

6. Mehrschichtige Langmuir-Blodgett-Filme

Bereits Katherine Blodgett²³⁵ stellte fest, daß bei der Auftragung mehrschichtiger Filme auf einen festen Träger nicht jede Durchquerung des Filmes auf der Wasseroberfläche zu einer weiteren Schicht führen muß. Recht häufig tritt statt dessen der Fall ein, daß ausschließlich das Durchqueren von oben ins Wasser hinein zu einer vollständigen Schicht führt. Je nach Vollständigkeit der Schicht, die beim Herausziehen aus dem Wasser übertragen wird, unterscheidet man:

- Y-Typ: Vollständige Schicht in beiden Richtungen
- XY-Typ: Unvollständige Schicht beim Herausziehen
- X-Typ: Keine Schicht beim Herausziehen

Es ist jedoch nicht so, daß ein Film, dessen Übertragung im X-Typ stattfand, nur Moleküle in einer Orientierung aufweist. Nach oder während der Übertragung kann es zu Umorientierungen kommen, so daß der Film dem einer Y-Übertragung gleicht^{236,237}. Es muß daher im Einzelfall geprüft werden, inwieweit sich der Film während des Übertragungsprozesses verändert hat.

Kuhn und Möbius demonstrierten, daß mit Schichtsystemen Funktionseinheiten gebildet werden können, in denen bei Lichteinstrahlung Energietransfer⁴⁴, Elektronentransfer⁴⁵ oder

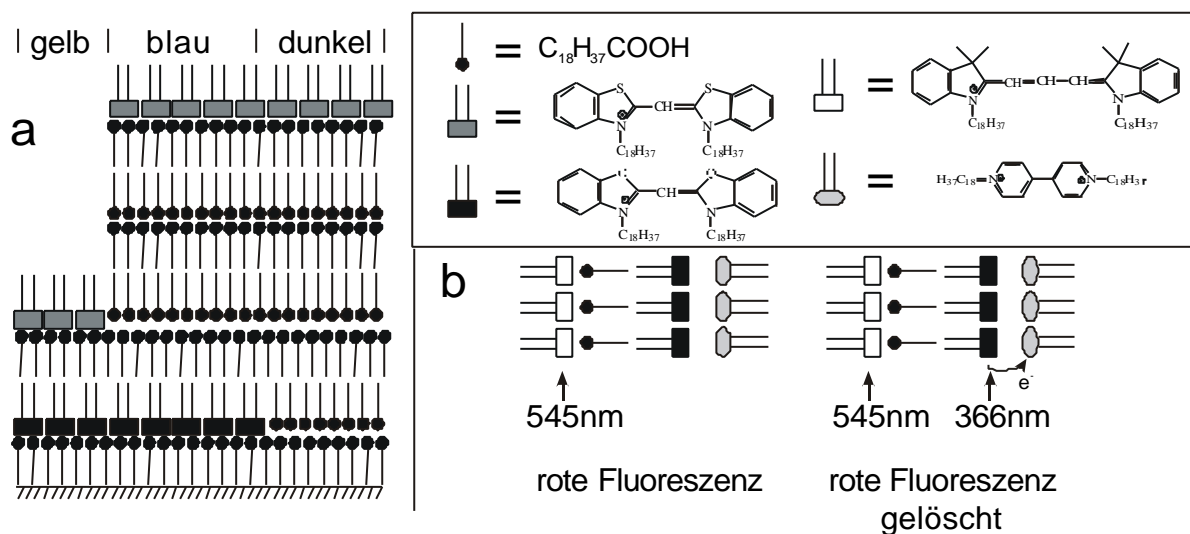


Abb.6-1: Multischichtsysteme aus LB-Filmen (Y-Typ), in denen a) Energietransfer und b) Energie- und Elektronentransfer stattfinden kann. Nach Kuhn und Möbius (a)⁴⁴ und Möbius (b)⁴⁵

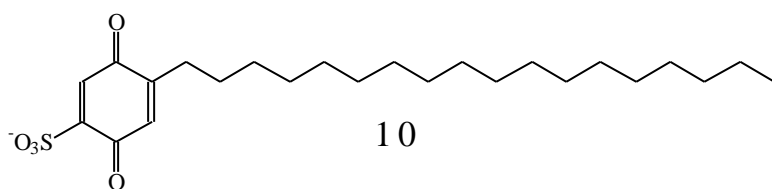
beides⁴⁵ stattfinden kann. Sie verwendeten dazu Cyaninfarbstoffe als Donatoren und Akzeptoren des Energietransfers, sowie Viologene als Akzeptoren des Elektronentransfers. Abbildung 6-1 zeigt schematisch den Aufbau zweier Schichtsysteme dieser Art. Die multischichtigen Filme ließen sich alle entsprechend dem Y-Typ übertragen. In Abbildung 6-1a ist ein System zur Untersuchung des Energietransfers dargestellt. Durch Variation des Abstands zwischen Donator und Akzeptor läßt sich die Abstandsabhängigkeit des entsprechend dem Försterschen Mechanismus¹⁹⁶ ablaufenden Energietransfers bestimmen. In den gezeigten System ergab sich eine 50%ige Ausbeute an induzierter Fluoreszenz in einem Abstand von 73Å.

In Abbildung 6-1b wird die rote Fluoreszenz des bei 545 nm angeregten Moleküls gelöscht, da das angeregte Elektron per Energietransfer die bei gleichzeitiger Anregung bei 366 nm durch Elektronentransfer entstandene Elektronenlücke im zweiten Cyaninfarbstoff schließt. Hier liegt also eine Ladungstrennung vor. Die Reichweite des Elektronentransfers ist deutlich geringer als die des Energietransfers. Beteiligte Gruppen müssen entweder in der gleichen Monoschicht sein oder in benachbarten Schichten, wobei sie direkten Kontakt haben⁴⁵.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche sollen zum Aufbau eines Systems wie in Abbildung 6-1b dienen. Ein Porphyrin soll angeregt werden und dessen Fluoreszenz soll von einem Chinon gelöscht werden. Im Folgenden werden die Komponenten charakterisiert, wobei als Porphyrin das bereits in Kapitel 4.1.2 beschriebene Porphyrin **9** verwendet wurde.

6.1. 2-Octadecyl-chinon-5-sulfonsäure

2-Octadecyl-chinon-5-sulfonsäure **10** wurde von Agfa-Gevaert zur Verfügung gestellt. Naito



*et al.*²³⁸ stellten geometrische Regeln auf, nach denen ein stabiler Langmuir-Film zu erwarten

ist: Die hydrophile Kopfgruppe muß ungefähr gleich breit wie die Alkylkette sein. Demzufolge reicht für ein Chinon eine Alkylkette aus, während für größere Kopfgruppen zwei Alkylketten benötigt werden. Chinone mit zwei Alkylketten dagegen bilden keine stabilen Filme aus²³⁸. Chinon **10** entspricht dieser Voraussage und bildet einen Film aus, dessen Isotherme in Abbildung 6-2 dargestellt ist. Bei einer schnell aufgezeichneten

Isotherme beträgt der Flächenbedarf $0,24 \pm 0,01 \text{ nm}^2$. Bei einer Wartezeit von bis zu 10 Minuten fällt dieser Wert auf $0,17 \pm 0,01 \text{ nm}^2$. Auch nach 30 Minuten wird ein ähnlicher Flächenbedarf gefunden, so daß ein Abtauchen des Films in die Subphase ausgeschlossen werden kann.

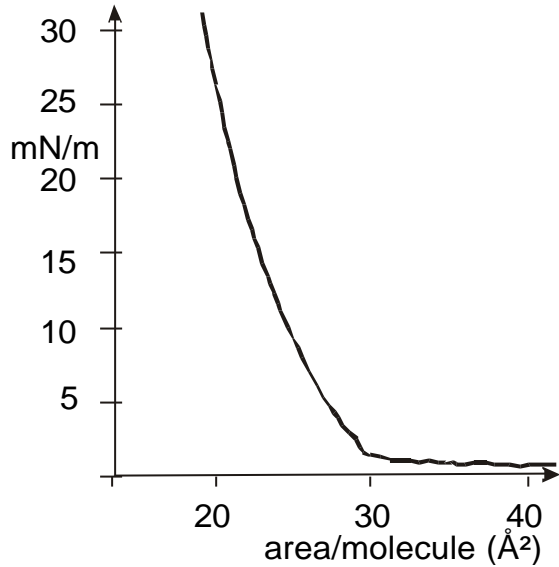


Abb.6-2: Isotherme von 2-Octadecyl-chinon-5-sulfonsäure **10** bei $20,5^\circ\text{C}$

Für ein Chinon, das keine Sulfonsäuregruppe trägt und dessen Alkylkette über eine Carbonylgruppe an den Chinonring gekoppelt ist, wurde ein Flächenbedarf von 21 \AA^2 pro Molekül festgestellt²³⁸. Da sich dieser Wert nicht stark vom Wert für Chinon **10** unterscheidet, kann man davon ausgehen, daß sich nicht die Sulfonsäuregruppe und das Chinon gleichzeitig im Wasser befinden, da ansonsten der Flächenbedarf wesentlich größer sein müßte. Aufgrund der Ladung der deprotonierten Sulfonsäuregruppe wird sich diese im Wasser aufhalten, während der

Chinonring sich darüber befindet.

Gemäß der Isothermen ist ein gleichmäßiger Film zu erwarten, der aus senkrecht zur

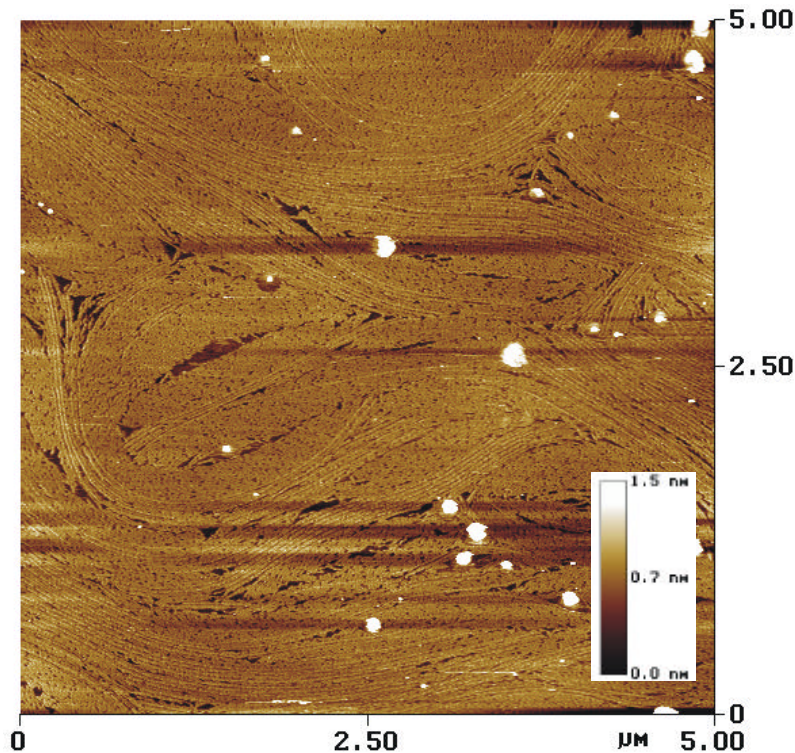


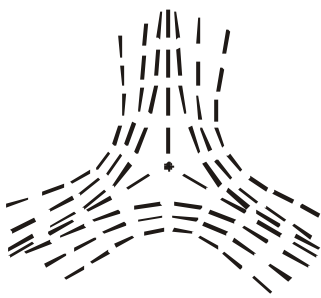
Abb.6-3: Langmuir-Blodgett-Film des Chinons **10** auf Glimmer übertragen bei 25 mN/m .

Oberfläche stehenden Molekülen besteht. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen des auf Glimmer übertragenen Films jedoch zeigen interessante Strukturen (Abb. 6-3). Die Moleküle sind in Fasern angeordnet, die parallel verlaufen.

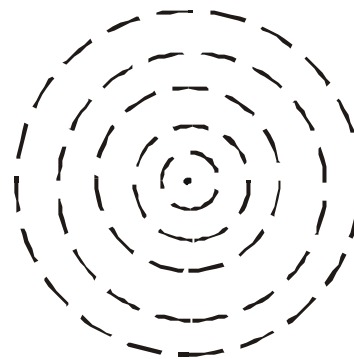
Die dabei auftretenden Fehlstellen sind bekannt für nematische Strukturen bei Flüssigkristallen unter dem Namen Schlieren-Texturen²³⁹. Die stäbchenförmigen Moleküle ordnen sich parallel zur Oberfläche an. An bestimmten Punkten treten Defektstellen auf, die als Disklinationen bezeichnet werden. Mögliche geometrische Anordnungen dieser Fehlstellen lassen sich mathematisch berechnen gemäß der Formel²³⁹:

$$\Phi = s \cdot \Theta_r + \Phi_0$$

Φ sind die Winkelverteilungen der Stäbchen und Θ_r ist ein polarer Winkel. Φ_0 ist ein



$$s = -1/2$$



$$s = +1$$

$$\Phi_0 = \pi/2$$

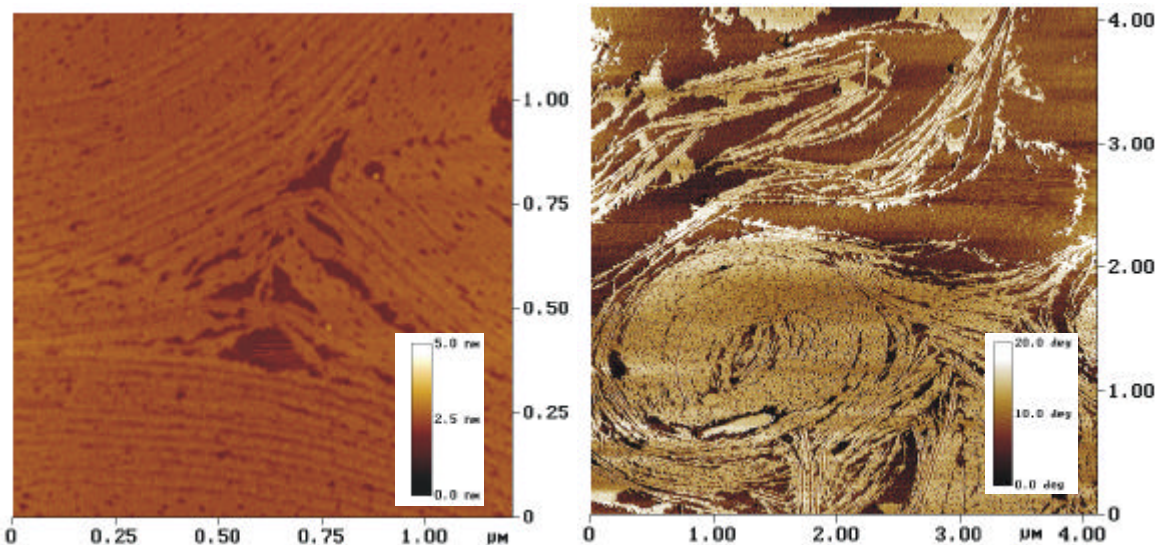


Abb.6-4: Vergleich zwischen mathematisch errechneten Fehlstellenformen in nematischen Strukturen und Strukturen, die im LB-Film des Chinons **10** gefunden wurden.

konstanter Summand und s ein variabler Parameter, die sogenannte Stärke der Disklination. In Abbildung 6-4 werden zwei experimentell gefundene Stellen im Langmuir-Blodgett-Film mit den errechneten Fehlstellen-Formen verglichen.

Die Fasern sind lediglich $6 \pm 1 \text{ \AA}$ hoch, wie das Höhenhistogramm in Abbildung 6-5 verdeutlicht.

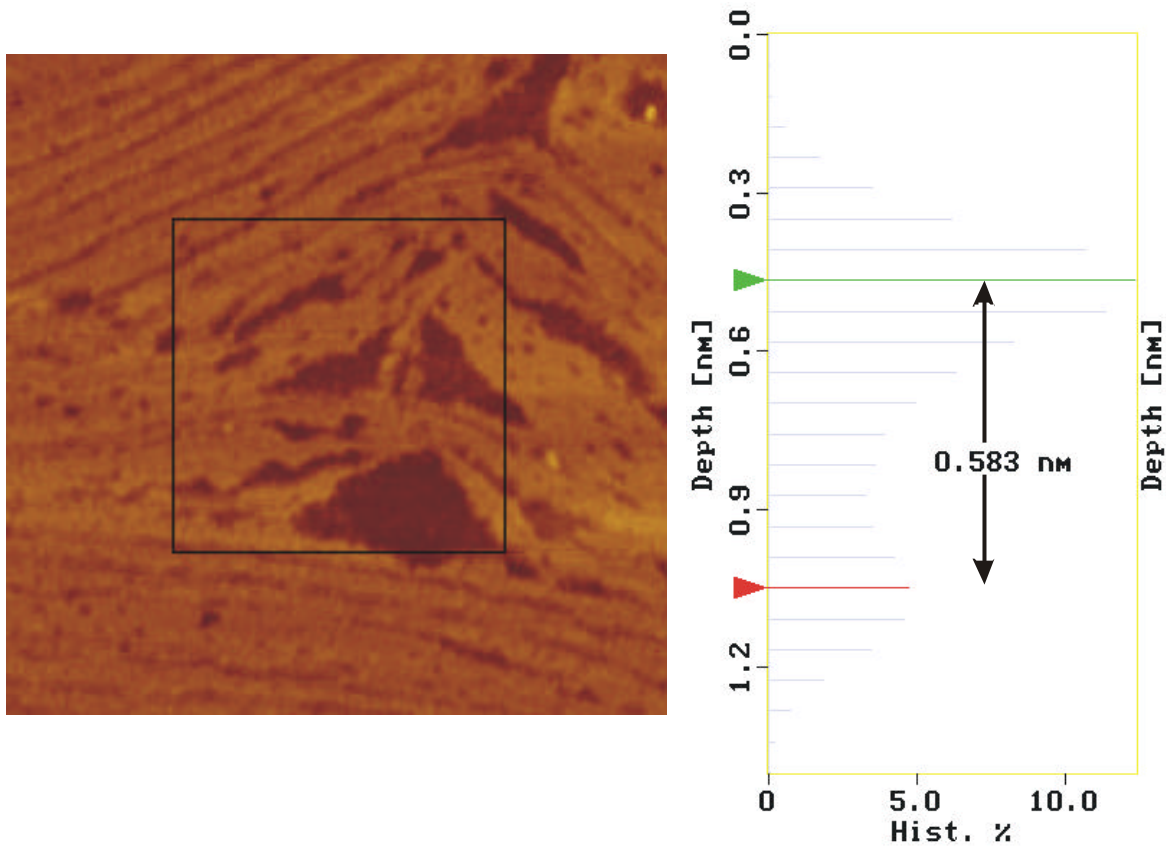


Abb.6-5: Höhenhistogramm des eingerahmten Bereichs. Das untere Maximum entspricht dem Glimmer, das obere der Chinon **10**-Struktur.

Diese Höhe ist viel zu gering für ein senkrecht stehendes Molekül. Die Moleküle müssen daher beim Übertragen auf den Glimmer ihre Anordnung verändert haben. Dies ist jedoch nicht auf Wechselwirkungen mit dem negativ geladenen Glimmer zurückzuführen, da die gleichen Strukturen auch auf Silizium und Gold gefunden werden können (Abbildung 6-6). Die Strukturen sind aufgrund ihrer geringen Höhe auf diesen beiden Substraten schlechter zu erkennen, da die Rauigkeit der Oberfläche größer ist. Aber mittels der Phasenverschiebung sind die Fasern gut zu erkennen. Auf Gold sind deutlich Disklinationen des Typs mit $s = -1/2$ sichtbar. Bei der Rasterung der Probe auf Silizium wurde ein niedrigerer Auflagedruck

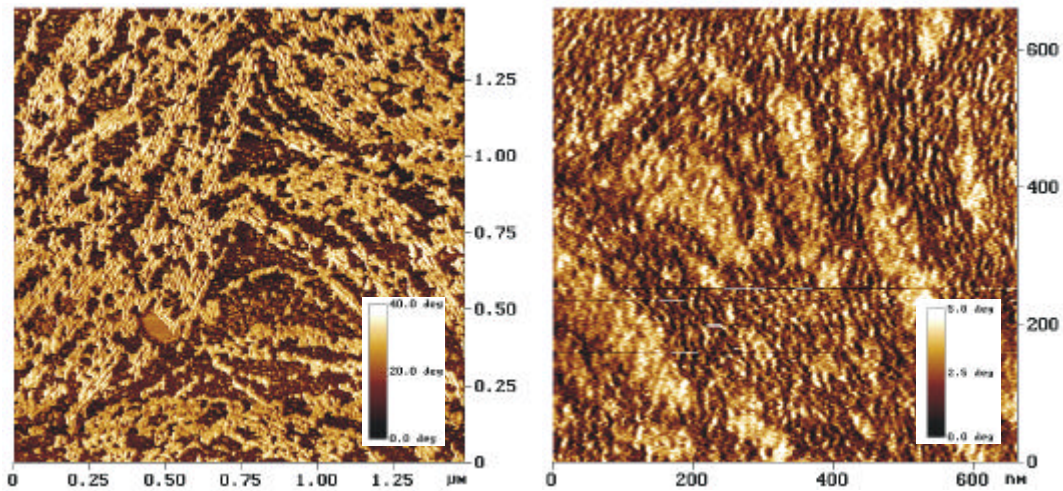


Abb.6-6: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen im Phasen-Modus von Langmuir-Blodgett-Filmen des Chinons **10** auf Gold (links) und Silizium (rechts) zeigen wie auf Glimmer (Abb. 6-4 und 6-5) Disklinationen.

gewählt, so daß der Phasenkontrast gegenüber der Goldmessung invertiert ist. Aber auch in dieser Messung ist eine Disklination des gleichen Typs erkennbar.

Um zu klären, ob die nematischen Strukturen während der Übertragung des Films auf die feste Oberfläche oder bereits auf dem Wassertrog entstehen, wurde versucht, den Film direkt



Abb.6-7: Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristallits des Chinons **10**

auf ein Kupfernetz zur Untersuchung im Elektronenmikroskop zu übertragen. Dies wurde auf zwei verschiedene Weisen vorgenommen: Entweder durch normale Übertragung wie im Falle der Glimmer-, Gold- oder Siliziumproben oder durch vorsichtiges Absenken des Films auf das Kupfernetz. Bei diesen Versuchen konnte keine Strukturierung der Probe festgestellt werden. Lediglich an einer Stelle hatten sich bei der zweiten Probe Kristallite gebildet, die eine Strukturierung zeigten (Abbildung 6-7). Der Abstand der Streifen liegt mit 3,5 nm etwa 0,7 nm über der Moleküllänge, die allerdings das Gegenion nicht berücksichtigt. Es

scheinen also noch Wassermoleküle gebunden zu sein, die die größeren Abstände im Kristall

erklären können. Wie beim N-Octyl-D-gluconamid **4** (Kapitel 4.1.1) findet man eine monomolekulare Anordnung im Kristall.

Da in nematischen Strukturen Stäbchenmoleküle vorliegen müssen, die parallel angeordnet sind, liegt ein Modell nahe, in dem die Chinonmoleküle in Richtung der Faserlängsachse angeordnet sind. Bei höherer Auflösung ist es möglich, eine Feinstruktur der Fasern zu erkennen. Diese ist bei einer Rasterungsgeschwindigkeit von 0,5 Hz erkennbar, wird aber deutlicher bei einer hohen Geschwindigkeit von 12,2 Hz, besonders im Phasenkontrast.

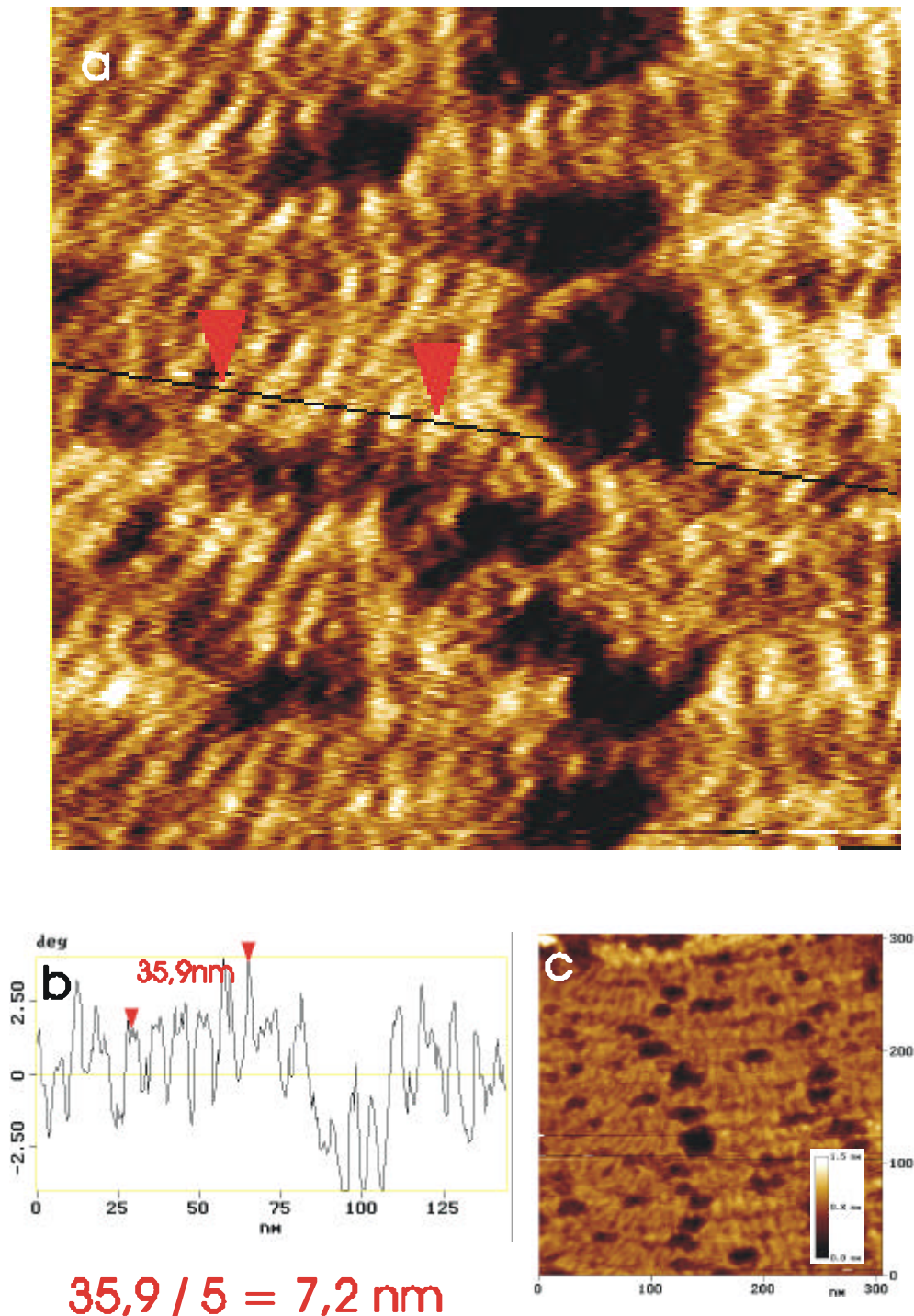


Abb.6-8: Hochaufgelöste Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen eines LB-Films des Chinons **10**; a) Phasenkontrastbild bei Rasterungsgeschwindigkeit 12,2 Hz; b) Phasenprofil entlang der in a) gezogenen Linie; c) Höhenaufnahme bei 0,5 Hz

Der in Abbildung 6-8b durch Mittelung über fünf Wiederholungseinheiten erhaltene Abstand zweier heller Bereiche beträgt $7,2 \pm 0,2$ nm. Im Phasenbild ergeben härtere Bereiche größere Kontraste, so daß man diese den Chinon-Kopfgruppen zuordnen kann. Der Abstand ist doppelt so groß als der aus elektronenmikroskopischen Messungen (Abbildung 6-7) ermittelte Abstand zweier Kristallebenen.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse kann man folgendes Modell vorschlagen (Abbildung 6-9):

1. Die auf dem Wassertrog senkrecht stehenden Moleküle kippen beim Übertragen, so daß auch das Chinon Kontakt zur Oberfläche hat.
2. Die länglichen Amphiphile bilden nematische Strukturen aus, d.h. die Moleküle liegen parallel nebeneinander, bzw. formen die bekannten Fehlstellen.
3. Durch hydrophobe Wechselwirkungen in den Alkylketten und eventuell auch durch hydrophile Wechselwirkungen in den Kopfgruppen (obwohl diese sich aufgrund der negativen Ladung abstoßen) bildet sich eine Feinstruktur innerhalb der Fasern aus.
4. Innerhalb der Feinstruktur kann man die hohen und gleichzeitig härteren Bereiche den Kopfgruppen zuweisen, während die dunkleren den Alkylketten zugeordnet werden können.
5. Aufgrund des Abstands der hellen Bereiche voneinander kann man von einer Doppelschicht ausgehen.

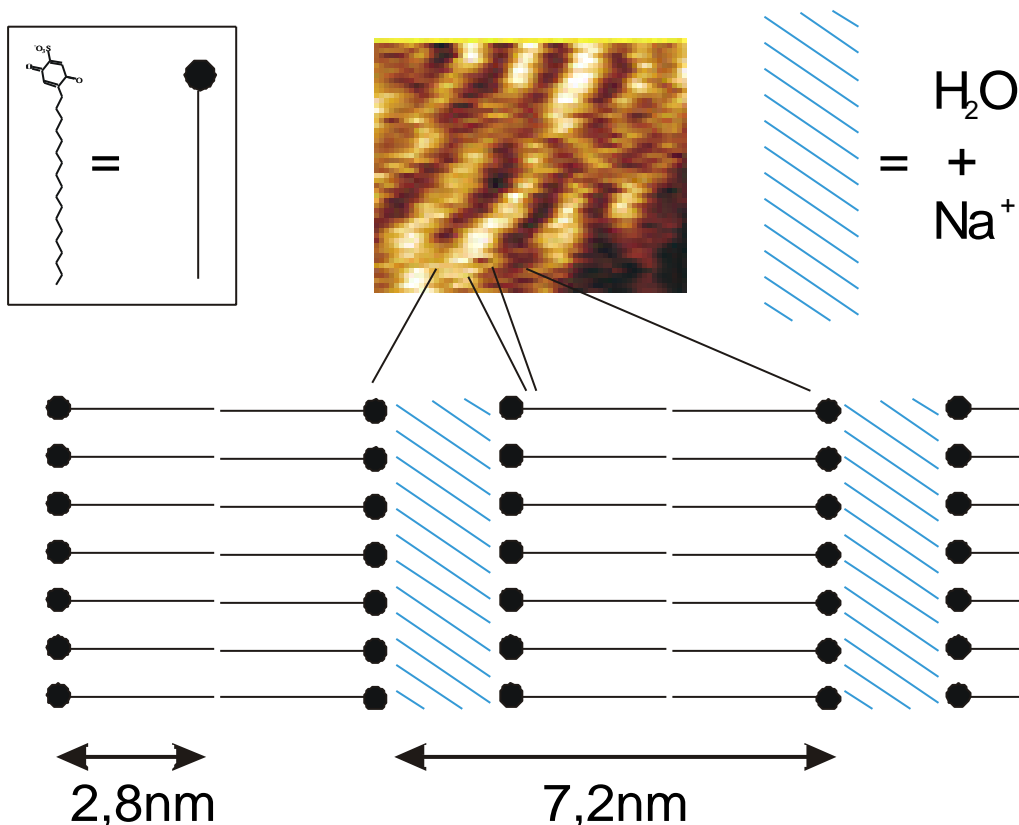


Abb.6-9: Modellvorschlag für die Struktur der von Chinon **10** in LB-Filmen gebildeten Faserstruktur.

Die Fasern haben eine einheitliche Breite von $11,8 \pm 0,4$ nm (Abbildung 6-10, gemittelt über vier Fasern). Diese Breite ist mit molekularen Dimensionen nicht zu erklären und könnte wiederum auf ähnliche Effekte wie bei der Bildung der Streifen im Film des Porphyrins **9** (Abbildung 4-33) bei pH = 2,5 zurückzuführen sein. Die ungünstigen Wechselwirkungen der negativen Ladungen werden kompensiert durch eine geringere Oberflächenspannung und hier zusätzlich durch hydrophobe Wechselwirkungen der Octadecylkette. Beide gegenläufigen Effekte führen dazu, daß bei einer gewissen Breite (hier $11,8 \pm 0,4$ nm) ein Energieminimum erreicht wird.

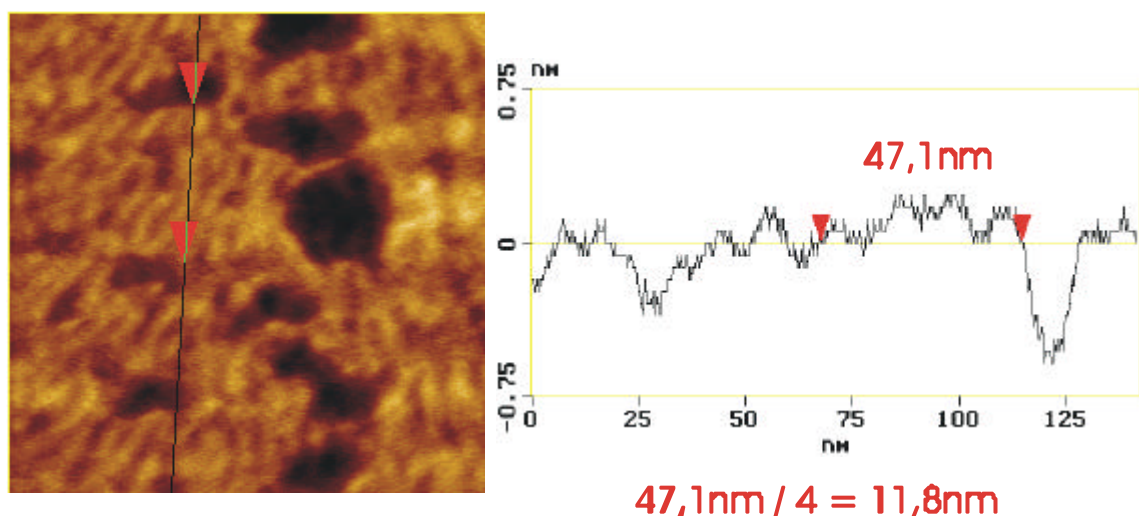


Abb.6-10: Hochaufgelöste rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer LB-Schicht von **10**; rechts: Höhenprofil entlang der Linie im linken Bild. Mittelung über vier Fasern ergibt eine Breite von 11,8 nm

Ein Langmuir-Blodgett-Film, der ein ähnliches Verhalten zeigt, ist unbekannt. Es gibt nicht viele Untersuchungen zu LB-Filmen von Benzochinonen. Außer dem bereits erwähnten Beispiel von Naito *et al.*²³⁸, der aber keine rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen seiner Filme durchgeführt hat, da er aus der Isotherme eine normale Übertragung schloß (was man in diesem Falle auch hätte tun können), wurden Plastochinone untersucht²⁴⁰. Die Isoprenketten führen jedoch hier dazu, daß sich die Moleküle flach auf die Wasseroberfläche legen, wie es auch bei Bixinen beobachtet wurde¹³². Dies hat zur Folge, daß die Filme schon bei geringem Druck kollabieren.

Triphenylenderivate zeigen eine Ausrichtung im LB-Film, die senkrecht zur Wasseroberfläche ist^{241,242}. In einem Fall wurde auch eine rasterkraftmikroskopische Untersuchung des übertragenen Films vorgenommen²⁴¹. Anhand der Fourier-Transformation des molekular aufgelösten Bildes konnte nachgewiesen werden, daß die Struktur, die auf der Wasseroberfläche vorherrschte ohne große Änderungen auf den Träger übertragen werden

konnte. Da in diesem Fall jedoch die Wechselwirkungen zwischen den größeren aromatischen Systemen stärker sind, könnte dies der Grund dafür sein, daß die Moleküle in der aufrechten Position bleiben.

Chinone können von Dithionit reduziert werden, wobei Anionenradikale entstehen. Wenn die

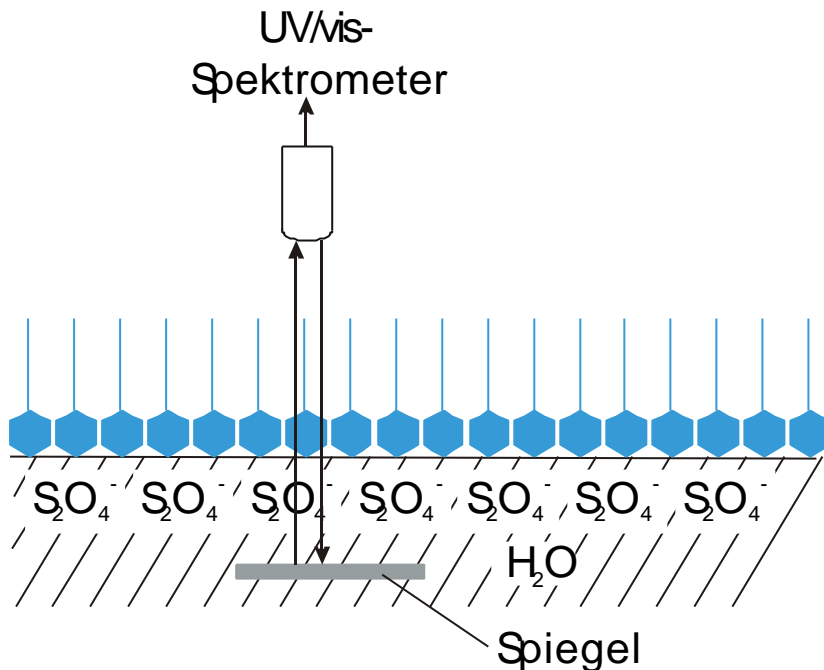


Abb.6-11: Versuchsanordnung zur Aufzeichnung von UV/vis-Spektren auf dem Langmuir-Trog. Die Moleküle des Chinons **10** sind schematisch in blau dargestellt.

Radikale sich auch auf dem Langmuir-Trog bilden und anschließend als Faser übertragen lassen, könnte man eine leitfähige, gerichtete Struktur erhalten.

Zur Überprüfung der Radikalbildung kann man deren Absorptionsspektrum vermessen. Dazu wird ein Lichtleiter über der Wasseroberfläche angebracht, dessen Lichtstrahl von einem Spiegel

unterhalb der Wasseroberfläche reflektiert und vom Lichtleiter detektiert wird (Abbildung 6-11).

In Abbildung 6-12 ist das auf diese Weise nach verschiedenen langer Wartezeit erhaltene UV/vis-Spektrum abgebildet. Der Vergleich mit dem Spektrum eines Films mit reinem Wasser als Subphase, der keine Banden aufweist, zeigt, daß sich infolge der Reaktion mit dem Dithionit der Subphase eine absorbierende Spezies gebildet hat. Dabei handelt es sich um Anionenradikale des Chinons. Interessanterweise hängt die Bandenlage vom Lösungsmittelgemisch ab, das zum Ausbreiten des Chinons auf der Wasseroberfläche verwendet wurde. Ist das Gemisch DMSO-haltig, so findet man Banden bei 400 nm, 480 nm und 655 nm. Enthält das Lösungsmittel Pyridin erhält man anstelle der Bande bei 400 nm eine Bande bei 450 nm. Der Grund für diese unterschiedlichen Spektren könnte in der Beteiligung des Lösungsmittels an der radikalischen Reaktion liegen. Das Lösungsmittel ist zwar sicherlich nicht mehr im Film vorhanden, könnte aber in beiden Fällen aus der Subphase heraus an der Reaktion beteiligt sein. Der Vergleich der Spektren nach unterschiedlich langer

Wartezeit zeigt, daß sich die Absorptionen nur geringfügig ändern, während sich der Hintergrund verstärkt hat. Dies dürfte auf Reaktionsprodukte zurückzuführen sein, die eine Trübung bewirken.

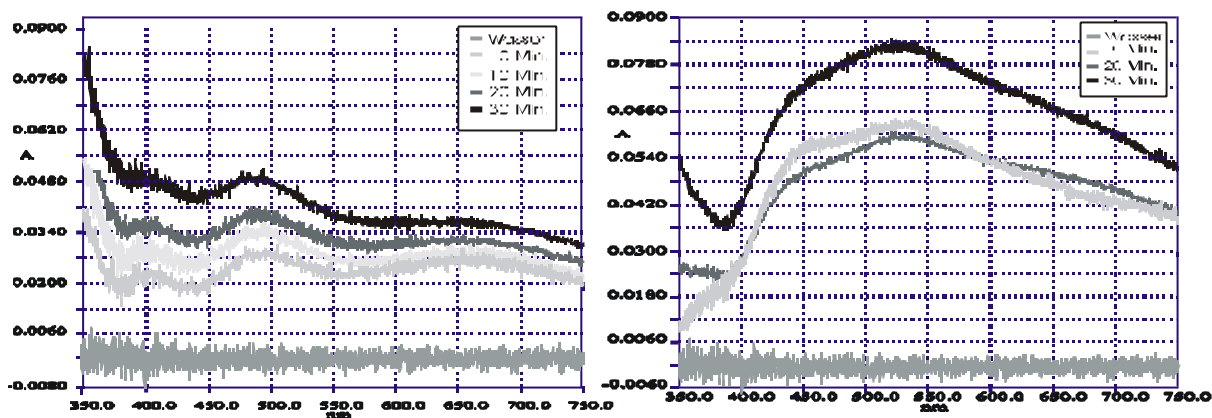
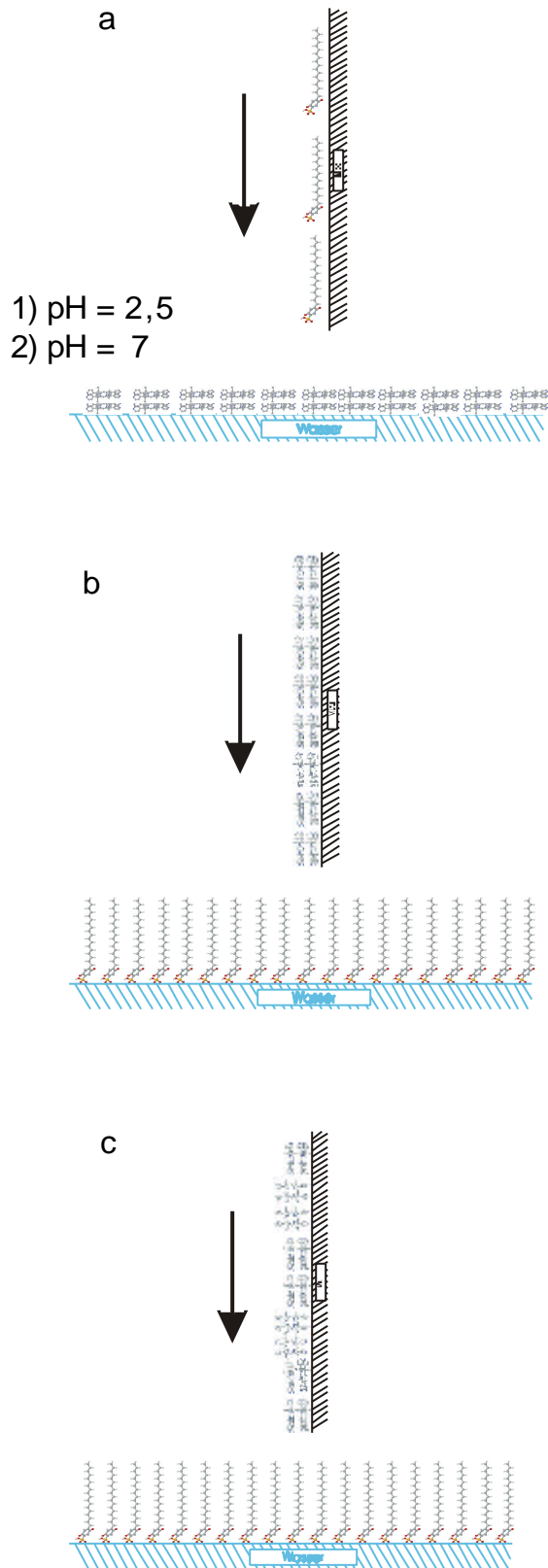


Abb.6-12: UV/vis-Spektren eines LB-Films des Chinons **10** auf einer Natriumdithionit-haltigen Subphase (im Vergleich zu einer reinen Wassersubphase). Links: Ein aus einer DMSO-haltigen Lösung aufgetragener Film; rechts: ein aus einer Pyridin-haltigen Subphase aufgetragener Film

6.2. Schichtstruktur aus einer β -Tetraethyl- β -tetrapyridyl-porphyrin Monoschicht und einer Monoschicht aus 2-Octadecyl-chinon-5-sulfonsäure

Die Schichtung der LB-Filme erfolgt durch Auftragung der ersten Schicht beim Herausziehen des Glimmerplättchens durch den Langmuir-Film, Auswechslung des Films auf dem Trog und erneutes Eintauchen des Plättchens durch den neuen Film. Um zu gewährleisten, daß der Film möglichst vollständig übertragen wird und die am Elektronentransfer beteiligten Gruppen direkt aufeinander liegen, müssen verschiedene Überlegungen angestellt werden.

1. Eine Porphyrinschicht, die bei pH = 2,5 übertragen wurde, ist im Wasser nicht stabil, was man bereits optisch an der fehlenden Gelbfärbung des Films erkennen kann. Im Rasterkraftmikroskop ist weitgehend nur flacher Glimmer erkennbar, die charakteristische Streifung des Porphyrinfilmes ist nicht mehr vorhanden. Es ist daher nicht möglich diesen Film durch Eintauchen des Plättchens zu übertragen.



2. Wenn man den Porphyrinfilm zuerst überträgt und den Chinonfilm während des Eintauchens darüber lagert, muß man zwar durch die hydrophoben Alkylketten des Chinons **10** hindurch eintauchen, wenn aber wie im reinen Chinonfilm die Moleküle sich flach auf die Oberfläche legen, müßten die wechselwirkenden Gruppen dennoch direkt übereinanderliegen. Alternative hierzu wäre einen Porphyrinfilm bei pH = 7 über einen Chinonfilm zu legen, wobei aber keine senkrecht stehenden Porphyrine mehr untersucht werden können.

3. Um zu verhindern, daß sich eine zweite Schicht des beim Eintauchen übertragenen Films abgelagert, muß der Film vorsichtig abgesaugt werden, bevor man das Glimmerplättchen aus dem Wasser herausziehen kann.

Abbildung 6-13 illustriert die genannten Möglichkeiten.

Abb.6-13: Möglichkeiten zur Schichtung von Langmuir-Blodgett-Schichten des Porphyrins **9** und des Chinons **10**.

a) 1. Schicht: Chinon von unten nach oben aus dem Wasser heraus; 2. Schicht: Porphyrin von oben nach unten ins Wasser hinein; die Subphase kann dabei auf pH = 7 oder 2,5 eingestellt sein. Im letzteren Fall wurde jedoch festgestellt, daß sich das Porphyrin vom Träger ablöst.

b) 1. Schicht: Porphyrin von unten nach oben aus dem Wasser (pH = 7) heraus, 2. Schicht: Chinon von oben nach unten ins Wasser hinein.

c) 1. Schicht: Porphyrin von unten nach oben aus dem Wasser (pH = 2,5) heraus, 2. Schicht: Chinon von oben nach unten ins Wasser hinein.

Aufgrund dieser Überlegungen erscheint es am erfolgversprechendsten zunächst das Porphyrin und dann das Chinon zu übertragen (Abb. 6-13 b und c). Schon anhand der Färbung der Plättchen ist aber erkennbar, daß sich der bei pH = 7 übertragene Porphyrinfilm

bei der Übertragung des Chinonfilms wieder ablöst. Im Rasterkraftmikroskop wurden keine Strukturen gefunden, die über den reinen Glimmer hinausgehen.

6.2.1. Charakterisierung im Rasterkraftmikroskop

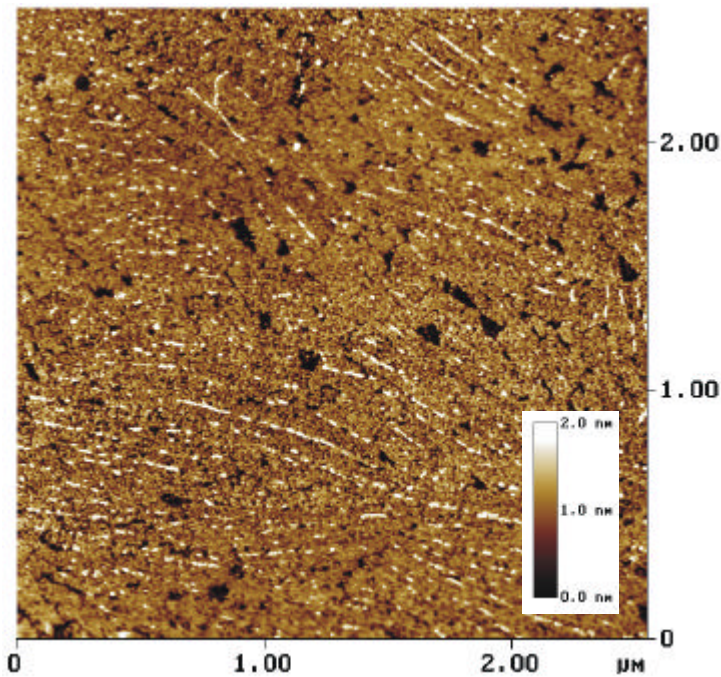


Abb. 6-14: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines gestapelten LB-Films gemäß Abb.6-16c: Ein Film aus Porphyrin **9** (pH = 2,5) wurde mit einem Film aus Chinon **10** überschichtet.

Ein bei pH = 2,5 übertragener Porphyrinfilm haftet aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen besser auf der negativen Glimmeroberfläche. Abbildung 6-14 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der übereinander geschichteten Filme des Porphyrins **9** (pH = 2,5) und des Chinons **10**. Man kann deutlich die charakteristische Streifung des Porphyrinfilms erkennen.

Etwa 20% der Oberfläche sind allerdings nicht mehr mit Film bedeckt. An diesen Stellen kann

man ermitteln, ob der Chinonfilm sich über den Porphyrinfilm gelegt hat. Das Höhenhistogramm in Abbildung 6-15a sowie das Höhenprofil (Abb. 6-15b) entlang der Linie in Abbildung 6-15c zeigen, daß die Höhe an Stellen, an denen im Porphyrinfilm flachliegende Dimere auftreten, von 0,7 nm auf $1,4 \pm 0,1$ nm angewachsen ist. Das bedeutet, daß sich ein Chinonfilm einer Dicke von 0,7 nm über den Porphyrinfilm gelegt hat, während an Stellen, wo kein Porphyrin auf dem Glimmer liegt auch kein Chinonfilm vorhanden ist. Die Dicke des Chinonfilms entspricht dem für den Monofilm auf Glimmer gefundenen Wert und kann nur von einem flach liegenden Film herrühren. Faserstrukturen konnten aber für die geschichteten Filme nicht nachgewiesen werden. Im Höhenprofil in Abbildung 6-15b ist weiterhin zu erkennen, daß sich das Chinon auch auf den senkrecht stehenden Porphyrinstreifen befindet. Diese erreichen nun eine Höhe von 2,3 nm anstelle von ursprünglich 1,7 nm. Diese Bereiche machen jedoch einen zu kleinen Anteil der Gesamtfläche aus, so daß im Höhenhistogramm

(Abb. 6-15a) rechts vom Maximum des flachliegenden Films nur ein schwacher Ausläufer und kein eindeutiges Maximum zu sehen ist.

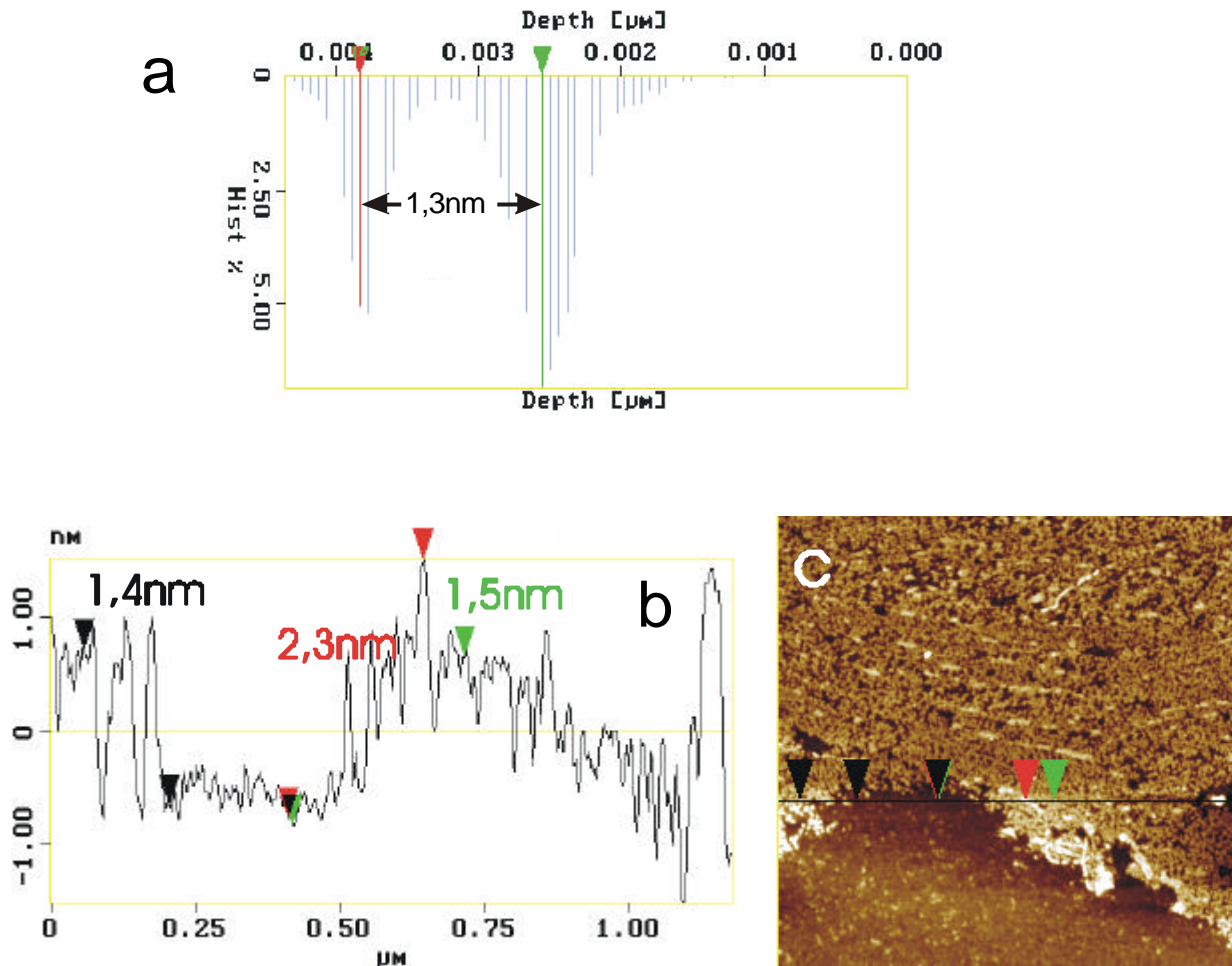


Abb.6-15: Analyse einer rasterkraftmikroskopischen Aufnahme eines Films aus Porphyrin **9** ($\text{pH} = 2,5$), der mit einem Film aus Chinon **10** überschichtet wurde: a) Höhenhistogramm der gesamten Rasterung in c), man erkennt neben dem zur Glimmeroberfläche gehörigen Maximum (links) ein Maximum für den geschichteten Film. Die Höhendifferenz beträgt 1,3 nm; b) Höhenprofil entlang der Linie in c), neben dem flach liegenden Porphyrinfilm, der mit Chinon überschichtet ist (1,4 und 1,5 nm), sind auch Stellen senkrecht stehender Porphyrine, mit Chinon überschichtet, zu sehen (2,3 nm).

Abbildung 6-16 zeigt ein Modell des geschichteten Films, entsprechend den Ergebnissen der rasterkraftmikroskopischen Analyse (Abb. 6-15).

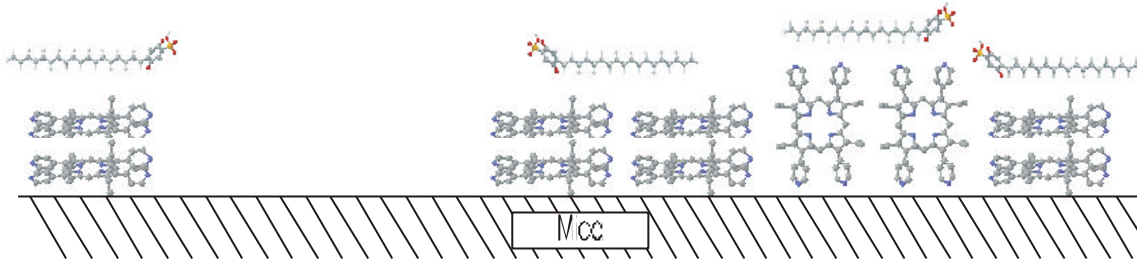


Abb. 6-16: Modell eines Films aus Porphyrin **9** ($\text{pH} = 2,5$), der mit einem Film aus Chinon **10** überschichtet wurde.

6.2.2. Fluoreszenzuntersuchungen

Um den Einfluß des Hintergrundes zu minimieren, der infolge unterschiedlich dicker Glimmerplättchen auftritt, wurde der geschichtete Langmuir-Blodgett-Film wie folgt hergestellt: Zunächst wurde der Porphyrin-Film nicht vollständig aus dem Wasser herausgezogen, so daß auf beiden Seiten des Films noch freier Glimmer ist. Anschließend wurde der Porphyrinfilm durch vorsichtiges Absaugen entfernt, und das Plättchen vollständig

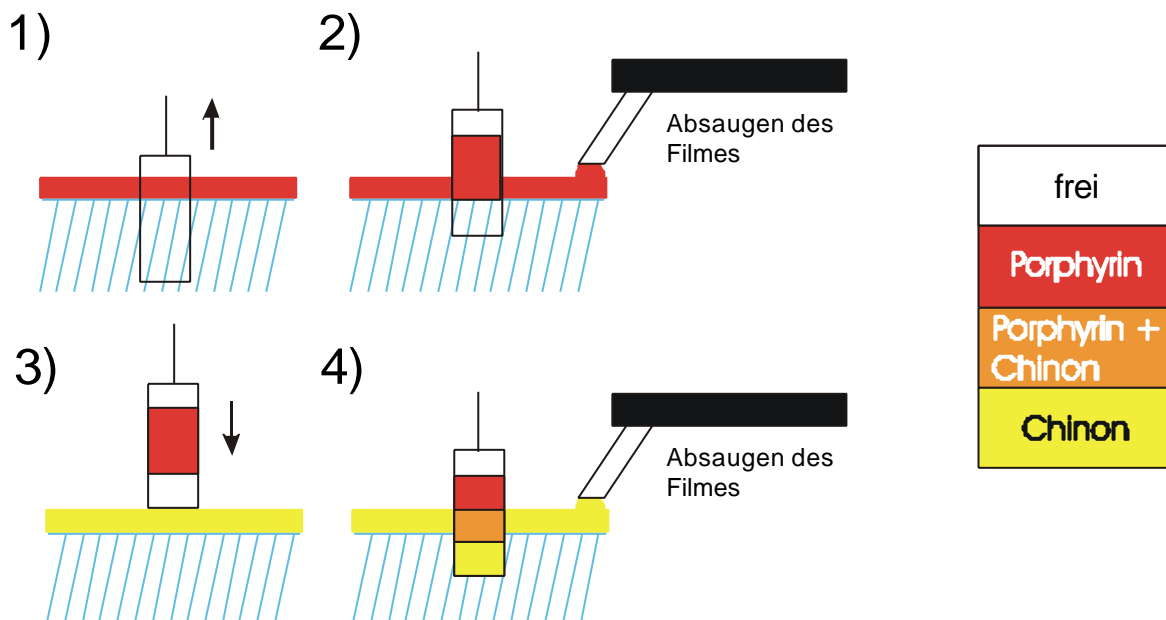


Abb. 6-17: Herstellung eines Schichtsystems zur Messung des Fluoreszenzspektrums: 1) Schicht aus Porphyrin **9** wird aufgebracht, wobei unten und oben ein Streifen nicht bedeckt wird; 2) Der Porphyrinfilm wird vorsichtig abgesaugt; 3) Das Plättchen wird in einen Film aus Chinon **10** eingetaucht bis die Hälfte des Porphyrinfilms bedeckt ist; 4) Der Chinonfilm wird vorsichtig abgesaugt. Rechts: Als Ergebnis dieser Methode erhält man ein Glimmerplättchen mit vier unterschiedlichen Bereichen.

aus dem Wasser gezogen. Der Chinonfilm wurde auf den Trog aufgetragen. Schließlich wurde das Plättchen zur Hälfte mit diesem Film bedeckt, so daß noch reiner Porphyrinfilm übrigblieb. Das Verfahren und eine schematische Darstellung des so hergestellten Schichtsystems sind in Abbildung 6-17 dargestellt.

Der Vorteil dieses Aufbaus ist, daß man auf dem freien Stück Glimmer den Hintergrund der Messung spezifisch für das verwendete Glimmerplättchen nehmen kann, der für alle anschließenden Messungen gültig ist. Bei Verwendung unterschiedlicher Glimmerplättchen für Messung und Hintergrund ist es unmöglich, gleich dicke Plättchen zu verwenden. Während der Messung muß nur von einem Bereich in den nächsten geschwenkt werden, so daß Fehlerquellen beim Austausch der Proben vermieden werden können. Trotz all dieser Maßnahmen ist die Fluoreszenzintensität ortsabhängig, speziell da die Anzahl der senkrecht stehenden Porphyrine nicht immer gleich ist. Des weiteren müssen die Randzonen, an denen zwei der vier Bereiche aneinanderstoßen, vermieden werden, da es hier zu unkontrollierbaren mehrschichtigen Filmen kommt, insbesondere wenn der aufgezugene Film abgesaugt wurde. Bereits in Kapitel 4 wurde beschrieben, daß die Fluoreszenzspektren flach liegender Porphyrine **9** (Abbildung 5-31) und aufrecht stehender Porphyrine **9** (Abbildung 5-34) sich unterscheiden. Die Fluoreszenz der letzteren Spezies ist um 15-20 nm rotverschoben, was auf excitonische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Im Langmuir-Blodgett-Film bei pH = 2,5 sind beide Spezies vorhanden, was zu einer Überlagerung beider Fluoreszenzbanden im Spektrum führt (Abbildung 4-34).

Die Überlagerung des Films aus Chinon **10** sollte fluoreszenzlöschend wirken, da das angeregte Elektron sich nun auf das Chinon übertragen läßt. Dazu müssen die beteiligten Elektronenakzeptor- und -donatorschichten räumlich sehr nahe sein, um den Elektronentransfer zu ermöglichen. Aus den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen im vorangehenden Kapitel ging hervor, daß das Chinon **10** flach über dem Porphyrinfilm liegt, so daß der Elektronenakzeptor nahe genug am Porphyrin ist. Fraglich dagegen ist, ob das Porphyrin sowohl flach liegend als auch senkrecht stehend ausreichend mit dem Chinon in Wechselwirkung treten kann, um einen Elektronentransfer zu ermöglichen.

Abbildung 6-18 zeigt das Fluoreszenzspektrum der übereinander geschichteten Filme. Die Fluoreszenz wird nicht vollständig gelöscht, sondern nur teilweise. Das Maximum bei 660 nm ist nach wie vor vorhanden, während das Maximum bei 645 nm nicht mehr erkennbar ist. Das Chinon ist also in der Lage, die Fluoreszenz des liegenden Porphyrins zu löschen, während diejenige des senkrecht stehenden erhalten bleibt. Grund hierfür kann nur die mangelnde

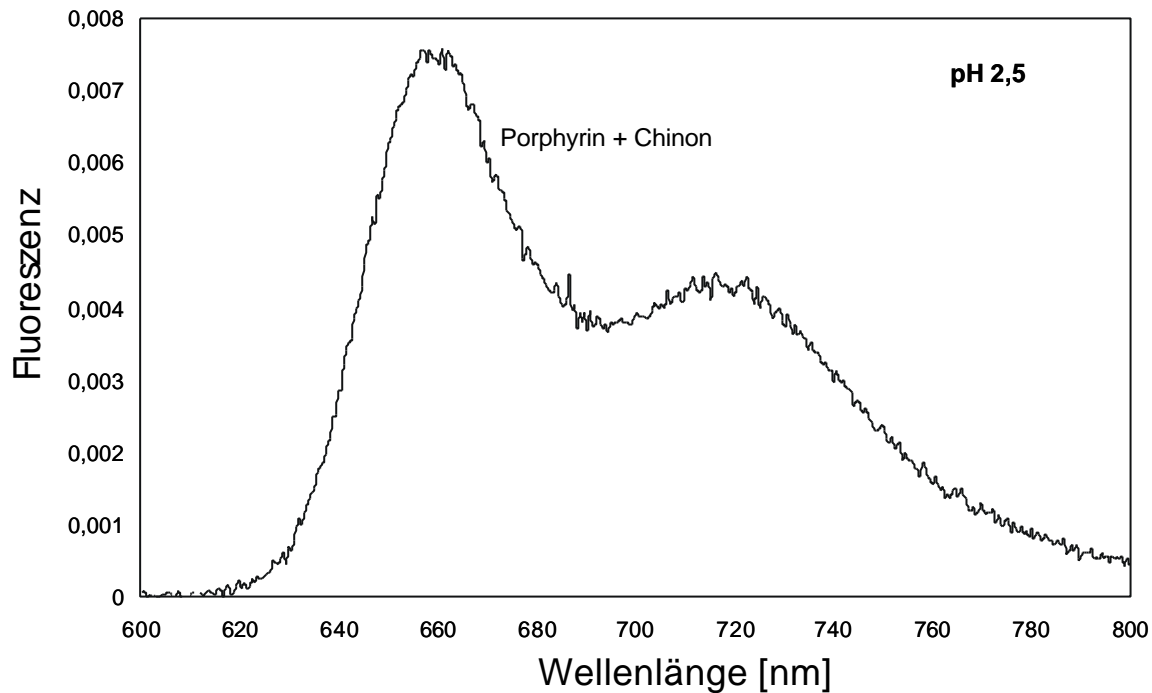


Abb. 6-18: Fluoreszenzspektrum eines Films aus Porphyrin **9** (pH = 2,5), der mit einem Film aus Chinon **10** überschichtet wurde (Anregungswellenlänge: 488 nm). Im Unterschied zum reinen Porphyrinspektrum bei pH = 2,5 fehlt das Maximum bei 645 nm.

Überlappung zwischen Elektronendonator und -akzeptor sein. Während im Falle des liegenden Porphyrins das Chinon direkt auf dem π -Bindungssystem des Porphyrins liegt, erfolgt der Kontakt im Falle des stehenden Porphyrins über die Pyridinsubstituenten. Da keine direkte Wechselwirkung zwischen π -Bindungssystem und Elektronenakzeptor möglich ist, kann die Fluoreszenz in diesem Fall nicht gelöscht werden. Die beiden Anordnungen sind in Abbildung 6-19 illustriert.

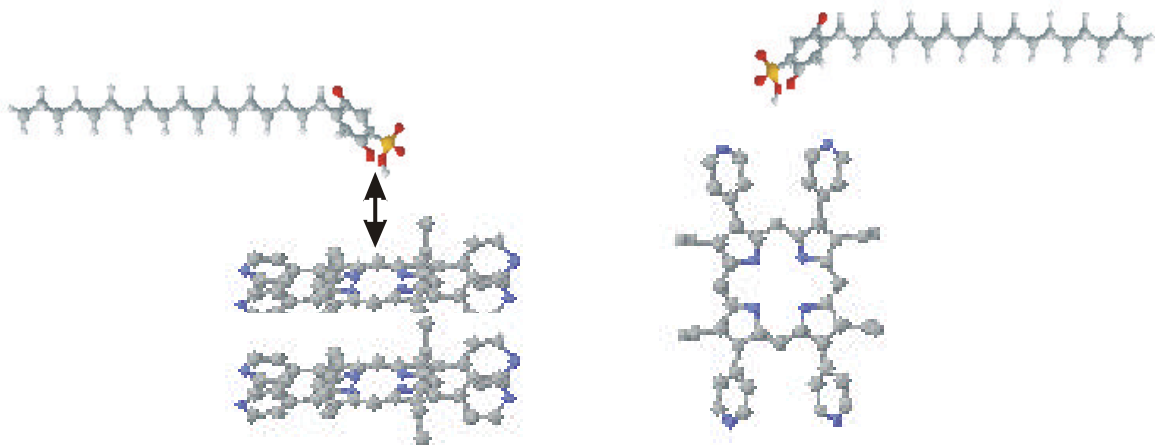


Abb.6-19: Schematische molekulare Anordnung in einem Film aus Porphyrin **9** (pH = 2,5), der mit einem Film aus Chinon **10** überschichtet wurde. Im Fall des liegenden Porphyrins (links) kann das Chinon mit dem π -Bindungssystem des Porphyrins wechselwirken und die Fluoreszenz löschen. Im Fall des stehenden Porphyrins ist diese Wechselwirkung nicht möglich, da das Chinon nur mit den Pyridinsubstituenten in Berührung steht.