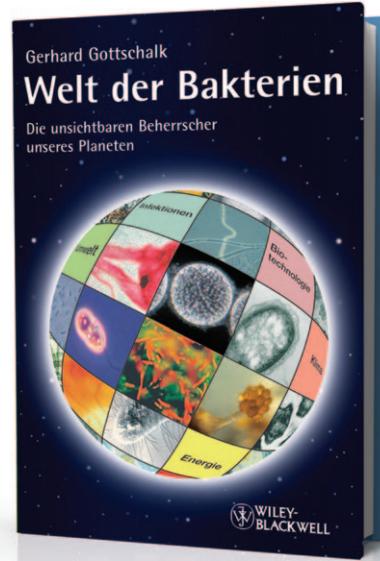
GERHARD GOTTSCHALK
Welt der Bakterien

Die unsichtbaren Beherrschser
unseres Planeten

ISBN: 978-3527-32520-7
April 2009 274 S. mit 75 Abb., davon
49 in Farbe Broschur € 24,90

Gerhard Gottschalks Buch gibt überraschende Einblicke in die erstaunliche Welt der Bakterien. Diese Mikroorganismen haben unsere Erde in einem Ausmaß verändert, wie keine andere Lebensform und sie zu dem Planeten gemacht, auf dem wir leben können. Jedoch haben Bakterien auch ihre „schlechten“ Seiten: Sie verursachen Krankheiten und produzieren die stärksten Gifte, die es überhaupt gibt.

Was Sie schon immer über Bakterien wissen wollten und nie zu fragen wagten; was es an faszinierenden Leistungen dieser Kleinstlebewesen zu bestaunen gibt, das beschreibt einer der bekanntesten Mikrobiologen unserer Zeit.



53254008_hu

 **WILEY-VCH**

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400 • Fax +49 (0) 62 01-606-184 • E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch