

Antragstyp Schwerpunktprogramm - Einzelantrag - Neuantrag

Type of Proposal Priority Programme - Individual Proposal - New Proposal

Antragsdauer / Requested Duration 36 Monate / 36 months

Fach Physikalische Chemie von Molekülen, Flüssigkeiten und Grenzflächen - Spektroskopie, Kinetik

Subject Area Physical Chemistry of Molecules, Interfaces and Liquids - Spectroscopy, Kinetics

Rahmenprojekt / Framework Project SPP 2171

Titel Die molekulare Ebene schaltbarer Benetzung

Title The molecular scale of switchable wetting

Geschäftszeichen / Reference No. BA 5008/5-1

Antragstellerin / Applicant Dr. Ellen Backus
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Mainz

Mitverantwortlicher / Co-Applicant Professor Dr. Mischa Bonn
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Mainz

Beantragte Mittel / Budget Request:

| | Beantragt / Requested | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Dauer [Monate] / Duration [Months] | 36 | | |
| BA 5008/5-1 | | | |
| Summe / Total [Euro] | 211.990 | | |
| Dr. Ellen Backus | | | |
| | Anz. / No. | Dauer / Duration | Euro |
| Personalmittel / Funding for Staff | | | 145.100 |
| Doktorandin/Doktorand und Vergleichbare 75 % / Doctoral Researcher or Comparable 75 % | 1 | 36 | 145.100 |
| Sachmittel / Direct Project Costs | | | 66.890 |
| Gäste / Visiting Researchers | | | 1.500 |
| Geräte bis 10.000 Euro, Software und Verbrauchsmaterial / Equipment up to EUR 10,000, Software and Consumables | | | 35.000 |
| Publikationen / Publications | | | 2.250 |

| | | | |
|-----------------|--|--|--------|
| Reisen / Travel | | | 28.140 |
|-----------------|--|--|--------|

**Bewilligungen der letzten vier Jahre zu anderen Projekten (seit 14.10.2014) /
DFG Project Funding Over the Last Four Years (since 14.10.2014):**

| Datum / Date Gz / Ref | | Euro |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| | Dr. Ellen Backus | 342.450 |
| 07.11.2014 BA 5008/3-1 | Sachbeihilfe: Einzelantrag / Research Grants Programme: Individual Proposal Wasserdynamik an Grenzflächen zwischen Luft und ionischen Lösungen: Synergie zwischen SFG-Experimenten und DFTMD-Simulationen / DYNAmics at ionic Water-air Interfaces: Synergy between SFG experiments and DFTMD simulations | 342.450 |

Zusammenfassung

Intermolekulare Oberflächenwechselwirkungen bestimmen maßgeblich die Benetzungseigenschaften, an Einblicken in die Benetzung auf der molekularen Ebene mangelte es jedoch bisher. Wir schlagen hier die Verwendung photoschaltbarer Oberflächen, basierend auf Spiropyran/Merocyanin-Isomerisation, zur unmittelbaren Umschaltung der Benetzungseigenschaften einer Oberfläche und der Verfolgung der molekularen Reaktion in Echtzeit vor. In der geschlossenen Spiropyranform ist das Molekül unpolar; die offene Merocyanin-Form ist zwitterionisch. Unter UV-Belichtung erhält man die Merocyanin-Form; sichtbares Licht schaltet das Molekül in die geschlossene Form zurück. Es ist bekannt, dass diese funktionalisierte Oberflächen sich im Fall des Spiropyrans hydrophob, für den der Merocyanin-Form dagegen hydrophil verhalten. Die Möglichkeit die Hydrophobizität dieser Oberflächen mittels ultrakurzer Laserpulse –kürzer als die Zeitskala innerhalb derer Moleküle sich reorientieren– zu schalten bietet uns die einzigartige Möglichkeit, der Reaktion des Wassers auf eine sprungartige Änderung der hydrophoben Oberflächeneigenschaften zu folgen. Unser Ziel ist es auf diese Weise Einblicke in die Dynamik der Be- und Entnetzung schaltbarer Substrate auf molekularer Ebene zu erhalten und mit makroskopischen Benetzungseigenschaften zu korrelieren. Die Struktur des Wassers und die der organischen Oberflächenbeschichtung werden vor, während und nach dem Photoschalten mittels Summenfrequenzspektroskopie (SFG) untersucht. Bei SFG überlappen sich ein infraroter (IR) und ein sichtbarer Laserpuls an der Oberfläche. Ist der IR-puls in Resonanz mit einer Molekülschwingung ist das Signal stark erhöht. Aufgrund seiner Auswahlregeln untersuchen wir mittels SFG-Spektroskopie nur die Grenzflächen ohne Beiträge des Bulk-Wassers. Die Schwingungsfrequenz liefert Informationen über die Stärke Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks, während die Intensität ein Maß für den Grad an Ausrichtung der Wassermoleküle darstellt. Weiterhin können wir Informationen über die Anordnung der Polymere anhand derer C-H-Schwingungen erhalten. Durch die Kombination der SFG-Methode mit einem optischen Puls zur Anstoßung des Übergangs zwischen hydrophober und -philer Oberfläche können wir Informationen zur Dynamik im Sub-Pikosekundenbereich erlangen. Typische Fragen denen wir uns widmen möchten sind:

- Worin bestehen die Unterschiede des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks und der Wasserorientierung in der hydrophobischen und -philen Struktur?
 - Wie schnell schaltet der Photoschalter und wie schnell verändert der Rest des Polymers seine Ordnung und Orientierung?
 - Wie schnell passt sich das Wasser der neuen Situation an?
 - Welche Dynamik besitzt die Kontaktlinienverbreiterung?
- Diese Studie verspricht, beispiellose Einsichten in die Benetzungseigenschaften auf molekularer Ebene zu liefern und neue Wege, nicht nur für ein besseres fundamentales Verständnis, sondern auch für das

Summary

Intermolecular interfacial interactions co-determine macroscopic wetting properties, yet insights into wetting at the molecular level have been lacking. Here, we propose to use photoswitchable surfaces based on spiropyran/merocyanine isomerization to instantaneously switch the surface's wetting properties, and follow the molecular response of water in real-time. In the closed spiropyran form, the molecule is nonpolar, while it is zwitterionic in the open merocyanine form. Under UV light irradiation the merocyanine form is obtained; visible light switches the molecule back to the closed form. It is well-known that surfaces functionalized with the spiropyran/merocyanine pair behave hydrophobic for the spiropyran case, but hydrophilic for the merocyanine form. The ability to switch the hydrophobicity of these surfaces using ultrashort laser pulses – shorter than the timescales on which molecules reorient – provides a unique way to follow the response of water to a step change in the hydrophobic surface properties. In this manner, we aim to obtain molecular-level information about the (de)wetting dynamics at switchable substrates and to correlate molecular-level details on the water organization with macroscopic wetting properties.

The structure of water and the organic coating at the interface will be investigated before, during, and after photoswitching using sum frequency generation (SFG) spectroscopy. In SFG, an infrared laser pulse and a visible laser pulse are overlapped at the interface. If the infrared laser pulse is in resonance with a molecular vibration, the signal is strongly enhanced. Due to its selection rules, SFG probes specifically the interfacial layers and does not see the bulk water. The vibrational frequency provides information about the strength of the hydrogen bond network, while the intensity of the signal is a measure for the amount of water alignment. Furthermore, we can obtain information about the ordering of the polymer from its CH vibrations. By combining the SFG probe method with an optical pulse to initiate the transition between hydrophobic and hydrophilic surface, we can obtain dynamical information on sub-picosecond timescales, to probe the molecular timescales on which the water molecules adapt to the new surface structure. Typical questions we aim to address are:

- What are differences in the hydrogen bond network of water and the water orientation for the hydrophobic and hydrophilic structure?
- How fast does the photoswitch switch and how fast does the rest of the polymer change ordering and orientation?
- How fast does the water adapt to the new situation?
- What is the dynamics of the contact line spreading?

This study will provide unprecedented insights into wetting phenomena at a molecular level, expected to open avenues not only for a better fundamental understanding, but also for designing superior active surfaces.