

3. Charakterisierungsmethoden

3.1 UV / Vis – Spektroskopie

Durch die Reflektions-Absorptions-UV/Vis– Spektroskopie können dünne Porphyrinschichten auf Goldoberflächen detektiert werden. Die Soret-Banden (B-Banden) liefern eine ausreichende Empfindlichkeit, die Q-Banden können dagegen nicht mehr angezeigt werden. Aggregation der Porphyrine führt hier zu einer Aufspaltung der Banden, im Bezug zu der monomer gelösten Form. Durch einen Vergleich dieser beiden Spektren ist es möglich, auf die ungefähre Lage der Porphyrin- π -Orbitale rückzuschließen. Kasha hat für den Fall von zwei Dipolen in unterschiedlicher Orientierung ein Exitonmodell⁵⁹ aufgestellt.

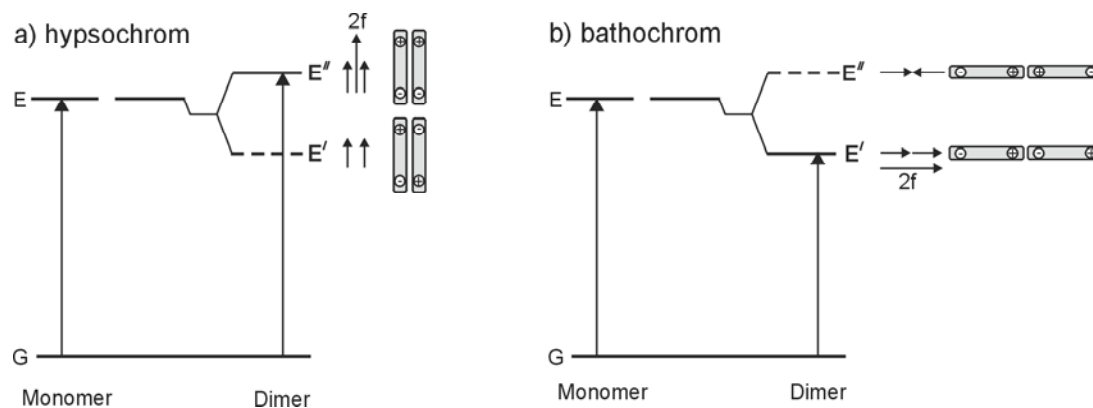


Abb.1: a) hypsochrome Verschiebung durch cofaziale Anordnung,
b) bathochrome Verschiebung durch laterale Anordnung; (f :oszillator Stärke)

Im Falle einer cofazialen Anordnung kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung des angeregten Zustands (Abb.1a). Das parallele Schwingen der Dipole führt durch elektrostatische Abstoßung zu einer Erhöhung der Energie des angeregten Zustands, während das antiparallele Schwingen zur Energieabsenkung führt. Die Dipole schwingen im zweiten Fall aber außer Phase, wodurch der energieärmere Übergang verboten ist und bei cofazialer Anordnung nur der hypsochrome Übergang auftritt.

Bei lateraler Anordnung kommt es durch die in Phase schwingenden parallel ausgerichteten Dipole zu einer Energieabsenkung, während das energiereichere Übergang nicht erlaubt ist, wodurch bei lateraler Anordnung der Dipole eine bathochrome Bandenverschiebung auftritt. (Abb.1b).

Bei einer Anordnung der Dipole, die innerhalb dieser beiden Extreme liegt, ist sowohl der bathochrome, als auch der hypsochrome Übergang erlaubt (Abb.2).

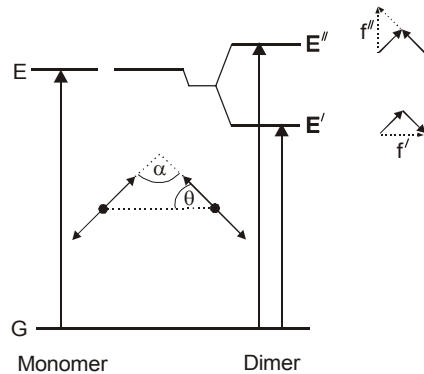


Abb.2:
Geometrische Anordnung
der Dipole und excitonische
Aufspaltung

In Porphyrinen sind die Verhältnisse komplexer⁶⁰, weil zwei Übergangsmomente auftreten, die senkrecht zueinander stehen (Abb.3). Bei einer lateralen Anordnung der Chromophore entsteht eine hypsochrome und eine bathochrome Verschiebung. Die gestapelte Anordnung der Porphyrine führt dagegen nur zu einer hypsochromen Verschiebung.

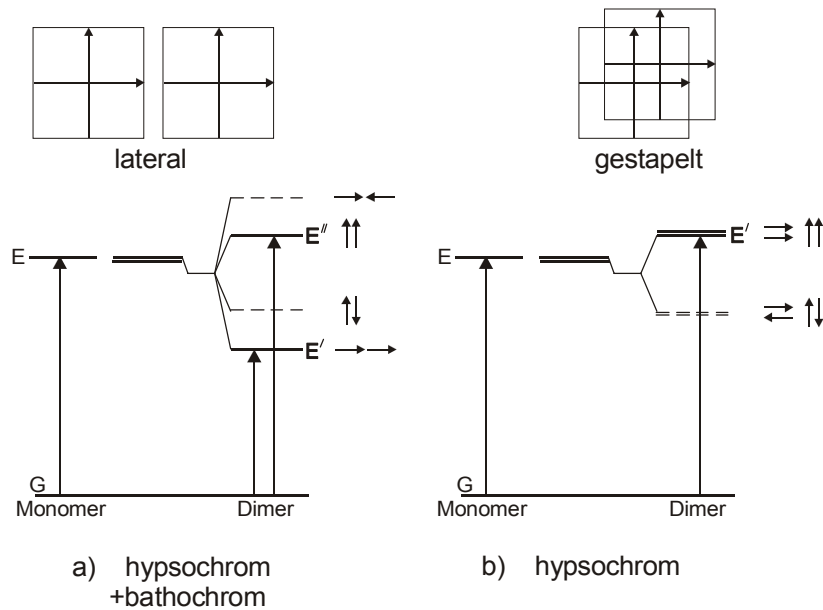


Abb.3: a) laterale ("face to face"), b) gestapelte Anordnung ("head to tail");
fette Linie: erlaubter Übergang, gestrichelte Linie: verbotener Übergang

Das Intensitätsverhältnis hängt von dihedralen Winkel der zwei Porphyrine ab⁶¹. Bestimmte Anordnungen der Porphyrine können z.B. durch Auflagerung von Porphyrinen mit unterschiedlichen "Thiolankergruppen" auf Gold erzwungen werden⁶².

3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie ist deutlich empfindlicher, als die UV/Vis-Spektroskopie. Hier sind schon sehr geringe Konzentrationen von fluoreszenzaktiven Molekülen nachweisbar. Die Intensität wird über folgende Gleichung beschrieben⁶³:

$$I_{\lambda} \sim \varepsilon \cdot I_0 \cdot Q \cdot K$$

I_{λ} : Intensität des Fluoreszenzlichtes, ε : molarer Absorptionskoeffizient,
 I_0 : Intensität des Anregungslichts, Q : Fluoreszenzquantenausbeute, K : Gerätekonstante

Die Nachweisgrenze kann durch Verwendung eines Lasers, der Anregungslicht hoher Intensität (I_0) liefert, zusätzlich gesteigert werden.

Bei UV/Vis aktiven Molekülen wird die Anregungsenergie in kleinen Schritten strahlungslos abgegeben. Letztlich werden lediglich Lösungsmittelmoleküle zur Schwingung angeregt, d.h. die Energie wird in Form von Wärme abgegeben.

Fluoreszenzaktive Moleküle sind in der Regel Aromaten oder Heteroaromaten. Die Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenz ist hier größer, als die Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Energieabgabe, wodurch dieser Prozeß der Energieabgabe bevorzugt abläuft. Bei der Fluoreszenz erfolgt im Anschluß an die Anregung eine Schwingungsrelaxation des angeregten Zustands S_1 (Abb.4). Vom Schwingungsgrundzustand $v = 0$ des angeregten Zustands S_1 springt das Elektron auf verschiedene Schwingungszustände des Grundzustandes S_0 . Die Energie wird in Form von Licht abgegeben.

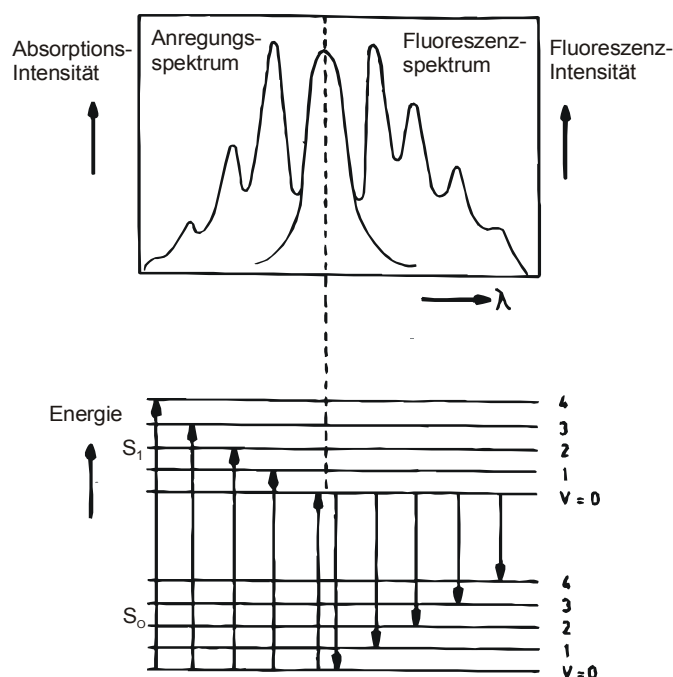


Abb.4: Anregungs- und Fluoreszenzspektrum

3.3 Fluoreszenz auf Metalloberflächen

Die Fluoreszenzintensität von Molekülen auf Metalloberflächen wird hauptsächlich durch zwei konkurrierende Prozesse beeinflusst:

1) Fluoreszenzlöschung durch den Förster-Mechanismus⁶⁴:

Energie wird von dem angeregten Molekül strahlungslos auf das Metall übertragen. Die Energieübertragung erfolgt über die Kopplung der Dipole des angeregten Moleküls und der Elektronenschwingungen im Metall. Bei dicken Metallfilmen liegt eine Abhängigkeit von der dritten reziproken Potenz des Abstandes (d^{-3}) vor, bei dünnen Metallfilmen eine Abhängigkeit von der vierten reziproken Potenz des Abstandes (d^{-4})⁶⁵.

2) Fluoreszenzverstärkung durch Surface-Enhanced-Luminescence:

Hier kommt es zu einer Verstärkung der einfallenden und abstrahlenden elektrischen Felder durch Anregung der Plasmonschwingungen im Metall. Dieser Effekt wirkt über größere Abstände und nimmt mit steigendem Abstand nicht so stark ab, wie der Effekt der Fluoreszenzlöschung nach dem Förster Mechanismus. Die Plasmafrequenz des Metalls und die Anregungsfrequenz des Moleküls sollten bei der Surface-Enhanced-Luminescence annähernd übereinstimmen. Eine direkte optische Anregung der longitudinalen Volumenplasmonschwingung ist aber verboten. Bei sphärischen Partikeln und aufgerauten Oberflächen (Oberflächenplasmonschwingung) kann die Anregung aber erfolgen.

Wokaun et. al.⁶⁶ hat in einer Arbeit zu diesem Thema Fuchsin-Moleküle durch SiO_x -Spacer von einem 40 Å Silber Inselfilm getrennt. Hier zeigte sich mit steigendem Abstand ein fast linearer Anstieg der Fluoreszenzintensität, der bei ca. 25-100 Å ein Maximum erreichte und anschließend exponentiell abfiel. Dieses Ergebnis kann mit dem Förster-Effekt und der Surface-Enhanced-Luminescence gut in Einklang gebracht werden.

In einer Arbeit von Zhang wurden Porphyrine durch LB-Schichten von Arachidonsäure von einer Goldoberfläche getrennt. Der Goldfilm wurde durch Bedampfen eines Glaträgers hergestellt. Hier zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Abstand. Bei einer direkten Auflagerung der Porphyrine auf den Goldfilm wurde die Fluoreszenz fast vollständig gelöscht, was durch die relativ glatte Goldoberfläche erklärt werden kann, die Surface-Enhanced-Luminescence nur eingeschränkt zulässt. Bei Abständen ab ca. 100 Å wirkt die Metalloberfläche wie ein Spiegel, wodurch eine Oszillation der Fluoreszenzintensität durch Interferenz zwischen emittierter und reflektierter Strahlung entsteht.

3.4 Cyclische Voltammetrie (CV)

Die cyclische Voltammetrie liefert Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen, aber auch Kenntnisse über die Kinetik von heterogenen Elektronentransferreaktionen^{67,68,69}.

In der Regel erfolgt die Messung in einer Dreielektrodenanordnung (Abb.5), wobei der Stromfluß zwischen einer Arbeits- und einer Gegenelektrode gemessen wird. Die Spannungsmessung erfolgt zwischen der Arbeits- und einer nicht polarisierten Referenzelektrode. Der ohmsche Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ($E(t)=E_{Zellsp.}(t)-i(t)R$) bleibt unberücksichtigt, da zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode praktisch kein Strom fließt.

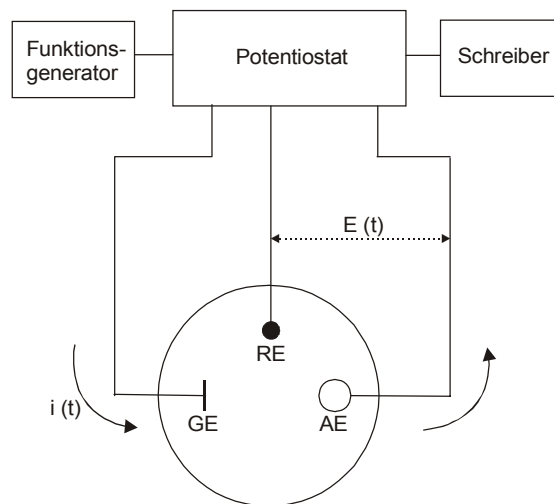


Abb.5: Apperatur zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen;
AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode

Bei der CV entsteht der Stromfluß durch Oxidation/ Reduktion einer redoxaktiven Spezies. Hierbei wird z.B. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ an der Arbeitselektrode zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ reduziert und gleichzeitig an der Gegenelektrode entstandenes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oxidiert. Durch eine Umkehrung des angelegten Potential kann dieser Prozeß umgekehrt werden, wodurch ein typisches Cyclovoltammogramm erhalten wird (Abb.6).

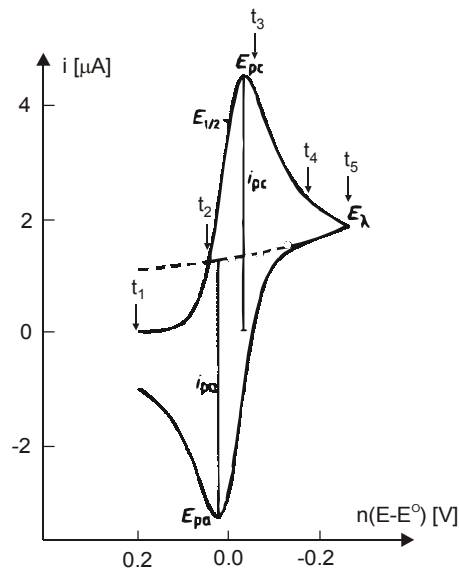


Abb.6:

Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer;

E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential,

E_{pa} : anodisches Spitzenpot.,

$E_{1/2}$: Halbstufenpot.,

E_{λ} : Umkehrpot.,

i_{pc} : kath. Spitzenstrom,

i_{pa} : anod. Spitzenstrom

Der Massentransport der elektroaktiven Spezies erfolgt ausschließlich durch Diffusion. Zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit wird zusätzlich ein Leitelektrolyt hinzugefügt (ca. 0.1 mol/l), der so gewählt wird, daß die Redoxpotentiale des Leitelektrolyten außerhalb des Meßbereichs liegen.

Für den typischen Verlauf eines Cyclovoltammogramms (Anstieg und anschließender Abfall) sind zwei Vorgänge verantwortlich.

1) Der Ladungsfluß an der Phasengrenze $j(t)$ verhält sich proportional zum Konzentrationsgradienten an der Elektrode.

$$j_A(0,t) = - D_A(\delta C_A / \delta x)_{x=0}$$

D_A : Diffusionskoeffizient
 x : Abstand zur Elektrode

Dieser Fall tritt ausschließlich bei gerührten Lösungen ein (Abb.7). Die Breite der Konzentrationsgrenzschicht bleibt hier konstant.

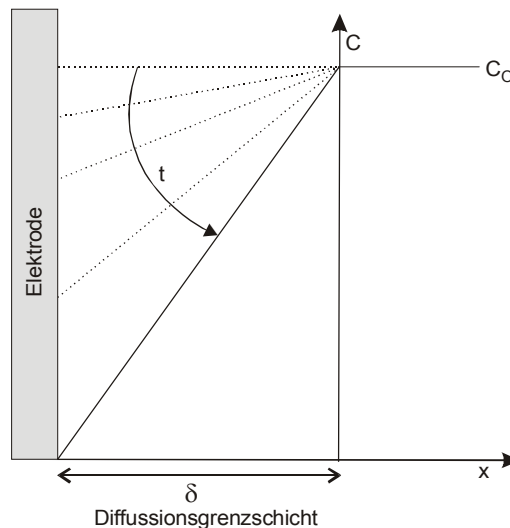


Abb.7:

Konzentrations-Zeitverlauf für gerührte Lösungen

2) Die Breite der Diffusionsgrenzschicht δ nimmt mit $t^{1/2}$ zu (Abb.8)⁷⁰. Dies wirkt der Erhöhung des Konzentrationsgefälles entgegen. Der Stromfluß sinkt ab dem Zeitpunkt, wo die Konzentration $C_A(x=0)$ Null erreicht hat, mit $t^{1/2}$ (in Abb.8 ab t_4).

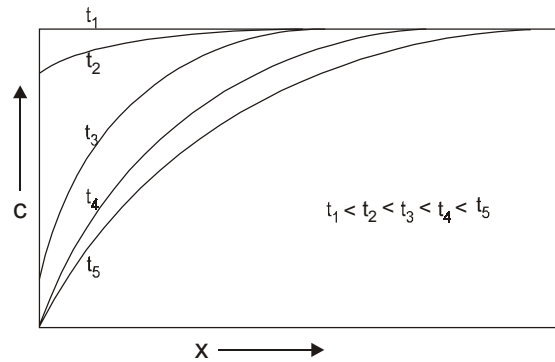


Abb.8:
Konzentrations-Zeitverlauf für
nicht gerührte Lösungen
(die Zeiten entsprechen den
Angaben aus Abb.6)

Die Erhöhung des Konzentrationsgradienten (1.) und die Verbreiterung der Diffusionsgrenzschicht (2.) führt zum typischen Cyclovoltammogramm (Abb.9)

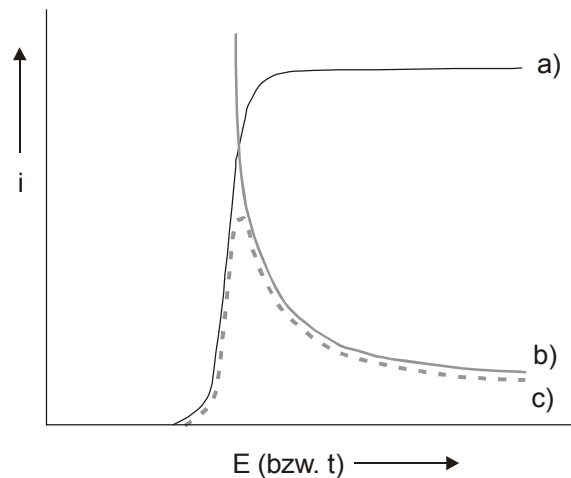


Abb.9:
a) i/E - Kurve für gerührte
Lösungen,
b) i/t -Kurve an der Elektrode
in ruhender Lösung bei
konstantem Potential,
c) resultierende i/E - Kurve bei
ruhender Lösung

Der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenze Elektrode/ Elektrolyt wird durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben, der Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik.

$$j_A(0,t) = C_A(0,t)k^0 \cdot \exp[-\alpha nF(E-E^0)/(RT)] - C_B(0,t)k^0 \cdot \exp[-(1-\alpha)nF(E-E^0)/(RT)]$$

α : Durchtrittsfaktor

A: Elektrodenoberfläche

k^0 : Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts

In der CV wird zwischen drei Fällen unterschieden (Abb.10).

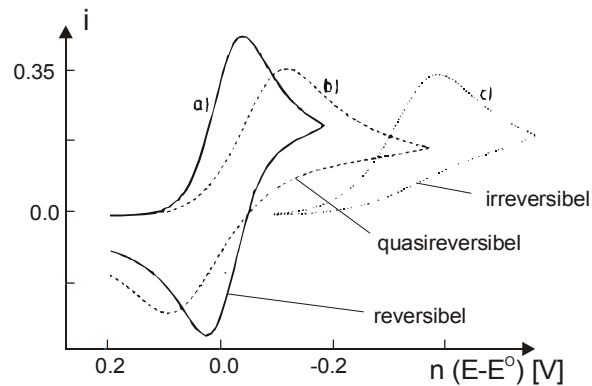


Abb.10: Cyclovoltammogramme für a) reversibel, b) quasireversibel, c) irreversibel

1) Reversibler Fall: $k^0 > 10^{-1}$ cm/s

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers ist so groß, daß sich an der Phasengrenze ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die Butler-Volmer-Gleichung vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung, d.h. die Oberflächenkonzentrationen hängen nur vom Elektrodenpotential ab und werden nicht durch heterogene kinetische Effekte beeinflusst. An der Phasengrenze herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Der Stromfluß wird ausschließlich durch Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert (Diffusionskontrolle). Die Cyclovoltammogramme verhalten sich, wie in Abb.6,8,9c u. 10a beschrieben. Bei einem Vorliegen eines reversiblen Verlaufs, beträgt die Differenz der beiden Strompeaks ca. 56.5mV (Abb.6).

$$\Delta E = E_{pc} - E_{pa} = 2.3 RT / nF = 56.5 / n$$

Im reversiblen Fall kann außerdem die Höhe des Peakstroms (i_p) durch die Randles-Sevcik-Gleichung berechnet werden:

$$i_p = k \cdot A \cdot z^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_0 \quad v: \text{Vorschubgeschw. des Potentials}$$

In dieser Gleichung ist eine direkte Proportionalität zwischen der Ausgangskonzentration (C_0) und des Peakstroms (i_p) zu erkennen, was eine Konzentrationsbestimmung ermöglicht.

2) irreversibler Fall: $k^0 < 10^{-5}$ cm/s

Der Ladungstransfer an der Elektrode ist extrem langsam und geschwindigkeitsbestimmend (Durchtrittskontrolle) (Abb.10c).

3) quasireversibler Fall: $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s

Hier bestimmen Ladungstransfer und Massentransport den Stromfluß. Die Zeitskala des CV-Experiments kann durch die Vorschubgeschwindigkeit stark variiert werden, wodurch die Elektrodenreaktionen wahlweise durchtritts- oder diffusionskontrolliert durchgeführt werden können (Abb.10b).

Eine andere Möglichkeit der Abweichung von den reversiblen Cyclovoltammogrammen besteht in der Verwendung von Ultramikroelektroden, mit der Ausnahme eines sehr kleinen Punktes (μm Bereich) ist hier der Großteil der Elektrode nicht leitend (Abb.11).

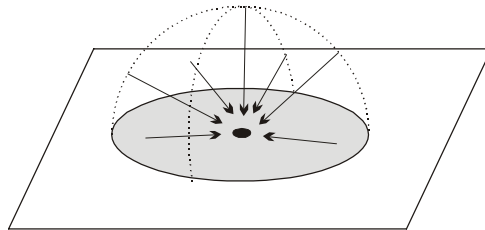


Abb.11: Skizze einer Punktelektrode und radiale Diffusion der redoxaktiven Spezies

Bei der Ultramikroelektrode (UMK) ist die Geschwindigkeit der Redox-Prozesse durch die nur sehr kleine aktive Oberfläche stark eingeschränkt. Die redox-aktive Substanz wird durch radiale Diffusion zu Elektrode transportiert⁷¹, wodurch aus dem Volumen-Wasser immer ausreichend Substanz nachgeliefert werden kann und die Diffusionsgrenzschicht sich nicht verbreitert.

Die Cyclovoltammogramme der UMK ähneln dem Verlauf der blanken Elektrode bei gerührter Messung (Abb.9a). In beiden Fällen tritt mit steigendem Potential nach Erreichen des Spitzenstroms kein Abfall des Stromflusses (wie beim reversiblen Verlauf) ein. Ursache des gleichbleibenden Stromflusses ist sowohl bei der gerührten Messung, wie auch bei der UMK, die konstant bleibende Diffusionsgrenzschicht. Im gerührten Fall wird die Konzentrationsabnahme im Volumen-Wasser durch die Konvektion verhindert, bei der UMK durch die bei der kleinen aktive Oberfläche eintretende radiale Diffusion.

Ein Beispiel für die Ultramikroelektrode wurde von Crooks et al.^{72,73} beschrieben (Abb.12).

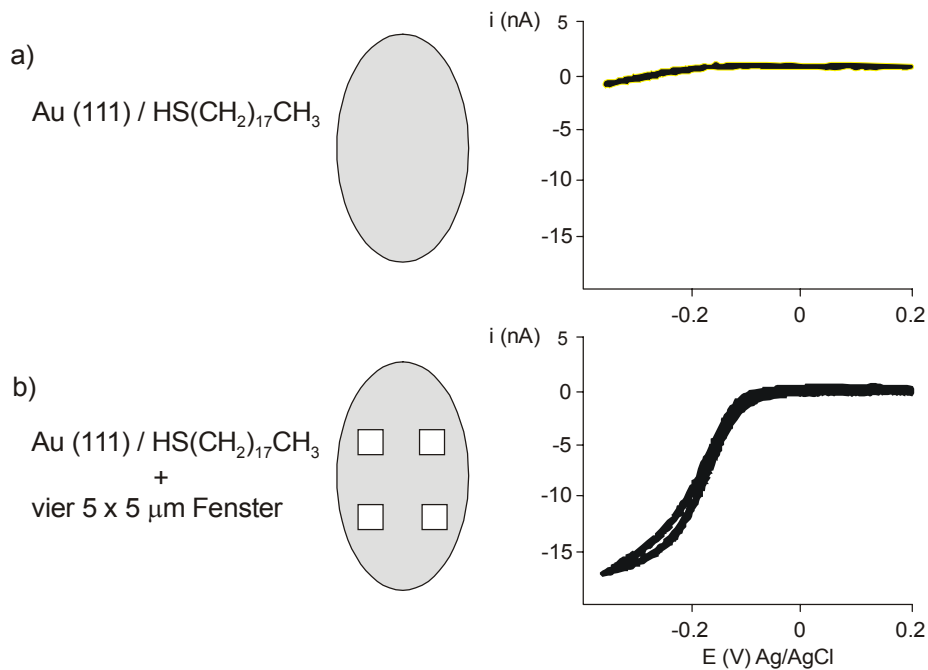


Abb.12: Cyclovoltammogramme für a) Alkanthiol Monoschicht u. b) mit 4 "Fenstern"

Hier wurde eine Goldelektrode mit Alkanthiol bedeckt, wodurch der Stromfluß praktisch blockiert wurde^{74,75} (Abb.12a). Anschließend wurden durch Herauskratzen von Löchern (durch AFM) Punktelektroden hergestellt. Das Cyclovoltammogramm zeigt mit steigendem Potential den erwarteten Anstieg des Stromflusses durch die Erhöhung des Konzentrationsgradienten. Das anschließende Abfallen des Stromflusses trat genauso wie im gerührten Fall nicht auf, da die Diffusionsgrenzsicht konstant blieb (Abb.12b).