

3. Charakterisierungsmethoden

Es wurden UV/Vis- und IR-Spektroskopie zur Untersuchung der Monoschichten auf Gold eingesetzt. Bei der dichtest möglichen Packung flachliegender Porphyrine (4 nm^2) würden auf einer Goldelektrode mit einer Oberfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ etwa $2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$ Porphyrine Platz finden. In gemischten Monoschichten aus mehreren Komponenten wäre die Bedeckung mit Porphyrinen entsprechend geringer. Bei den üblichen transmissionsspektroskopischen Untersuchungsmethoden in Lösung von ca. 10^{-6} M beträgt die nachzuweisende Menge in einer Küvette mit 1 mL Flüssigkeit ca. 10^{-9} mol Porphyrine. Ähnlich sind die Mengenverhältnisse bei der Charakterisierung von Alkanthiolmonoschichten auf Gold im Vergleich zu den Reinsubstanzen. Es werden also Charakterisierungsmethoden mit einer besonders hohen Empfindlichkeit erforderlich.

3.1 UV/Vis- Spektroskopie

Die Reflektions-Absorptions-UV/Vis-Spektroskopie von dünnen Porphyrinschichten auf Goldoberflächen liefert bei den Soret-Banden (B-Banden) eine ausreichende Empfindlichkeit mit optischen Dichten unter $0,1$. Q-Banden sind dagegen in der Regel nicht mehr detektierbar. Die Aggregation von Porphyrinen kann zu einer Verschiebung und Aufspaltung der Banden relativ zur Lage der monomeren gelösten Form führen. Durch die Veränderungen in den UV/Vis-Spektren kann eine ungefähre Lage der Porphyrine zueinander abgeschätzt werden. Dies lässt sich an einem von Kasha aufgestellten Exzitonmodell erklären⁸⁸: Im allgemeinsten Fall wird die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Übergangsdipolmomenten für einen elektronischen Übergang zweier benachbarter Moleküle zu einer Aufspaltung des angeregten Zustands führen. Die exzitonische Aufspaltung ΔE hängt vom Abstand und dem Winkel α zwischen den beiden Dipolen ab (Abb. 3.1). Im Falle einer cofazialen gestapelten Anordnung zweier wechselwirkender Dipole ist $\alpha = 0^\circ$. Eine parallele Stellung der Dipole zueinander führt durch elektrostatische Abstoßung zu einer Erhöhung des angeregten Zustandes, während die antiparallele Stellung zur Absenkung führt. Da die Dipole im zweiten Falle aber außer Phase schwingen, ist dieser energieärmere Übergang verboten, es kommt also nur zu einer hypsochromen Verschiebung der Bandenlage. Bei lateraler Anordnung führen die in Phase schwingenden parallel ausgerichteten Dipole zu einer Energieabsenkung, während das energetisch höherliegende Niveau nicht erlaubt ist. Dies resultiert letztendlich in einer bathochromen Bandenverschiebung.

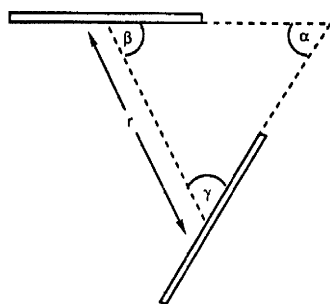
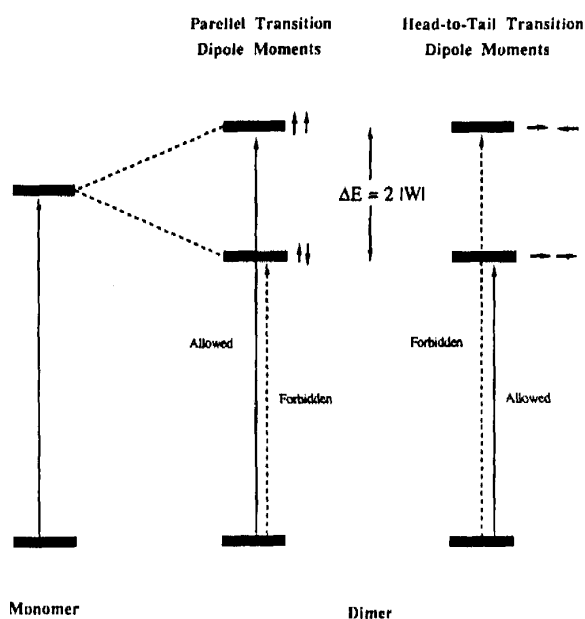


Abb. 3.1: Geometrische Anordnung der wechselwirkenden Moleküle (oben); Exzitonische Aufspaltung nach dem Kasha-Modell (links).



Komplizierter sind die Verhältnisse bei Porphyrinaggregaten, da hier zwei Übergangsmomente senkrecht zueinander berücksichtigt werden müssen. Bei einer Stapelung führt eine parallele Anordnung beider Dipolmomente zu einer hypsochromen Verschiebung. Bei einer Vielzahl kovalent verbrückter Porphyrindimere sind Blauverschiebungen erwartungsgemäß beobachtet worden^{89,90}. In Systemen mit lateraler Anordnung treten bathochrome und hypsochrome Verschiebungen auf, da hier die Übergangsmomente parallele und hintereinanderliegende Stellungen zueinander haben (Abb. 3.2a). Das Verhältnis ihrer Intensitäten hängt dabei vom dihedralen Winkel der zwei Porphyrinringe ab⁹¹.

Die spektroskopischen Effekte, die aus exzitonischen Wechselwirkungen von auf Gold gebundenen Porphyrinen hervorgehen, sind von Zak et al⁹² beschrieben worden (Abb. 3.2b). Im Falle einer coplanaren Adsorption relativ zur Goldoberfläche über zwei trans-ständige Ankergruppen an den meso-Positionen führt die Kopf-Schwanz-Dipolanordnung zu einer Rotverschiebung der Soret-Bande um etwa 30 nm. Eine fast senkrecht stehende Porphyrinschicht wurde durch Kopplung über eine Ankergruppe erreicht. Die cofaziale Dipolwechselwirkung führte aufgrund der Neigung der Porphyrine zur Spaltung der Soret-Bande in eine blau- und rotverschobene Komponente. Die Aufspaltungen in rot- und blauverschobene Komponenten durch cofaziale Anordnung sind auch bei Langmuir-Blodgett-Filmen von Tetraoctyloxyphenylporphyrinen auf Gold beobachtet worden⁹³.

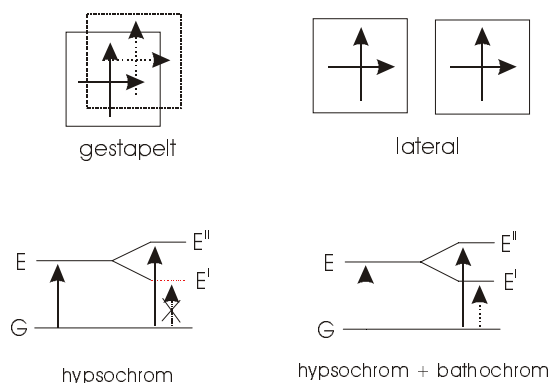


Abb. 3.2a: Anordnungen von Porphyrindimeren: Bei cofacialer Stellung zueinander tritt eine Blauverschiebung und bei lateraler Stellung eine hypsochrome und bathochrome Aufspaltung auf.

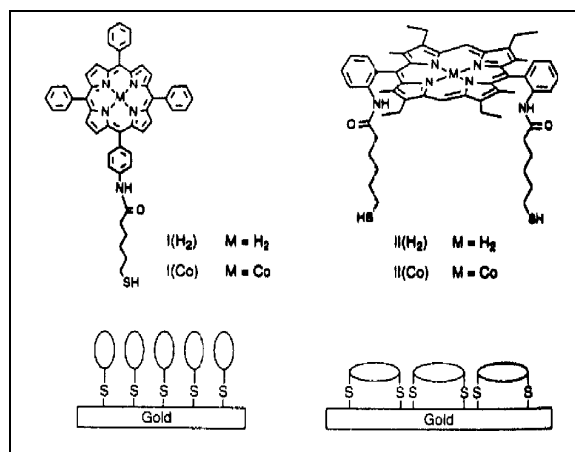


Abb. 3.2b: Anordnungen von Porphyrinen auf Gold: Die senkrechte Anordnung zur Goldoberfläche führt zur einer Aufspaltung. Die parallele Anordnung zur Oberfläche ist durch eine Rotverschiebung gekennzeichnet.

3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Fluoreszenzspektroskopie liegt die Nachweisgrenze weitaus niedriger und die Empfindlichkeit lässt sich zusätzlich durch Laseranregung verbessern. Die in dieser Arbeit angewendeten Fluoreszenzlöschversuche, bei denen die Zugabe von Kupfer- oder Manganporphyrinen zu einer kompletten Löschung führen, eignen sich besonders gut zur qualitativen Charakterisierung der Umgebung kleinster Mengen von Farbstoffen.

3.2.1 Fluoreszenz an Metalloberflächen

Die Anregungsenergie eines Moleküls nahe einer Metalloberfläche kann auf das Metall übertragen werden. Dieser Prozess konkurriert mit der Fluoreszenz und führt zu einer Herabsetzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Quantitative Betrachtungen wurden erstmals von Kuhn⁹⁴ an Cyaninfarbstoffen auf flachen Goldoberflächen behandelt. Der Abstand der Cyaninmonoschichten zum Gold wurde durch Zwischenschichten von Cadmiumarachidat LB-Filmen variiert. Mit größer werdendem Abstand zur Goldoberfläche nahm die Fluoreszenzintensität zu, bis sie bei etwa 10 Arachidatschichten die Stärke einer Cyaninmonoschicht auf Glas erreicht hatte. Ähnliche Versuche sind mit LB-Filmen von Porphyrinen auf Gold durchgeführt worden⁹⁵, bei denen eine Fluoreszenz erst bei mindestens einer dazwischenliegenden Arachidatschicht detektiert wurde. In Self-Assembly Filmen von Mercaptoporphyrin-

nen mit kurzen Spacern auf Gold wurden hingegen Fluoreszenzen mit Lebensdauern zwischen 10 und 40 ps detektiert⁹⁶.

Der Energietransfer zum Metall erfolgt strahlungslos (Abb. 3.3) und kann über die Kopplung der Dipole des Farbstoffes und der Elektronenschwingungen im Metall erklärt werden (Förster Mechanismus)⁹⁷.

Für sehr dünne (2D) Metallfilme errechnete Chance eine Abhängigkeit von der vierten reziproken Potenz des Abstandes⁹⁸.

$$b_{Et} = d_0^4 * d^{-4}$$

Bei sehr großen Abständen wirkt die Metalloberfläche wie ein Spiegel, was zu einer Oszillation der Fluoreszenzintensität durch die Interferenz zwischen emittierender und reflektierter Strahlung führt.

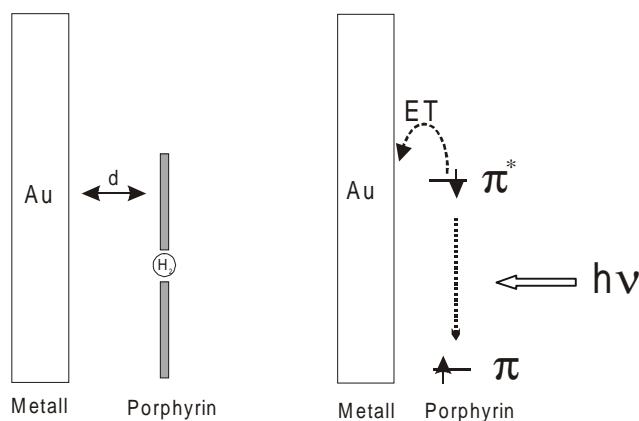


Abb. 3.3: Schematische Illustration des Energietransfermechanismus vom angeregten Zustand eines Porphyrins (π^*) in das Leitungsband des Metalls (π)

Damit wirkt der Energietransfer zur Metalloberfläche über weitreichende Abstände und führt bei kurzen Abständen in der Regel zur kompletten Fluoreszenzlöschung.

Der Fluoreszenzlöschung durch Energietransfer wirkt eine durch die Metalloberfläche verursachte Verstärkung der Absorption und Emission entgegen (Surface Enhanced Luminescence). Die Ursache des Effektes liegt in einer Verstärkung der einfallenden und abstrahlenden elektrischen Felder durch die Anregung der Plasmonschwingungen im Metall. Ein Verstärkungseffekt kann nur erreicht werden, wenn die Anregungsfrequenz des Farbstoffes und die Plasmafrequenz des Metalls annähernd übereinstimmen. Eine direkte optische Anregung der longitudinalen Volumenplasmonschwingungen im Inneren des Metallfestkörpers ist aller-

dings verboten und wird nur bei kleinen sphärischen Partikeln oder aufgerauten Oberflächen (Oberflächenplasmonschwingungen) erfolgen. So hat die Fluoreszenz von Fuchsin an aufgerauten Silberoberflächen im Abstand von etwa 25 Å die maximale Verstärkung erreicht. Bei größeren Abständen lässt der Verstärkungseffekt nach und ist bei mehr als 200 Å wirkungslos, während bei kleineren Abständen der Energietransfer eine zunehmend stärkere Rolle spielt, was zur Verminderung der Fluoreszenzintensität beiträgt⁹⁹. Die in dieser Arbeit verwendeten Goldelektroden wurden durch Goldbedampfung von mit Chrom beschichteten Glaträgern hergestellt. Diese Oberflächen wiesen Rauigkeiten von mehr als 10 nm auf, so dass die Voraussetzungen für einen Verstärkungseffekt gegeben sind. Die Einflüsse durch Energietransfer und Oberflächenverstärkung auf die Fluoreszenz der auf Gold adsorbierten Porphyrine werden in Abschnitt 4.1 beschrieben.

3.3 Infrarot-Spektroskopie

Monolayer und dünne Filme auf Metalloberflächen können mithilfe der Reflektions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie- (RAIR-Spektroskopie oder Grazing Angle IR-Spectroscopy) untersucht werden. Die Empfindlichkeit dieser Spektroskopie ist ausreichend bis hinab zu einem Zehntel der Bedeckung einer Monoschicht, was etwa 10^{14} Molekülen entspricht. Sie bietet zusätzlich den Vorzug, Aussagen über die Orientierungen und die Packung der adsorbierten Moleküle machen zu können.

Spezielle Auswahlregeln bestimmen das Auftreten der Schwingungsbanden in den RAIR-Spektren¹⁰⁰. Übergänge finden nur statt, wenn das elektrische Dipolmoment im Molekül bei dem Schwingungsvorgang verändert wird. Die Absorption ist am größten, wenn der Vektor des angelegten Feldes parallel zum dynamischen Dipolmoment im Molekül ausgerichtet ist. Auf reflektierenden Metalloberflächen ist aber die Komponente des elektrischen Feldvektors des eingestrahlt Lichtes parallel zur Oberfläche fast vollständig ausgelöscht^{101,102}. Nur die senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Komponente bleibt erhalten. Die resultierende Amplitude des elektrischen Feldvektors, der senkrecht zur Metalloberfläche und gleichzeitig parallel zur Einfallsebene orientiert ist, erreicht ihren Maximalwert bei einem hohen streifenden Einfallswinkel von 80-90° und fällt bei 90° auf null ab (Abb. 3.4).

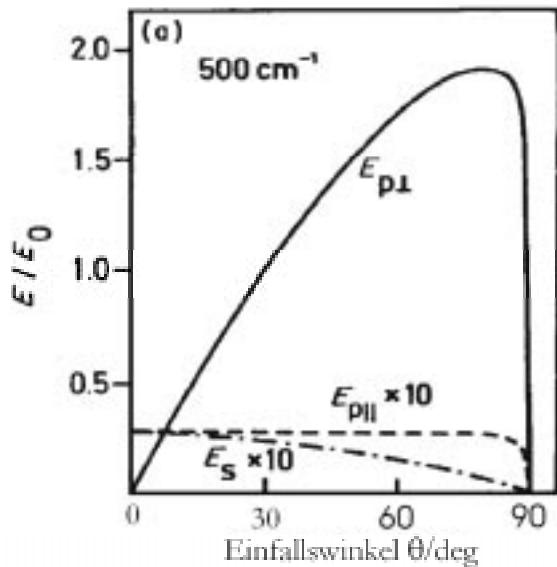


Abb. 3.4: Darstellung der Abhängigkeit des elektrischen Feldes E/E_0 vom Einfallswinkel θ auf einer Platinoberfläche bei 500 cm^{-1} (E_0 ist die Amplitude des eingestrahnten oszillierenden elektrischen Vektors; E ist die resultierende Amplitude an der Oberfläche; $E_{p\perp}$ und $E_{p\parallel}$ stehen senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche und parallel zur Einfallsebene; E_s steht senkrecht zur Einfallsebene)

Da demzufolge nur eine Anregung durch den Feldvektor senkrecht zur Metalloberfläche erfolgen kann, lassen sich Schwingungen parallel zur Oberfläche nicht anregen. Bei der praktischen Realisation wird deshalb nur mit parallel zur Einfallsebene und senkrecht zur Metalloberfläche polarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von 85° eingestrahlt (Abb. 3.5).

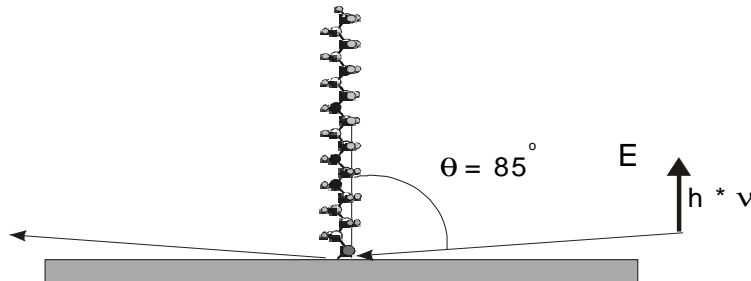


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der RAIR-Messanordnung mit senkrecht polarisiertem Licht und einem Einfallswinkel von 85° .

Bei Self-Assembly Filmen von Alkanthiolen auf Gold, die in all-trans Konformationen senkrecht auf der Metalloberfläche angeordnet wären, können somit die Valenzschwingungen der Methylengruppen nicht detektiert werden. Nur die CH-Schwingungen der endständigen Methylgruppe, die nicht exakt parallel zur Oberfläche schwingen können mit dem elektrischen Feld wechselwirken. Sobald aber Neigungen der Alkylketten auftreten, sind auch die Schwingungen der Methylengruppen nicht mehr parallel zur Oberfläche gerichtet und können angeregt werden. Die Intensitäten der CH_2 -Schwingungen sind folglich abhängig vom Neigungswinkel der Alkylketten und können deshalb für die Bestimmung der molekularen Orientierung herangezogen werden. Der Neigungswinkel kann dann aus den Intensitätsverhältnissen zwischen gleichartigen Schwingungen von Methylengruppen und Methylgruppen bestimmt werden¹⁰³.

Ein weiteres Kriterium zur Untersuchung der molekularen Packung von Monofilmen auf Metalloberflächen ist der Vergleich zwischen den Schwingungsfrequenzen eines Moleküls in reiner Form und den entsprechenden Frequenzen als monomolekularer Film aus dem RAIR Spektrum. Die antisymmetrische Methylenvalenzschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ in der kristallinen Form kann um etwa 8 cm^{-1} und die symmetrische Methylenvalenzschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ um 6 cm^{-1} niedriger liegen als in der flüssigen Form^{104,105}. Dieser Effekt wird als Trend in den RAIR-Spektren von Alkanthiolen unterschiedlicher Kettenlängen auf Gold beobachtet. Die Bandenlagen kurzketziger Thiole liegen bei höheren Wellenzahlen im Bereich der flüssigen Form, die Lagen der längerketzigen Thiole bei niedrigen Wellenzahlen im Bereich der kristallinen Form¹⁰⁶. Die Verschiebung einer CH_2 -Valenzschwingungsbande zu höherer Frequenz resultiert aus dem Auftreten von *gauche*-Konformationen in der Alkylkette, Schwingungen bei *anti*-Konformationen lassen sich hingegen bei niedrigeren Frequenzen anregen. Die Untersuchung der Monoschichten mithilfe der RAIR-Spektroskopie wird in Abschnitt 4.3.3 beschrieben.

3.4 Zyklische Voltammetrie

Über die zyklische Voltammetrie lassen sich Informationen einerseits über die Thermodynamik von Redoxprozessen, z. B. Redoxpotentialen, und andererseits über die Kinetik der Elektrodenreaktionen, in Form von heterogenen und homogenen Elektronentransferschritten ermitteln^{107, 108}.

Üblicherweise fließt der Strom in einer Dreielektrodenanordnung zwischen einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode, während die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und einer nicht polarisierten Referenzelektrode gemessen wird (Abb. 3.6). Dadurch bleibt der Ohmsche Spannungsabfall (*iR*-drop), der bei Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode auftritt, unbeteiligt. Der Stromfluss der Referenzelektrode ist viel kleiner. Zusätzlich wird oft die Referenzelektrode über eine Luggin-Kapillare nahe der Arbeitselektrode platziert und der Ohmsche Widerstand damit weiter verkleinert. Das Potential wird zyklisch mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit variiert.

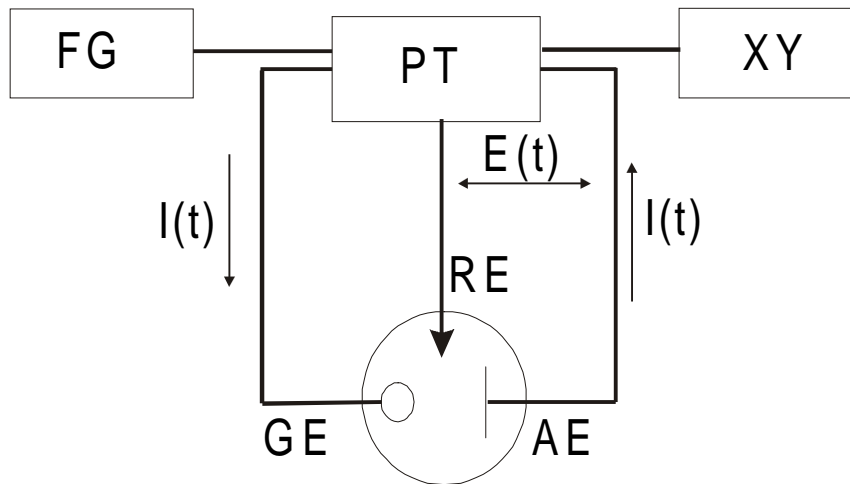


Abb. 3.6: Aufbau einer Dreielektrodenanordnung zur Messung von Zyklovoltammogrammen: FG= Funktionsgenerator, PT= Potentiostat, XY= Xy-Schreiber, AE= Arbeitselektrode, GE= Gegenelektrode, RE= Referenzelektrode

Das Voltammogramm wird vom heterogenen Ladungstransfer und dem diffusionskontrollierten Massentransport in der ruhenden Lösung bestimmt. Diese werden durch die Butler-Volmer-Gleichung und das 2. Ficksche Gesetz beschrieben. In Abb. (3.7a) ist der Verlauf des zyklischen Voltammogramms der reversiblen Reaktion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dargestellt. Vom einem Startpotential ausgehend steigt der Faradaysche Stromfluss mit größer werdenden Potential in Richtung des Diffusionsgrenzstroms an. Der Stoff wird durch Diffusion nachgeliefert. Gleichzeitig wächst die Dicke der Diffusionsschicht δ mit der Zeit an ($\delta = \sqrt{[\pi * D * t]}$) und der Konzentrationsgradient wird immer flacher. Durch den nachlassenden Stofftransport nimmt der Strom schließlich bei immer noch steigendem Potential ab. Nach dem Erreichen des Umkehrpotentials wiederholt sich der Vorgang in der anderen Richtung. Durch höhere Vorschubgeschwindigkeiten kann der Strom schneller ansteigen als die Diffusionsschicht wachsen kann, so dass höhere Spitzenströme erreicht werden. Bei hoher Geschwindigkeit des heterogenen Prozesses wird der Verlauf der Strom-/Spannungskurve ausschließlich durch die Diffusionsvorgänge bestimmt, man spricht bei diesem Fall von einem reversiblen Ladungstransfer. Dies ist zum Beispiel der zyklisierte Redoxvorgang $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/^{4-}$ mit KCl als Leitsalz an blanken Goldelektroden¹⁰⁹. Der Abstand der Spitzenpotentiale $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ beträgt bei reversiblen Einelektronentransferprozessen ca. 60 mV. Das Halbstufenpotential der Redoxreaktion $E_{1/2} = E_{pa} - \Delta E_p/2$ entspricht dem thermodynamischen Redoxpotential E_0 . Bei Verlangsamung der Durchtrittsgeschwindigkeit oder mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit vergrößert sich ΔE_p , der Redoxprozess ist dann nicht mehr reversibel. Durchtrittskontrollierte Prozesse mit langsamen heterogenen Ladungstransport treten bei Ad-

sorbatschichten auf der Arbeitselektrode auf. Dies wird zum Beispiel durch Beschichtung von Goldelektroden mit Alkanthiolen erreicht¹¹⁰ (Abb. 3.7b). Das Zyklovoltammogramm des Systems $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ weist bereits bei einer mit Octanthiol modifizierten Goldelektrode keine erkennbaren Stromspitzen mehr auf und der kathodische Stromverlauf steigt mit stärker negativ werdenden Potential an. Der Elektronentransfer von der Elektrode zur gelösten Spezies erfolgt in einem solchen Falle vornehmlich durch Tunnelung und nicht durch Permeation der redoxaktiven Komponenten¹¹¹. Bei höheren Anteilen von Defekten und Fehlstellen weniger dicht gepackter Monoschichten treten wieder Permeationen der beteiligten Stoffe in den Vordergrund, womit die Strom-/Spannungskurven wieder zunehmend durch schärfere Faraday'sche Strompeaks charakterisiert werden¹¹².

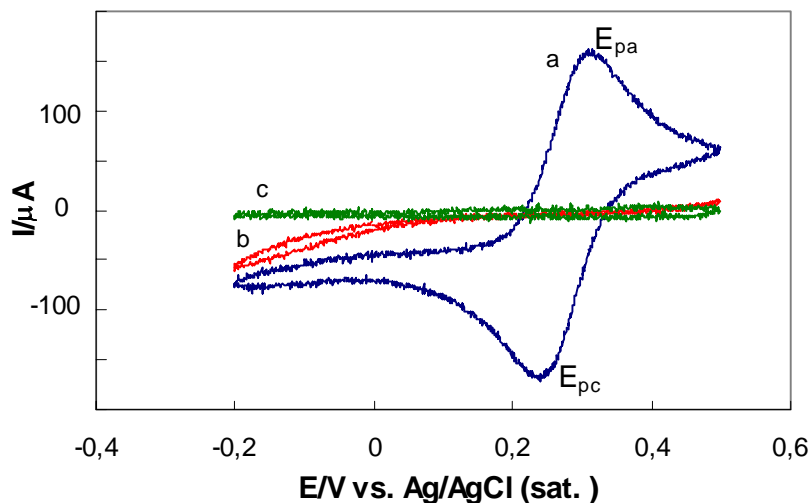


Abb. 3.7: Zyklische Voltammogramme einer 1 mM Lösung von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit Leitsalz KCl (1 M) an einer blanken Goldelektrode (a) und einer mit Octanthiol beschichteten Goldelektrode (b) sowie das Zyklovoltammogramm einer blanken Goldelektrode in Abwesenheit von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (c). Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s.

Durch Verwendung von Mikroelektroden mit Durchmessern, die kleiner sind als die übliche Dicke der Diffusionsschichten von einigen hundert μm , lassen sich noch höhere Grenzstromdichten erreichen¹¹³. Die Stromdichte ist dann von der mit \sqrt{t} radial wachsenden Diffusionsschicht unabhängig und die Stromspitzen der Zyklovoltammogramme bleiben bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit weitgehend unverändert.